

УДК 538.975(043.5)

КП

№ держреєстрації 0118U002221

Інв. №

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет (СумДУ)

40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2; тел. (0542) 39-23-72, факс (0542) 33-40-58

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

д-р фіз.-мат. наук, професор

_____ А.М. Черноус

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО – ДОСЛІДНУ РОБОТУ

Оптимізація структури і фазового складу сполук Sn_xS_y та $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ для плівкових сонячних елементів третього покоління

**АНАЛІЗ СТРУКТУРНИХ, ОПТИЧНИХ ТА ЕЛЕКТРИЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК, НАНЕСЕНИХ В РІЗНИХ УМОВАХ.
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ УМОВ РОСТУ НА СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА
ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ШАРІВ. ВИЗНАЧЕННЯ
ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ РОСТУ ПЛІВОК SnS_2 , SnS , $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. АНАЛІЗ
СПЕКТРІВ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ І ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ОТРИМАНИХ ШАРІВ З МЕТОЮ ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ЦЕНТРІВ
РЕКОМБІНАЦІЇ ВІЛЬНИХ НОСІЇВ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ
(остаточний)**

Начальник НДЧ,
канд.фіз.-мат. наук, с.н.с

Д.І. Курбатов

Керівник НДР,
д-р фіз.-мат. наук, професор

А.С. Опанасюк

2018

Рукопис закінчено 14 грудня 2018 року
Результати роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол № 6 від
17.12.2018 р.

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР д-р фіз.-мат. наук, професор	(14.12.2018)	А.С. Опанасюк вступ, розділи 1.5, 2.4, 2.5, висновки
Старш. наук. співроб. канд. фіз.-мат. наук	(14.12.2018)	Д.І. Курбатов розділи 2.1, 2.2
Старш. наук. співроб. канд. фіз.-мат. наук	(14.12.2018)	М.М. Колесник розділи 2.3, 3
Асистент канд. фіз.-мат. наук	(14.12.2018)	О.А. Доброжан розділи 1.3, 1.4, 4.1
Старш. наук. співроб.	(14.12.2018)	О.В. Д'яченко розділи 1.6, 4.2
Аспірант	(14.12.2018)	А.А. Возний розділи 1.1, 1.2, 1.3, 3
Молодший. наук. співроб.	(14.12.2018)	І.Ю. Литвиненко загальне оформлення, посилання

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 77 стор., 25 рис., 9 табл., 166 джерел.

ПЛІВКИ, SnS_2 , SnS , ZnO , MgO , ТЕРМІЧНЕ ВИПАРОВУВАННЯ, СПРЕЙ-ПРОЛІЗ, МОРФОЛОГІЯ, СТРУКТУРА, СУБСТРУКТУРА, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД

Об'єкт досліджень: процеси фазоутворення у плівках SnS , SnS_2 , ZnO , MgO , отриманих при різних фізико-технологічних умовах.

Предмет досліджень: структурні, субструктурні, оптичні властивості плівок SnS , SnS_2 , ZnO , MgO , вплив на них умов нанесення.

Мета роботи: Вдосконалення обладнання для осадження плівок SnS , SnS_2 методом квазізамкненого об'єму (КЗО) та MgO , ZnO , $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ методом спреї-піролізу. Отримання вказаних плівок за різних фізико-технологічних умов. Аналіз структурних та електричних властивостей плівок, нанесених в різних умовах. Дослідження впливу умов росту на структурні, оптичні та електричні властивості тонких шарів. Визначення оптимальних умов росту плівок SnS_2 , SnS , $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Одержання високотекстурованих однофазних конденсатів з низьким рівнем мікродеформацій, малою концентрацією дефектів пакування та дислокацій в об'ємі зерен, придатних для приладового використання.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	7
1 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК Sn_xS_y ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ	9
1.1 Фізичні властивості та застосування плівок Sn_xS_y	9
1.2 Методи одержання плівок Sn_xS_y	10
1.2.1 Метод співвипарування для нанесення плівок Sn_xS_y	10
1.2.2 Метод термічного вакуумного випаровування у КЗО для нанесення плівок SnS_2	11
1.3 Основні фізичні властивості сполуки ZnO та області її застосування	11
1.4 Методи одержання конденсатів ZnO	14
1.5 Структурні, субструктурні властивості та стехіометрія плівок ZnO	16
1.6 Основні фізичні властивості сполуки MgO та області її застосування	18
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	20
2.1 Одержання плівок Sn_xS_y методом вакуумного випаровування у квазізамкненому об'ємі	20
2.2 Експериментальне обладнання і методика нанесення плівок ZnO , MgO	21
2.3 Методика дослідження морфології поверхні та хімічного складу зразків ...	23
2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень	24
2.5 Методика вимірювання ВАХ, σ - T залежностей та визначення параметрів глибоких пасток у плівках SnS_2	27
3 ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ПІДКЛАДКИ НА СТРУКТУРНІ І СУБСТРУКТУРНОГО ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК SnS_2	30
3.1 Морфологія, структурні і субструктурні особливості плівок SnS_2	30
3.1.1 Плівки одержані з вихідної шихти SnS_2	30
3.1.2 Плівки одержані з вихідної шихти SnS	34
3.2 Структурні і субструктурні особливості плівок SnS_2	36
3.3 Результати вимірювання ВАХ, σ - T залежностей та визначення параметрів глибоких пасток у плівках SnS_2	41

4 ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ПІДКЛАДКИ НА СТРУКТУРНІ І СУБСТРУКТУРНОГО ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК ZnO, MgO	48
4.1 Морфологія, структурні і субструктурні особливості плівок ZnO	48
4.2 Морфологія, структурні і субструктурного особливості плівок MgO	53
ВИСНОВКИ.....	59
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	61

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КЗО – квазізамкнений об'єм

ЗЗ – заборонена зона

СЕ – сонячний елемент

ОКР – області когерентного розсіювання

ВСТУП

Бінарна система Sn_xS_y викликає значний науковий інтерес, оскільки може служити перспективним кандидатом для створення цілого ряду оптоелектронних пристроїв, таких як фотоприймачі, сонячні елементи (СЕ), тонкоплівкові транзистори тощо [1-3]. Зокрема ширина забороненої зони (ЗЗ) сполуки SnS ($E_g = 1,3$ еВ) близька до оптимальної для ефективного перетворення сонячної енергії (оптимум Шоклі-Квайсера), одночасно напівпровідниковий матеріал не містить рідкісних (In, Ga) і екологічно небезпечних (Cd) елементів, що входять до складу традиційних поглинаючих шарів СЕ – CdTe , CuInSe_2 (CIS), Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS).

Оптична ширина ЗЗ дисульфиду олова (SnS_2) змінюється в діапазоні $E_g = (2,12-2,44)$ еВ в залежності від методу отримання матеріалу [4-8]. Матеріал має *n*-тип провідності, великий коефіцієнт поглинання світла $\alpha > 10^4$ см^{-1} [7] і досить високу рухливість носіїв заряду $\mu_n = 18,3-230$ $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [9-10]. Ці характеристики роблять його перспективним для використання в сенсорній техніці і тонкоплівкових сонячних технологіях. Завдяки своїм властивостям SnS_2 може розглядатися як альтернативний матеріал для заміни традиційного віконного шару CdS тонкоплівкових СЕ. Крім цього, сполуки SnS , SnS_2 не токсичні, а їх складові елементи (Sn і S) є дешевими і широко поширені в земній корі. Це робить плівки Sn_xS_y перспективною альтернативою чотирикомпонентному напівпровіднику $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), який на даний час вважається основним матеріалом поглинаючих шарів СЕ для широкомасштабного наземного використання. На відміну від CZTS однофазні плівки сульфиду олова можуть бути отримані декількома дешевими і технологічно простими методами, мають широку область гомогенності.

Незважаючи на всі переваги бінарної сполуки максимальна ефективності СЕ на основі сульфиду олова в наш час становить лише 4,4%. Такий низький ККД пояснюється незадовільною структурною якістю синтезованого матеріалу, великою кількістю дефектів різного типу, присутністю включень вторинних

фаз, границя з якими є ефективними рекомбінаційними центрами для нерівноважних носіїв заряду, що генеруються світлом.

Актуальність теми. Для сполуки Sn_xS_y контроль за формуванням вторинних фаз є важливим завданням, оскільки фаза SnS_2 може бути легко перетворена в SnS і навпаки шляхом зміни концентрації сірки в матеріалі. З іншого боку, існування кількох фаз сполуки Sn_xS_y з різними оптичними та електрофізичними властивостями відкриває абсолютно нові можливості для виготовлення пристроїв оптоелектроніки на основі тонкоплівкових гетеропереходів $n\text{-SnS}_2 / p\text{-SnS}$. Однак, на даний момент не існує чіткого розуміння впливів технологічних умов отримання і послеростової обробки плівок сульфідів олова на їх структурні, оптичні та електрофізичні властивості. Саме це суттєво уповільнює розробку ефективних фоточутливих приладів мікроелектроніки виготовлених з використанням даних сполук і пояснює порівняно низьку ефективність сонячних перетворювачів на їх основі. Оптимізація технології отримання і послеростової обробки плівок дозволить зменшити кількість структурних дефектів, які можуть виступати в якості центрів рекомбінації фотогенерованих вільних носіїв заряду і поліпшить електричні характеристики активних шарів СЕ.

Використання твердих розчинів $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ замість традиційного віконного матеріалу СЕ CdS відкриває нові можливості для оптимізації кордону розділу гетероперехода, оскільки основні властивості оксиду (постійна кристалічної решітки, провідність, ширина ЗЗ, спорідненість до електрону і т.д.) можуть регулюватися шляхом зміни концентрації Zn в матеріалі. В даний час теоретично встановлено, що оптимальним для створення високоефективних СЕ на основі гетеропереходів $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O} / p\text{-SnS}$ є твердий розчин, що містить 70% цинку ($\text{Zn}_{0,7}\text{Mg}_{0,30}$).

1 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК Sn_xS_y ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ

1.1 Фізичні властивості та застосування плівок Sn_xS_y

Бінарна система Sn_xS_y має значний потенціал використання в оптоелектроніці та геліоенергетиці. Зокрема, сполука SnS_2 *n*-типу провідності є перспективним матеріалом для створення віконних шарів СЕ через високу рухливість носіїв заряду і широку $33 E_g=2,24$ еВ [1–3]. У той же час напівпровідникова сполука SnS , що має провідність *p*-типу, має унікальні властивості, які обумовлюють її застосування в геліоенергетиці, як поглинаючий шар фотоперетворювачів, замість традиційних шарів CdTe , CIS , та CIGSS [11, 12]. Це обумовлено тим, що цей матеріал має близьке до оптимуму Шоклі-Квайсера значення ширини $33 (E_g=1,35$ еВ) та високий коефіцієнт поглинання світла ($\alpha > 10^4$ cm^{-1}) [12]. Саме тому теоретична ефективність СЕ на основі шарів SnS може досягати 32%. Іншими важливими перевагами сполуки Sn_xS_y є низька вартість компонентів, широка розповсюдженість у земній корі та їх не токсичність [2]. Також протилежний тип провідності матеріалу SnS та SnS_2 відкриває можливості для формування гетероструктур *p-SnS/n-SnS₂*, на основі яких можуть бути створені фотоперетворювачі (ФЕП). Незважаючи на це максимальна ефективність СЕ на основі плівок SnS у наш час становить тільки 4,4% [13]. Такий низький ККД пояснюється низькою структурною якістю синтезованого матеріалу за рахунок утворення дефектів різного типу та сторонніх фаз (включаючи оксидні), які є ефективними рекомбінаційними центрами для генерованих світлом нерівноважних носіїв заряду.

Сполука SnS має орторомбічну кристалічну структуру. Параметри елементарної комірки сульфиду олова складають: $a = 0,385$, $b = 1,142$ та $c = 0,438$ нм. Його температура плавлення становить $T_n = 1153$ К. Матеріал зустрічається у природі і має чорно-коричневий або сірий колір. Одночасно сполука SnS_2 має гексагональну структуру з параметрами елементарної комірки $a=0.3637$ нм; $c=0.5743$ нм. Температура плавлення цього матеріалу складає $T_n = 873$ К. Колір матеріалу – жовтий.

1.2 Методи одержання плівок Sn_xS_y

1.2.1 Метод співвипарування для нанесення плівок Sn_xS_y

В роботі [14] тонкі плівки SnS виготовлялись методом співвипарування компонентів на скляних підкладках при температурі що змінювалася від 473 К до 673 К.

Система осадження містить камеру під'єднану до вакуумної системи, що дозволяє працювати у вакуумі 10^{-4} Па, два човники (для випарування Sn і S) і прилад для вимірювання товщини (Max-tec TM-400) з кварцовим кристалом. Температуру підкладки контролювали за допомогою контролера Eurotherm 900C PID. Товщину плівки сірки не вимірювали оскільки вона не конденсується на кварц в умовах росту плівок SnS. Хімічний склад плівок SnS визначався температурою випарування та/або співвідношенням потоків сірки та олова, які випарувались.

Для визначення оптимальних умов конденсації, плівки SnS отримували у широкому діапазоні температури підкладки та швидкості осадження (параметри зазначені у таблиці 1.1).

Вплив режимів осадження на значення оптичної ширини 33 шарів і структурно-фазові особливості конденсатів були визначені за допомогою вимірювання спектрів пропускання і дослідження рентгено-структурного аналізу (РСА), які здійснювалися за допомогою спектрофотометра VIS -IR Oriel і дифрактометра Shimadzu 6000.

Оптичні константи (показник заломлення n , коефіцієнт поглинання, ширина 33 фаз SnS та SnS_2 визначались із спектральних вимірювань шляхом числових розрахунків. Тип провідності плівок SnS визначався за допомогою термоелектричного методу.

Таблиця 1.1 – Діапазон зміни параметрів осадження плівок SnS при спільному випаровуванні компонентів

Параметри осадження	Діапазон
Температура підкладки (К)	473-673
Температура випаровування S (К)	423-4430
Швидкість осадження Sn (нм/с)	0,07-0,25
Відношення маси S до маси Sn	2-20

1.2.2 Метод термічного вакуумного випаровування у КЗО для нанесення плівок SnS₂

В роботі [15] авторами були отримані плівки SnS₂ при різних температурах випарника. В якості вихідного матеріалу, для отримання цих шарів, була використана шихта SnS₂. Її випаровування здійснювалось при температурі випарника $T_e = 853$ та 923 К. Плівки були отримані на скляні підкладки. Відстань між випарником та підкладкою становила 0,5 см. Час осадження шарів складав 1 год. Температура підкладки при осадженні змінювалась в діапазоні $T_s = 633 - 763$ К. Отримання шарів відбувалось в інертному газі N₂ для того, щоб уникнути їх окиснення. Було встановлено, що хімічний склад конденсату, отриманого при $T_e = 853$ К, був близький до стехіометричного, а ширина ЗЗ матеріалу складала 2,08 еВ, що є типовим для сполуки SnS₂. Також встановлено, що отриманий шар був полікристалічним. Нажаль, основними недоліками даного методу нанесення плівок є тривалий час ($\tau \sim 1$ год.).

1.3 Основні фізичні властивості сполуки ZnO та області її застосування

Оксидні матеріали набувають все більшого застосування в найрізноманітніших галузях електроніки, а саме прозорій електроніці, оптоелектроніці, магнітоелектроніці, фотоніці, спінтроніці, термоелектроніці, п'єзоелектроніці, тощо [16].

Оксид цинку (ZnO) – прямозонний напівпровідник *n*-типу провідності з

широкою $ЗЗ$ ($E_g = 3,37$ еВ) та найбільшою серед бінарних сполук енергією утворення екситонів (60 меВ) [17-18]. Легування ZnO акцепторними домішками V групи періодичної системи елементів (N, As, P) дозволяє отримати матеріал *p*-тип провідності, але існує проблема відтворюваності його властивостей, яка пояснюється великою концентрацією власних дефектів донорного типу та низькою розчинністю введеної домішки [19].

Оксид цинку завдяки своїм унікальним фізичним, електричним та оптичним властивостям, нетоксичності, радіаційній, хімічній та термічній стабільності в атмосфері є перспективним для використання у приладах мікро- та наноелектроніки [20-21], оптоелектроніки [22-23], сенсорики [24] та геліоенергетики [25-26]. Оскільки ZnO не містить в своєму складі рідкісних матеріалів та може бути отриманий за допомогою недорогих методик, він виступає альтернативою традиційним матеріалам прозорих провідних шарів ІТО ($(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$) та FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) тонкоплівкових СЕ (рис. 1.1) [27]. Крім цього, оксид цинку може бути використаний при створенні ФЕП в якості антивідбивного покриття або віконного матеріалу [28-29]. Основні фізичні властивості сполуки, представлені в таблиці 1.1.

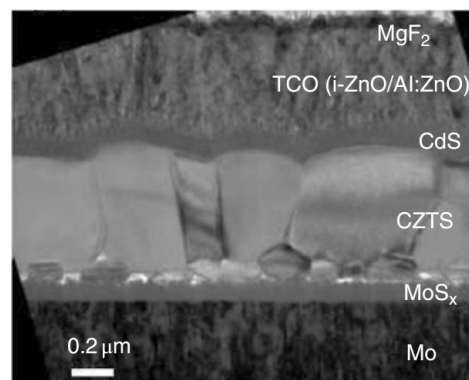


Рисунок 1.1 - ПЕМ зображення поперечного перерізу ФЕП із поглинальним шаром CZTS та прозорим струмознімальним шаром ZnO

Таблиця 1.2 - Основні властивості ZnO [30-34]

Характеристика	Значення
Параметри кристалічної ґратки	
Тип кристалічної ґратки	вюртцит (термодинамічно стабільна фаза) сфалерит кам'яна сіль
Густина ρ_0 , кг/м ³	5605
Просторова група	P63mc (вюртцит)
Стала ґратки a , нм	0,32495 (вюртцит)
Стала ґратки c , нм	0,52069 (вюртцит)
Електрофізичні властивості	
Ширина ЗЗ E_g , еВ (при $T_m = 300$ К)	3,37
Рухливість електронів μ_e , см ² /В·с	200
Рухливість дірок μ_h , см ² /В·с	-
Ефективна маса електронів m_e^*	0,24
Ефективна маса дірок m_p^*	0,39
Густина станів у зоні провідності N_C , м ⁻³	$3 \cdot 10^{24}$
Густина станів у валентній зоні N_V , м ⁻³	$6 \cdot 10^{24}$
Діелектрична проникність ϵ/ϵ_∞	7,80/3,70
Термодинамічні та інші властивості твердого стану	
Температура плавлення T_p , К	1975
Коефіцієнт термічного розширення α_0 , 10^{-6} К ⁻¹	4,31
Модуль Юнга E , 10^6 Н/см ²	12,80
Термічна провідність k_T , Вт/см·К	0,54
Спорідненість до електрону χ , еВ	4,19

Робочі характеристики ФЕП залежать від конфігурації та параметрів ЗЗ матеріалів функціональних шарів. В енергетичних зонах ZnO дно зони провідності (E_c) та верх валентної зони (E_v) розташовані в точці Γ зони Брілюена, що підтверджує прямозонність досліджуваних сполук. Зона валентності оксиду цинку утворена енергетичними рівнями Zn 3d та O 2p. У зоні провідності спостерігається сильна локалізація станів цинку, яка відповідає рівню Zn 3s [35].

1.4 Методи одержання конденсатів ZnO

Для отримання тонких плівок ZnO використовують широкий спектр методів, який включає фізичні (магнетронне розпилення [36], термічне випаровування [37], молекулярно-променеву епітаксію та співвипаровування [38]) та хімічні (хімічне осадження з газової фази [39], хімічне осадження з розчину [40], спрей-піроліз [41-42]) техніки. Як правило, фізичні методи дозволяють отримувати більш досконалі плівки з кращою кристалічною якістю, забезпечують точний контроль товщини та малу дефектність матеріалу у порівнянні з хімічними, але вони потребують використання складного обладнання, наявності високого вакууму, тобто є енергозатратними. Більш дешевими та енергоощадними методами для отримання плівок ZnO є хімічні методи, серед яких особливу увагу привертає метод спрей-піролізу. Це проста та безвакуумна техніка, яка використовується для отримання суцільних, пористих та наноструктурованих плівок, багат шарових структур та порошкової продукції [43]. Найбільш поширеними типами підкладок для конденсації досліджених сполук є неорієнтовані скляні [44], кремнієві [45], скло з покриттям FTO, ITO [46]. Плівки оксиду цинку звичайно мають полікристалічну [43-44] або монокристалічну [47] структуру на неорієнтованих підкладках.

Враховуючи зростаючий інтерес до нанорозмірних матеріалів з властивостями, які значно відрізняються від масивних зразків, що пояснюється проявом квантово-розмірних ефектів, ряд наукових груп отримували нанокристалічні плівки ZnO [48-50]. Важливо відмітити, що у більшості робіт

[48-49] присвячених дослідженню нанорозмірних структур, для нанесення плівок використовувались саме хімічні методи.

Відомо, що введення сторонніх атомів до кристалічної ґратки матеріалу є одним із способів контролю їх електричних властивостей. Так, для збільшення концентрації основних носіїв заряду, та, як наслідок, зменшення питомого опору плівки ZnO легують атомами Al [26,51], F [51], тощо. Слід відзначити, що легування атомами N дозволяє змінити тип провідності матеріалу [52], що є перспективним для створення приладів електроніки на основі гомопереходів.

При використанні для отримання методу спреї-піролізу властивості конденсатів ZnO залежать від вибору прекурсорів та фізико-хімічних умов нанесення плівок. В таблиці 1.3 наведено результати узагальнення умов отримання та прекурсорів, що звичайно застосовуються для нанесення плівок різними авторами.

Таблиця 1.3 - Прекурсори та фізико-хімічні умови нанесення плівок ZnO методом спреї-піролізу

№ п/п	Початковий прекурсор	Розчинник	Концентрація, М	Тип підкладки	Температура підкладки, T_s , К	Посилання
Отримання плівок ZnO						
1	Хлорид цинку (ZnCl ₂)	H ₂ O	0,10	кремній, скло	623-823	[53]
		H ₂ O	0,10	скло	773	[54]
		H ₂ O	0,10-0,30	скло	523-723	[55]
2	Дигідрат ацетат цинку (Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O)	H ₂ O	0,004	скло	573	[56]
3	Ацетат цинку Zn(CH ₃ COO) ₂	H ₂ O + CH ₃ OH (метанол)	0,20	скло	693	[57]
		H ₂ O	0,50	скло	453-723	[58]
		H ₂ O	0,10	скло	623	[59]
4	Гексагідрат нітрат цинку (Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)	H ₂ O	0,30	скло	453-723	[60]

Подальша увага у огляді буде приділена полікристалічним плівкам сполук ZnO, в основному отриманих методом спреї-піролізу.

1.5 Структурні, субструктурні властивості та стехіометрія плівок ZnO

Термодинамічно стабільною фазою, в якій кристалізується ZnO є вюртцит з елементарною коміркою гексагональної сингонії. Параметри кристалічної гексагональної ґратки плівок ZnO приймають значення $a_{ZnO} = (0,324-0,325)$ нм, $c_{ZnO} = (0,521-0,530)$ нм та $c/a_{ZnO} = (1,608-1,631)$, а об'єм елементарної комірки складає $V_{ком.} = (0,0462-0,0469)$ нм³ [61-62]. Також відомо, що оксид цинку може кристалізуватися в структурах типу кам'яної солі. Структура кам'яної солі є метастабільною фазою, що формується при високому тиску ~ 10 ГПа, а сфалеритна фаза – у стабільній формі звичайно обумовлюється епітаксіальним ростом плівок на орієнтованих підкладках з кубічною структурою [63-64].

Дослідження текстури плівок ZnO є важливою матеріалознавчою задачею, вирішення якої дозволяє визначити переважальні напрями росту кристалітів в матеріалі та оцінити якість плівок. Авторами робіт [65-67] за допомогою методу побудови полюсних фігур було встановлено, що переважальна орієнтація росту кристалітів в плівках ZnO лежить у напрямках [101], [100] або [002] і залежить від умов нанесення шарів. Так, в роботі [66] при температурі підкладки $T_s > 590$ К у плівках ZnO спостерігалась зміна переважальної текстури росту з напрямку [101] на [002], тобто кристаліти змінювали орієнтацію росту на напрям паралельний осі Z, який був перпендикулярний підкладці. Відомо, що кристалічна площина (002) у ZnO має найменшу поверхневу енергію, тому кристаліти в таких умовах змінюють орієнтацію росту на напрям [002], що мінімізує поверхневу енергію зразків [67-68].

Структурні та субструктурні властивості плівок ZnO здійснюють значний вплив на функціональні характеристики таких шарів при приладовому використанні, у зв'язку з чим їх вивчення є важливою науковою задачею. Так, наприклад, ширина ЗЗ плівок оксиду цинку може бути збільшена шляхом отримання нанокристалічних шарів внаслідок прояву квантово-розмірних ефектів [69]. Однак, плівки отримані з використанням методу спреї-піролізу, звичайно характеризуються досить високими рівнями мікродеформацій, мікронапружень та значною густиною дислокацій, в порівнянні зі значеннями отриманими для

конденсатів, нанесених фізичними вакуумними методами, наприклад, термічним випаровуванням, магнетронним розпиленням, тощо [40].

Зміна температури підкладки ($T_s = 480-773$ К) при нанесенні плівок ZnO, як встановлено, веде до зміни середнього розміру ОКР в діапазоні $L = (13-32)$ нм, рівня мікродеформацій ($\varepsilon = (1,30-4,02) \cdot 10^{-3}$), мікронапружень ($\sigma = (1,36-1,77)$ ГПа) та густини дислокацій ($\rho = (9,54-47,56) \cdot 10^{14}$ лін/м²) [57,66].

Дослідження елементного складу та стехіометрії плівок ZnO, отриманих методом спреї-піролізу, показують, що в матеріалі звичайно спостерігається надлишок атомів кисню. Це пояснюється частковою дифузією атомів цинку в підкладку [66] та процесами хемосорбції атомів кисню на межах зерен, що особливо проявляється при використанні повітря як газу носія при нанесенні плівок. Так, авторами [56] були отримані наступні значення елементного складу для досліджених плівок $C_{Zn} = 47,25$ ат. %, $C_O = 52,75$ ат. %. Як було показано в роботі [70], збільшення T_s від 623 К до 723 К приводить до покращення стехіометрії шарів, $C_{Zn} = (40,45-43,21)$ ат. %, $C_O = (43,33-49,33)$ ат. %, але подальше збільшення T_s суттєво її погіршує $C_{Zn} = 27,81$ ат. %, $C_O = 46,02$ ат. %.

У ряді дослідження вивчали вплив легування плівок ZnO на його структурні та оптичні властивості. Контролюючи рівень легуючої домішки, у широких межах можна змінювати оптичні та електричні властивості оксиду цинку. Елементи II групи періодичної системи елементів, такі як Be, Mg і Cd широко використовуються для зміни ширини ЗЗ ZnO [71-74]. Легування Cd застосовувалося багатьма авторами для звуження ширини ЗЗ ZnO, а легування Mg - для її збільшення [75-77]. Оскільки радіуси іонів Mg^{2+} (0,057 нм) та Zn^{2+} (0,060 нм) дуже близькі, то Mg легко може бути включений в елементарну комірку ZnO без будь-яких помітних структурних деформацій матеріала [78].

Плівки оксиду цинку, що леговані Mg можуть бути використані в об'ємних акустичних хвильових пристроях, ферроелектричних оперативно запам'ятовуючих комірках, як віконний шар в світлодіодах та СЕ, для того щоб покращити їх ефективність і зменшити поглинання світла у віконних шарах [79-80]. Крім того, відповідно до теорії Шмідт-Грунда, легування Mg в ZnO може

привести до збільшення інтенсивності екситонного світловиpromінювання ZnO [81-82].

1.6 Основні фізичні властивості сполуки MgO та області її застосування

Оксид магнію викликає значний інтерес дослідників у зв'язку з можливістю різних прикладних застосувань. MgO є прямозонним напівпровідником *n*-типу провідності, який має дуже велике значення ширини Γ в порівнянні з іншими матеріалами ($E_g = 7,8$ eV при кімнатній температурі) [83]. Сполука має ряд властивостей, важливих для функціонування цілого ряду напівпровідникових приладів: високу теплопровідність, низьку діелектричну проникність та діелектричні втрати, високий коефіцієнт пропускання та низький коефіцієнт заломлення світла. Оксид магнію має високу температура плавлення (3100 K), є стабільним в атмосфері та характеризується великим виходом вторинних електронів при бомбардуванні поверхні іонами [84]. Це обумовлює застосування сполуки як матеріалу захисних екранів в рідкокристалічних дисплеях, надпровідникових приладів, ізолюючих шарів тунельних переходів, а також антивідбивних та буферних шарів сонячних елементів на основі різних поглинаючих шарів, а також як ізоляційного покриття електродів в магнітно- та гідродинамічних пристроях, пристроях каталізу, ізолюючих шарів магнітних тунельних переходів, переходів Джозефсона, електродів в пристроях плазмової технології [85-92].

Оксид магнію має кристалічну структуру типу хлориду натрію, а тому часто застосовується у якості орієнтуючої підкладки для отримання епітаксціальних плівок матеріалів з кубічною ґраткою [93].

Для цієї сполуки, як і для більшості напівпровідників групи A_2B_6 , є характерним змішаний іонно-ковалентний тип зв'язку, що пояснює сильні п'єзоелектричні властивості матеріалу.

Значення ширини Γ є одним з найбільш важливим чинником, в залежності від якого обумовлюється використання матеріалу в тому чи іншому

приладі. Велика ширина Zn MgO разом з можливістю його легування ізовалентними домішками, наприклад, Zn, для отримання оптимального значення ширини Zn та високі значення рухливості електронів роблять цей напівпровідник дуже привабливим для створення оптоелектронних приладів, таких як світловипромінюючі діоди, приладів електролюмінесценції, плоскі дисплеї, датчики, лазери, прилади для пропускання ультрафіолетового світла, тощо [94].

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Одержання плівок Sn_xS_y методом вакуумного випаровування у квазізамкненому об'ємі

Плівки дисульфиду олова були отримані методом термічного вакуумного випаровування стехіометричної шихти SnS_2 у КЗО на скляні підкладки покриті струмопровідним шаром ІТО ($\text{SnO}_2+\text{In}_2\text{O}_3$), які попередньо очищають в ультразвуковій ванні у розчині етилового, ізопропілового спиртів, ацетону та деіонізованої води протягом 10 хв в кожному. Осадження шарів проводилось у вакуумній установці ВУП-5М при тиску залишкових газів у камері не більше ніж $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Температура підкладки та випарника змінювались з метою визначення оптимальних умов отримання якісних плівок. Схематичне зображення та 3-d модель системи для випаровування шихти дисульфиду олова представлена на рис. 2.1. [95].

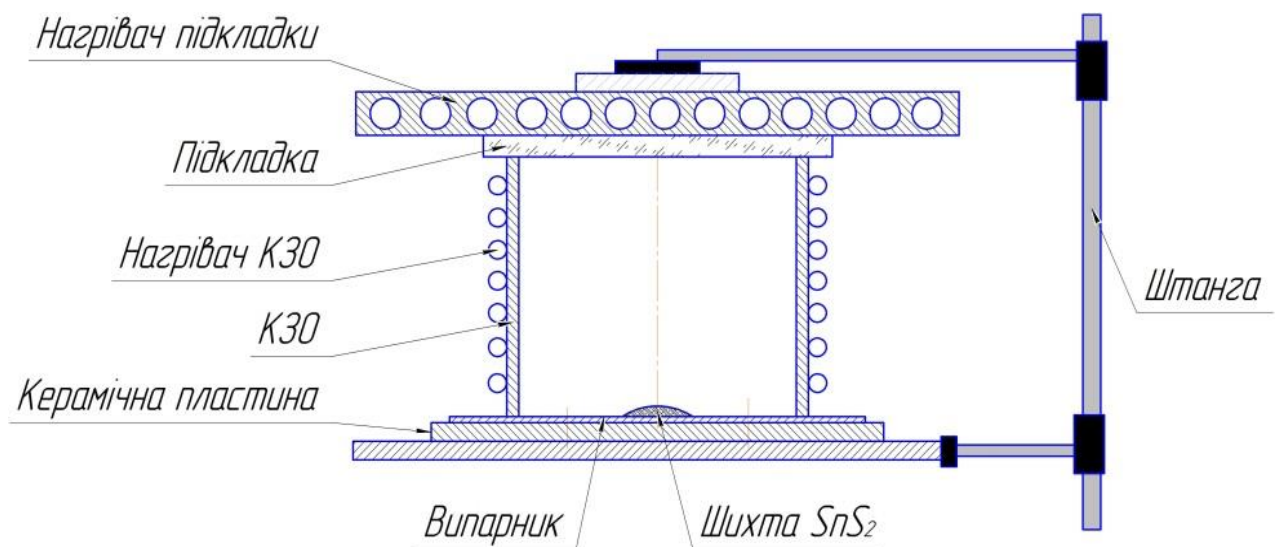


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення системи для випаровування сполуки Sn_xS_y

З метою покращення контролю умов отримання тонких плівок проведена модернізація системи для їх отримання у КЗО, зокрема було розроблено багатоканальний пристрій для контролю та індикації температурних режимів отримання плівок. Схематичне зображення системи представлено на рис. 2.2.

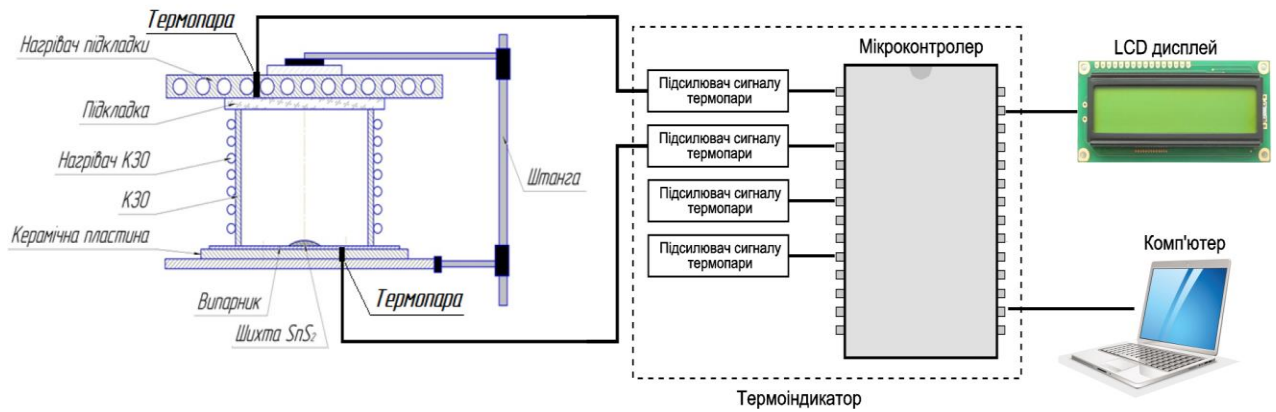


Рисунок 2.2 – Схематичне зображення пристрою для контролю та індикації температурних режимів.

2.2 Експериментальне обладнання і методика нанесення плівок ZnO, MgO

Плівки ZnO, MgO були отримані за допомогою лабораторної установки для проведення пульсуючого спреї-піролізу з початкових прекурсорів розробленої виконавцями проекту.

Зображення лабораторної установки, що використовувалася для нанесення методом пульсуючого спреї-піролізу плівок ZnO, MgO представлена на рис. 2.3. Вона складається з розпилювального пістолета з резервуаром для початкового прекурсора (1), сопла (2) для диспергування прекурсора, мікроконтролерного блоку (3), який дає можливість контролювати процес розпилення, а саме задавати кількість циклів, час розпилення і пауз між циклами. До пістолета підключені компресор з регулятором тиску (4), він створює повітряний потік для перенесення диспергованого прекурсора до поверхні нагрітої підкладки.

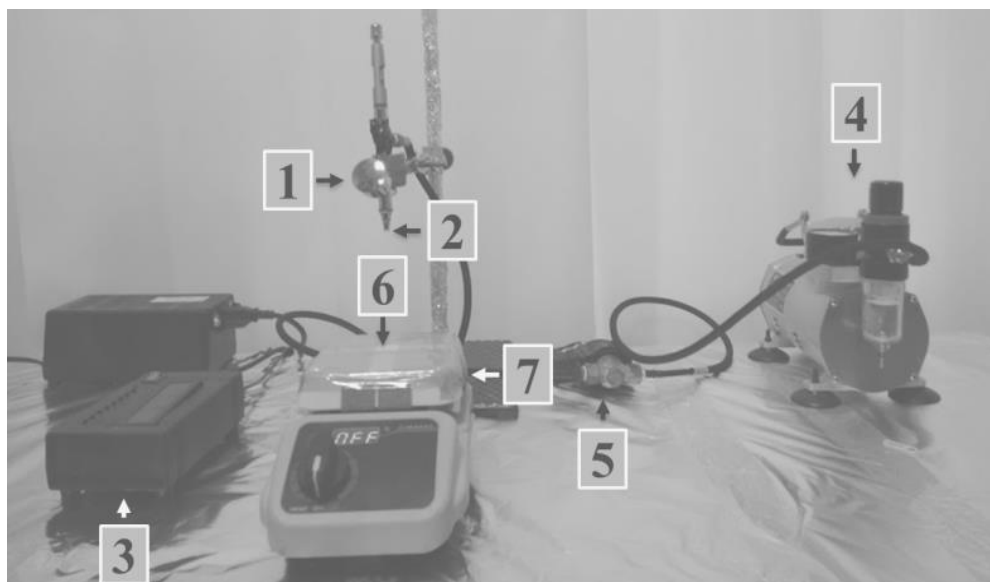


Рисунок 2.3 - Зображення експериментальної установки для нанесення плівок ZnO, MgO методом пульсуючого спрею-піролізу: 1 - розпилювальний пістолет з резервуаром для початкового прекурсора, 2 - сопло, 3 - мікроконтролерний блок, 4 - компресор, 5 - електромагнітний клапан, 6 - підкладка, 7 - нагрівальна плитка

Між пістолетом і компресором встановлений електромагнітний клапан (5), в якому режими відкриття / закриття контролюються за допомогою мікроконтролерного блоку (3). Нагрівання підкладки з встановленими температурами здійснюється за допомогою лабораторної плитки з керамічним покриттям, при цьому температура підкладки реєструється за допомогою вбудованої в плитку термопари.

Плівки ZnO і MgO були отримані із застосуванням таких процедур. Для нанесення шарів ZnO як прекурсор був узятий розчин дигідрат ацетату цинку ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) в дистильованій воді з концентрацією 0,2 М. Для збільшення ступеня розчинності прекурсора до вихідного розчину додавалося кілька крапель соляної кислоти (HCl, 10% водного розчину), що дозволило підтримувати кислотність розчину рН в межах (6-7) і уникнути утворення осаду молекулярних комплексів цинку.

При отриманні плівок MgO як прекурсор ми використовували 0,2 М розчин гексагідрату хлориду магнію ($MgCl_2 + 6H_2O$).

Розпилення отриманих розчинів проводилося на неорієнтовальній скляній підкладці розміром 25x25x1 мм, які були попередньо очищені в ультразвуковій ванні за допомогою етилового та ізопропілового спиртів, ацетону і деіонізованої води протягом 10 хв. У разі нанесення плівок ZnO температура підкладки змінювалася в діапазоні $T_s = (473-673)$ К з кроком $T = 50$ К.

Температурний діапазон синтезу плівок MgO був обраний на основі огляду опублікованих даних і експериментальних досліджень, проведених нами раніше. В [96] ми встановили що в шарах, отриманих при температурі підкладки близько 653 К, спостерігалася тільки однофазна кубічна модифікація оксиду магнію. У той час як при інших температурах ми отримували двофазні плівки, що містить гідроксид магнію. Тому в цій роботі отримання плівок проводилося в інтервалі температур підкладки $T_s = (643 - 693)$ К з кроком 10 К.

Відстань між соплом розпилювача і поверхнею підкладки визначалася експериментально і становила 20 см. Для транспорту диспергованих частинок прекурсора використовувався потік повітря з тиском 0,2 МПа. Для плівок ZnO швидкість нанесення становила 2 мл / хв при обсязі розпорошеного розчину на один зразок 5 мл. Слід зазначити, що для формування плівки оксиду цинку без перенасичення прекурсора у поверхні нагрітої підкладки розпилення проводилося циклічно (один розпил в 3 с).

2.3 Методика дослідження морфології поверхні та хімічного складу зразків

Морфологія поверхні та хімічний склад отриманих зразків був досліджений за допомогою сканувального електронного мікроскопа (FEI Nova NanoSEM 650 Schottky) з інтегрованим енергодисперсійним спектрометром (EDS). Для дослідження хімічного складу плівок були використані наступні параметри: прискорювальна напруга – 15 кВ, дозвіл детектора – 125,4 еВ, робоча відстань – 7 мм та розмір плями – 5,5. Розрахунок концентрації при цьому проводився не менше ніж у десяти точках на поверхні зразка та на його

зрізі з подальшим усередненням результатів. Для переходу від масової концентрації до атомної використовувалося наступне співвідношення:

$$C_i(\% \text{ ат}) = \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i} \right)}, \quad (2.1)$$

де A_i - атомна вага i -го елемента ($A_S = 23,066$; $A_{Sn} = 118,71$), C_i - атомні та масові концентрації i -го елемента. Для оцінювання відхилення складу плівок від стехіометрії використовувалося відношення C_S/C_{Sn} .

2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень

Визначення структурно-фазового стану плівок дисульфиду олова проводилися на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07. Система автоматизації ДРОН-4 заснована на мікропроцесорному контролері, який забезпечує управління гоніометром ГУР-9 і передачу даних у цифровому вигляді на ПК. При зйомці використовувалося випромінювання CuK_α (довжина хвилі 0,154 нм), фокусування за Бреггом-Брентано $\theta-2\theta$ (2θ – бреггівський кут). Значення сили струму і напруги на рентгенівській трубці становили 20 мА і 40 кВ відповідно. Знімання зразків проводилося в режимі безперервної реєстрації (швидкість – $1^\circ / \text{хв}$), діапазон кутів 2θ від 10° до 80° . Експериментальні результати передавалися безпосередньо в програмний пакет підтримки експерименту DifWin для попередньої обробки. Ідентифікація кристалічних фаз проводилася за допомогою програмного забезпечення Match та використання бази даних Crystallography Open Database (COD) [97].

Сталі ґратки a , c були знайдені за методом Нельсона – Ріллі та розраховані з використанням співвідношень:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (2.2)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2} \quad (2.3)$$

$$a_{MgO} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (2.4)$$

Лінійна апроксимація отриманих точок проводилася з використанням методу найменших квадратів за допомогою програмного пакету Origin. Описаний метод дозволяє знайти сталі ґратки матеріалу з точністю 0,002% та 0,001%.

За методикою Харріса оцінювалась текстура плівок [98]. При цьому полюсна густина розраховувалась за формулою:

$$P_i = \frac{(I_i/I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i/I_{0i})}, \quad (2.5)$$

де I_i , I_{0i} , - інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку для плівкового зразка та еталону; N - кількість ліній, що присутні на рентгенограмі.

Після цього будувалися залежності $P_i - (hkl)$ та $P_i - \varphi$, де φ - кут між віссю текстури та перпендикуляром до різних кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, (hkl) – індекси Міллера.

Орієнтаційний фактор був розрахований за формулою:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}. \quad (2.6)$$

Визначення середнього розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) L і рівня мікрореформацій ε в плівках ZnO і MgO проводилось рентгенографічно за фізичною напівшириною дифракційних ліній. Поділ дифракційного розширення ліній B на фізичну β і інструментальну b складові, проводився за допомогою апроксимації профілю рентгенівських ліній функціями Коші і Гаусса [98-101]. Надалі для виділення внесків в фізичне

розширення, обумовлене дисперсністю ОКР і наявністю мікродеформацій, використовувався графічний метод Холла, що враховує різну їх залежність від кута дифракції. Відповідно до методу, будувалися графіки в координатах $(\beta \cos \theta / \lambda) - (4 \sin \theta / \lambda)$ і $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$. Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти параметр $1/L$ при апроксимації профілю функцією Коші і $1/L^2$ - функцією Гаусса.

Рівень мікродеформацій і розміри ОКР в плівках знаходилися також методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрійний згорткою [99,102]. В цьому випадку субструктурні характеристики плівок можуть бути розраховані з використанням наступних співвідношень [102]:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_{f1}^2 - \beta_{f2}^2}, \quad \varepsilon^2 = \frac{c\beta_{f1}^2 B_2 - \beta_{f2}^2 B_1}{16tg\theta_1(cB_2 - tB_1)}, \quad (2.7)$$

де $t = \frac{tg^2 \theta_2}{tg^2 \theta_1}$; $c = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}$; $\beta_{fi} = \sqrt{(B_i)^2 - (b_i)^2}$; θ_1 і θ_2 -- дифракційні кути пари ліній,

які аналізуються; B_i , b_i , β_{fi} - виміряне, інструментальне і фізичне розширення відповідних рентгенівських ліній.

Нами визначалося розширення B дифракційних піків (100) - (200), (101) - (202), (102) - (103) (кут між площинами $\sim 11^\circ$) гексагональної фази плівок ZnO.

Величина мікронапружень в плівках визначалася за формулою $\sigma = E\varepsilon$, де E - модуль Юнга, який може бути знайдений із співвідношення [103].

$$E_{hkl} = \frac{\left[h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + \left(\frac{al}{c} \right)^2 \right]^2}{s_{11} \left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right)^2 + s_{33} \left(\frac{al}{c} \right)^4 + (2s_{13} + s_{44}) \left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right) \left(\frac{al}{c} \right)^2}, \quad (2.8)$$

де s_{11} , s_{13} , s_{33} , s_{44} - пружна піддатливість матеріалу.

2.5 Методика вимірювання ВАХ, σ - T -залежностей та визначення параметрів глибоких пасток у плівках SnS₂

Вимірювання темнових ВАХ та σ - T --залежностей проводились у сандвіч-структурах за стандартною методикою [104]. Верхні струмопровідні контакти, для проведення електровимірювань, були виготовлені зі Sn шляхом термічного випаровування у вакуумі.

Темнові ВАХ знімалися при прямій напрузі з кроком $U = 0,05$ В у автоматичному режимі. Струм, що проходив через зразок, вимірювався за допомогою мультиметра Tektronix DMM 4020. Температура зразка при побудові σ - T --залежностей змінювалась в діапазоні 298 – 423 К. У подальшому з цих залежностей знаходилась енергія залягання ЛС у 33 матеріалу [105].

Визначення механізму зарядоперенесення, який обумовлює проходження струму через зразки, проводилось за допомогою методу диференціальної обробки ВАХ, розвинуеного у роботах [106-109]. Це дозволило виявити що протікання струму у зразках відбувається у режимі струмів обмеженим просторовим зарядом (СОПЗ). В подальшому для обробки ВАХ СОПЗ нами використовувався метод інжекційної спектроскопії (ІС). Основні співвідношення методу ІС одержані у [107,110] та мають вигляд:

$$n_{fL} = \frac{\eta}{2\eta-1} \frac{jL}{e\mu U} \quad (2.9)$$

$$n_{sL} = \frac{\rho_L}{e} = \frac{2\eta-1}{\eta} \frac{\eta-1}{\eta} \left[1 - \frac{\eta'}{\eta(2\eta-1)(\eta-1)} \right] \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U}{eL^2}, \quad (2.10)$$

де j – густина струму, що проходить крізь зразок;

U – зовнішня напруга; $\eta = \frac{d(\ln j)}{d(\ln U)}$, $\eta' = \frac{d^2(\ln j)}{d(\ln U)^2}$, $\eta'' = \frac{d^3(\ln j)}{d(\ln U)^3}$;

e – заряд електрона;

μ – рухливість носіїв заряду в матеріалі;

L – товщина зразка;

ε_0 – діелектрична стала;

ε – діелектрична проникність матеріалу;

n_{fL} – концентрація вільних носіїв заряду при інжекції на аноді (у подальшому індекс L у співвідношеннях будемо опускали);

n_{sL} – фактична концентрація носіїв, що захоплені у пастки біля аноду;

ρ_L – густина об'ємного заряду в матеріалі (на аноді), яка відповідає за обмеження наскрізного струму через зразок.

Використавши добре відоме співвідношення, яке пов'язує концентрацію вільних носіїв у матеріалі та положення рівня Фермі, легко отримати рівняння, що дозволяє визначити енергетичний масштаб при дослідженні ЛС.

$$E_F = kT \ln \frac{N_{c(v)} e \mu}{L} + kT \ln \frac{j}{U} + kT \ln \frac{\eta}{2\eta - 1}. \quad (2.11)$$

де E_F – положення квазірівня Фермі при інжекції;

k – стала Больцмана;

T – температура вимірювання;

$N_{c(v)}$ – ефективна густина вільних станів у зоні провідності (валентній зоні) матеріалу.

Функцію розподілу носіїв заряду, локалізованих на глибоких центрах, одержимо шляхом диференціювання співвідношення (2.10) за енергією

$$R(E) = \frac{dn_s}{dE_F} = \frac{1}{kT} \frac{2\eta - 1}{\eta} \left\{ 1 + \frac{3(\eta - 1)\eta\eta' - \eta\eta'' + 3\eta'^2}{\eta^2[(2\eta - 1)(\eta - 1) - \eta'/2]} \right\} \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{eL^2} U. \quad (2.12)$$

При використанні низькотемпературного наближення методу ІС вважається, що функція розподілу густини ЛС за енергією $h(E) = dN_t/dE \sim dn_s/dE$ співпадає з функцією, яка описує розподіл локалізованих носіїв заряду, хоча це і призводить до похибок при відтворенні форми розподілів пасток та визначенні їх глибини залягання (E_t) і концентрації (N_t) [107,110].

Спільне розв'язання рівнянь (2.13) та (2.11) дозволяє знайти функцію $h(E)$

у ЗЗ матеріалу безпосередньо з експериментальних ВАХ СОПЗ. Для цього необхідно визначити три похідні у кожній точці $j-U$ залежності у подвійних логарифмічних координатах. Математично задача зводиться до побудови згладжувального кубічного сплайна, що апроксимує експериментальні дані, диференціювання його у вузлах з подальшим знаходженням функції $h(E)$.

У роботі для визначення параметрів ЛС у плівках SnS_2 використано низькотемпературне наближення методу ІС (обернена задача експерименту), при цьому здійснювалася корекція похибок, що виникали при обробці ВАХ з використанням спрощених виразів [109,111]. Методика розрахунку енергії залягання пасткових рівнів у ЗЗ матеріалу та їх концентрації більш докладно викладена у роботах [107, 110]. Отримані результати перевірялися шляхом розв'язання прямої задачі експерименту, для цього за знайденими параметрами ЛС будувалися теоретичні ВАХ СОПЗ. Збіг форми вхідної і реконструйованої ВАХ свідчив про правильність визначення параметрів глибоких пасток у матеріалі.

При розрахунках вважалося, що діелектрична стала матеріалу становить $\epsilon = 6,19$, рухливість носіїв заряду дорівнює $\mu_n = 51,5$ см/В·с, та є сталою величиною для всіх зразків, ефективна густина станів у зоні провідності SnS_2 дорівнює $N_c = 7,32 \cdot 10^{24}$ м⁻³. Фактор спінового виродження всіх пасток вважався рівним одиниці $g = 1$.

3 ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ПІДКЛАДКИ НА СТРУКТУРНІ І СУБСТРУКТУРНОГО ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК SnS_2

Як показав аналіз літературних даних, морфологія поверхні та хімічний склад плівок сульфїду та дисульфїду олова в значній мірі визначаються фізико-технологічними умовами їх отримання. При цьому найбільш вагомий вплив на ці властивості здійснюють температура підкладки (T_s) та температура випарника (T_a). Тому нами було вивчено вплив цих параметрів на властивості плівок Sn_xS_y , одержаних на неорієнтуючих підкладках (скло, скло/ІТО, скло/Мо) у КЗО. Вивчалось дві серії зразків, отримані з вихідної шихти SnS_2 та SnS . Цифри у назві серії відповідають температурі підкладки під час нанесення плівок.

3.1 Вплив температури підкладки на морфологію поверхні плівок Sn_xS_y одержаних у КЗО

3.1.1 Плівки одержані з вихідної шихти SnS_2

На рис. 3.1 а-в наведені знімки морфології поверхні тонких шарів Sn_xS_y (серія В), які були отримані з вихідної шихти SnS_2 при різній температурі підкладки T_s . Аналіз знімків поверхні плівок, отриманих в інтервалі температур $473 \text{ K} < T_s < 723 \text{ K}$, показав, що шари є полікристалічними та складаються з зерен, які мають форму пластин. Подібна форма та розмір кристалітів також спостерігалась у роботах [112-117]. Слід зазначити, що яскраво виражених дефектів на поверхні не спостерігалось. Середній розмір пластинчастих зерен в плівках змінюється в діапазоні $d_l = (0,7 - 1,2)$ мкм при зміні температури підкладки [118]. Товщина кристалітів складає $d_w < 50$ нм. Типова фрактограма плівки (серія В), де також добре видно пластинчастоподібну форму кристалітів, представлена на рис. 3.1 г. Показано, що зерна в шарах орієнтовані в основному вздовж площини, перпендикулярної поверхні підкладки. Було також

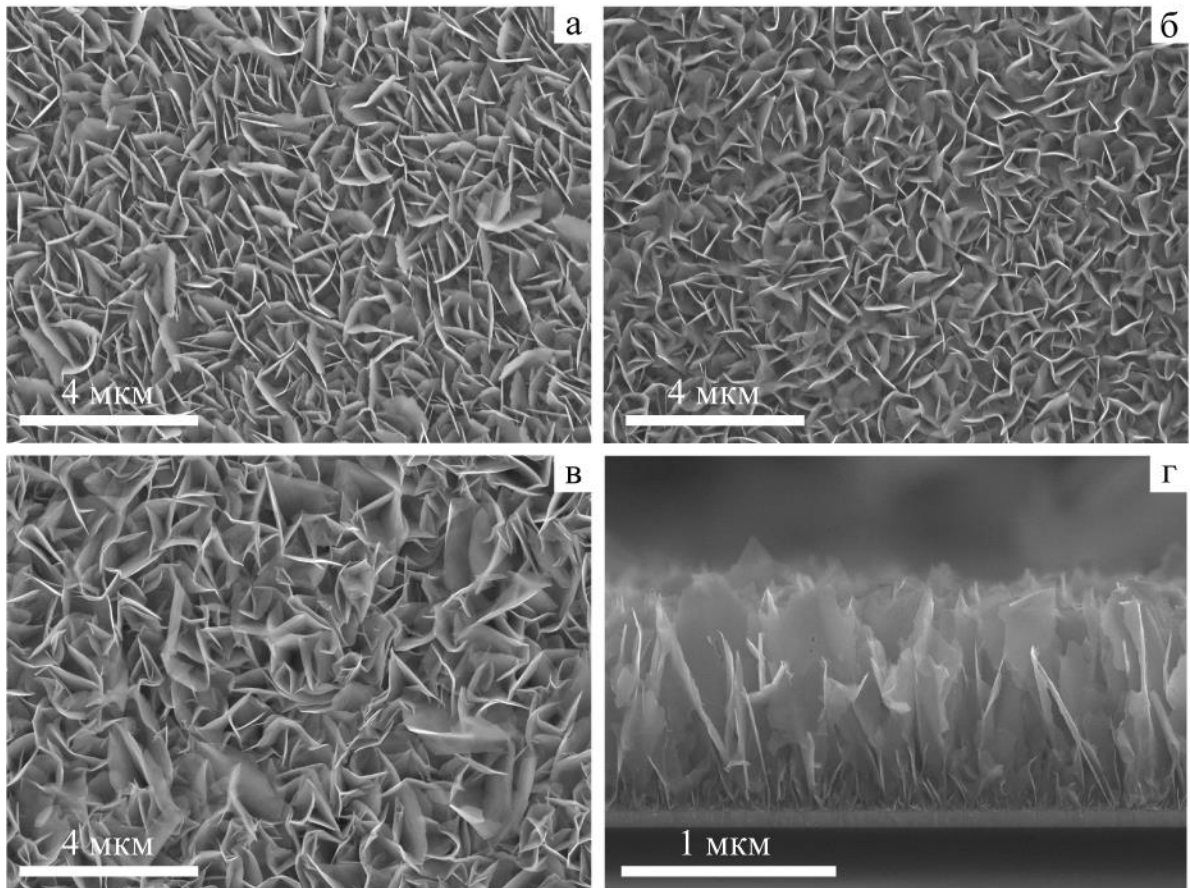


Рисунок 3.1 – Електронно-мікроскопічні знімки морфології поверхні плівок Sn_xS_y отриманих з шихти SnS_2 при різній T_s (серія В): В573 (а), В673 (б) та В723 К (в) та типова фрактограма сколу плівки (г)

встановлено, що T_s не здійснює значного впливу на товщину отриманих плівок, яка в середньому складає $d = 1$ мкм.

Результати дослідження методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) морфології поверхні плівок Sn_xS_y (серія В) представлені на рисунку 3.2. В результаті аналізу було виявлено, що товщина пластинчастих зерен зменшується знизу вгору в напрямі перпендикулярному поверхні зразків (перпендикулярно фронту зростання зерен). Це дало змогу зробити висновок, що пластинчасті кристаліти мають конусоподібну форму.

Середня довжина зерна зразка В673 (рис.3.2(б)) становить $d_l = 0,8$ мкм, що є дещо менше за середню довжину зерна для зразків В573 (рис.3.2 а) та В723 (рис.3.2 в) яка складає $d_l = 1,2$ мкм. Товщина зерен теж дещо зростає зі

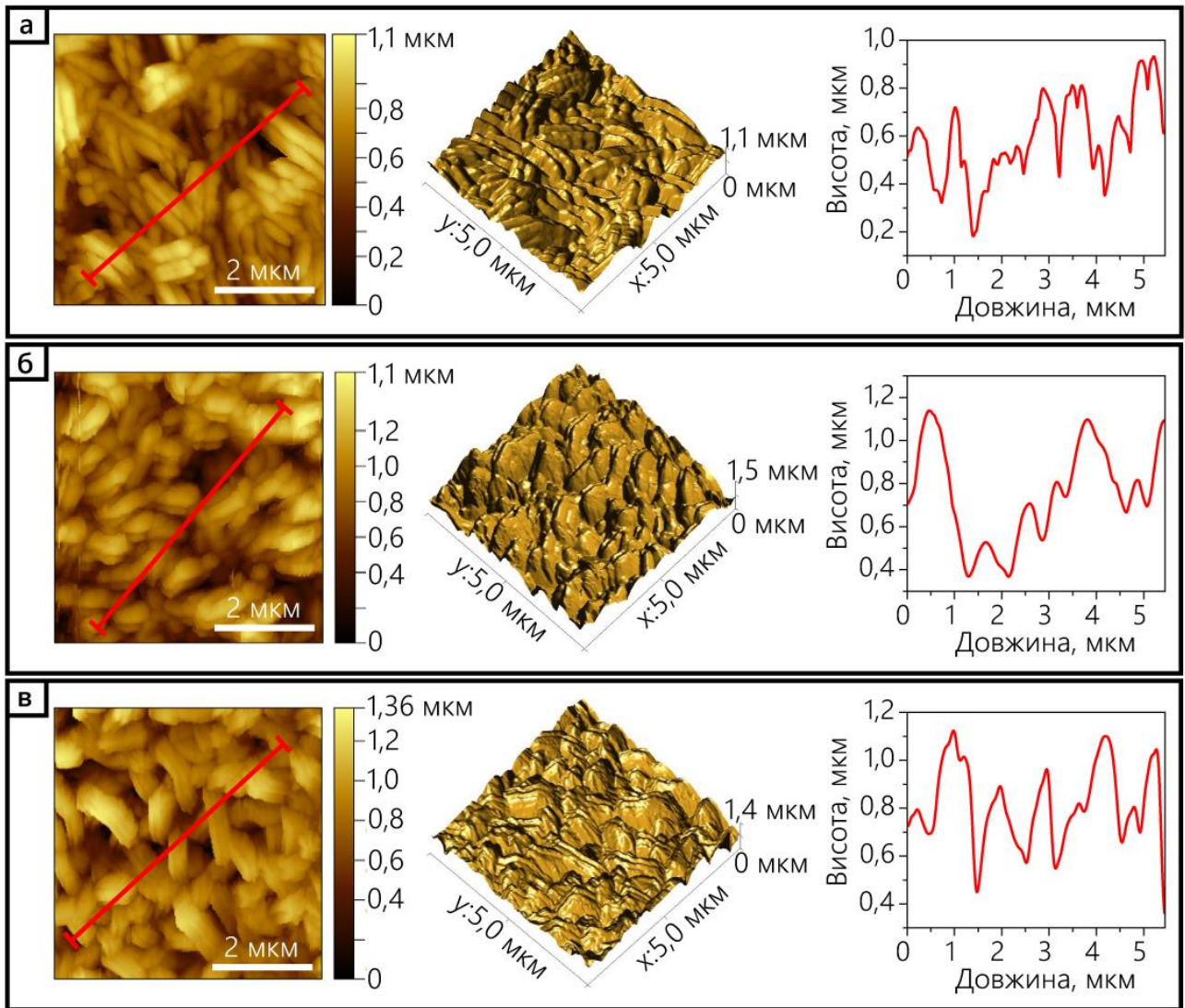


Рисунок 3.2 – Атомно-силові знімки морфології поверхні та відповідні АСМ профілі плівок Sn_xS_y , отриманих з шихти SnS_2 при різній T_s (серія В): B573 (а), B673 (б) та B723 К (в)

збільшенням температури підкладки від $d_w = 0,2$ мкм, для зразка B573 (рис.3.2 а), до $d_w = 0,5$ мкм для зразка B723 (рис.3.2 в). Шорсткість (R_{ms}) поверхні зразків становить $0,2$ мкм.

Ці результати добре корелюють з результатами досліджень кристалічної структури шарів отриманих методом СЕМ та надають додаткову інформацію про морфологію їх поверхні.

Оскільки матеріал SnS_2 має перспективу свого використання в якості віконного шару тонкопліткових СЕ, нами було досліджено вплив T_s на морфологію поверхні плівок Sn_xS_y товщиною $d = 0,05$ мкм (серія А). Така товщина шару дисульфиду олова забезпечує 60-75 % пропускання сонячного

випромінювання у діапазоні довжин хвиль $\lambda = (500-1100)$ нм до поглинального шару приладу [119].

Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок (серії А) наведені на рис 3.3. З них видно, що шари (А523 та А548) є полікристалічними та складаються з пластинчастих зерен, як і у випадку більш товстих плівок Sn_xS_y (серії В) (рис 3.1).

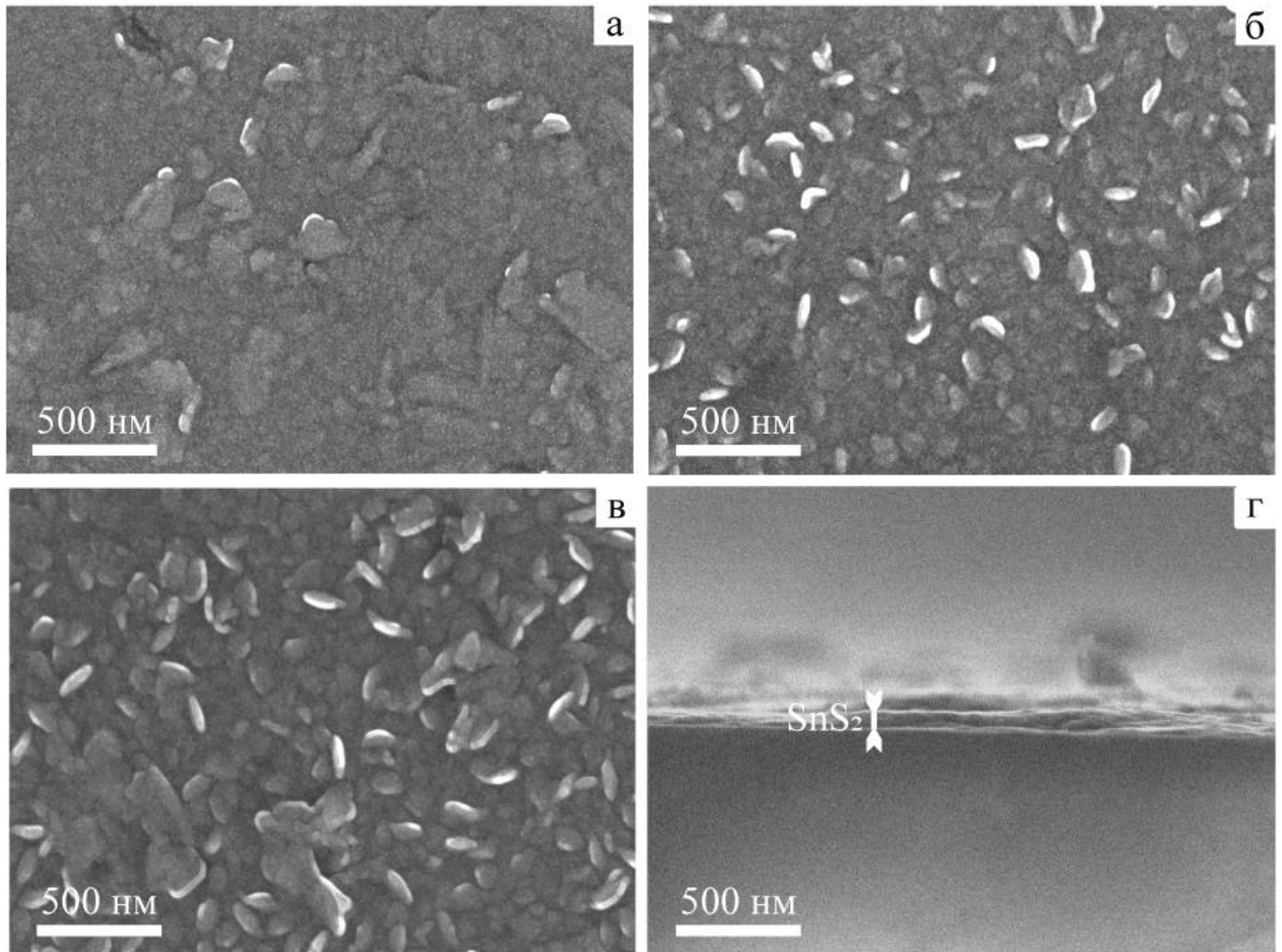


Рисунок 3.3 – Електронно-мікроскопічні знімки морфології поверхні плівок, отриманих з шихти SnS_2 при різній T_s (серія А): А448 (а), А523 (б) та А548 (в) та типова фрактограма сколу плівки (г)

Розмір кристалітів у таких плівках майже на порядок менший ніж у більш товстих шарах та складає в середньому $d_l = 0,1$ мкм та $d_l = 0,15$ мкм для зразків А523 та А548, відповідно. Зразок А448 можливо є квазіаморфним оскільки зерен на його поверхні не спостерігається (рис. 3.3 а).

Для зразків серії А товщина плівок була визначена фрактографічно (рис. 3.3 г) та складала в середньому $d = 50$ нм. Ці результати додатково були підтвержені методом атомно-силової мікроскопії, де товщина шару була знайдена за висотою профілю сходинки. На рис. 3.4 наведений знімок поверхні плівки зі сходинкою (рис. 3.4 а) та відповідні АСМ профілі (рис. 3.4 б) для плівки А448.

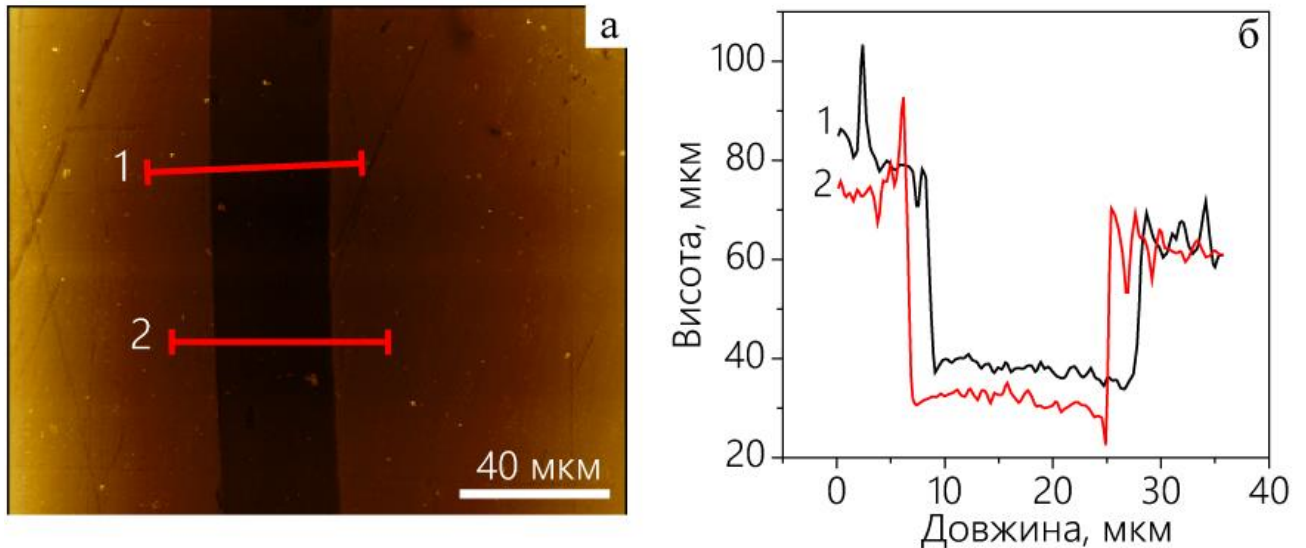


Рисунок 3.4 – Атомно-силовий знімок плівки зі сходинкою (а), яка використовувалась для визначення товщини шару, та відповідні АСМ профілі плівки А448 (б)

В результаті аналізу отриманих результатів було зафіксовано тенденцію до збільшення шорсткості поверхні зразків в діапазоні $R_{ms} = (0,04-0,25)$ нм зі зростанням T_s . Встановлено, що середня висота зерна для плівок А523 та А548 складає $d_h = 0,2$ мкм та $d_h = 0,25$ мкм, відповідно.

3.1.2 Плівки отримані з вихідної шихти SnS

На рис. 3.5 наведені електронно-мікроскопічні знімки плівок (серії С), які були отримані з вихідної шихти SnS при різній T_s . Як і у випадку з плівками осадженими з вихідної шихти SnS₂ (серії В), ці зразки складаються з хаотично орієнтованих пластинчастих кристалітів розмір яких зростає з 0,13 до 0,6 мкм при збільшенні температури нанесення в інтервалі $423 < T_s < 723$ К (рис. 3.5 а-г).

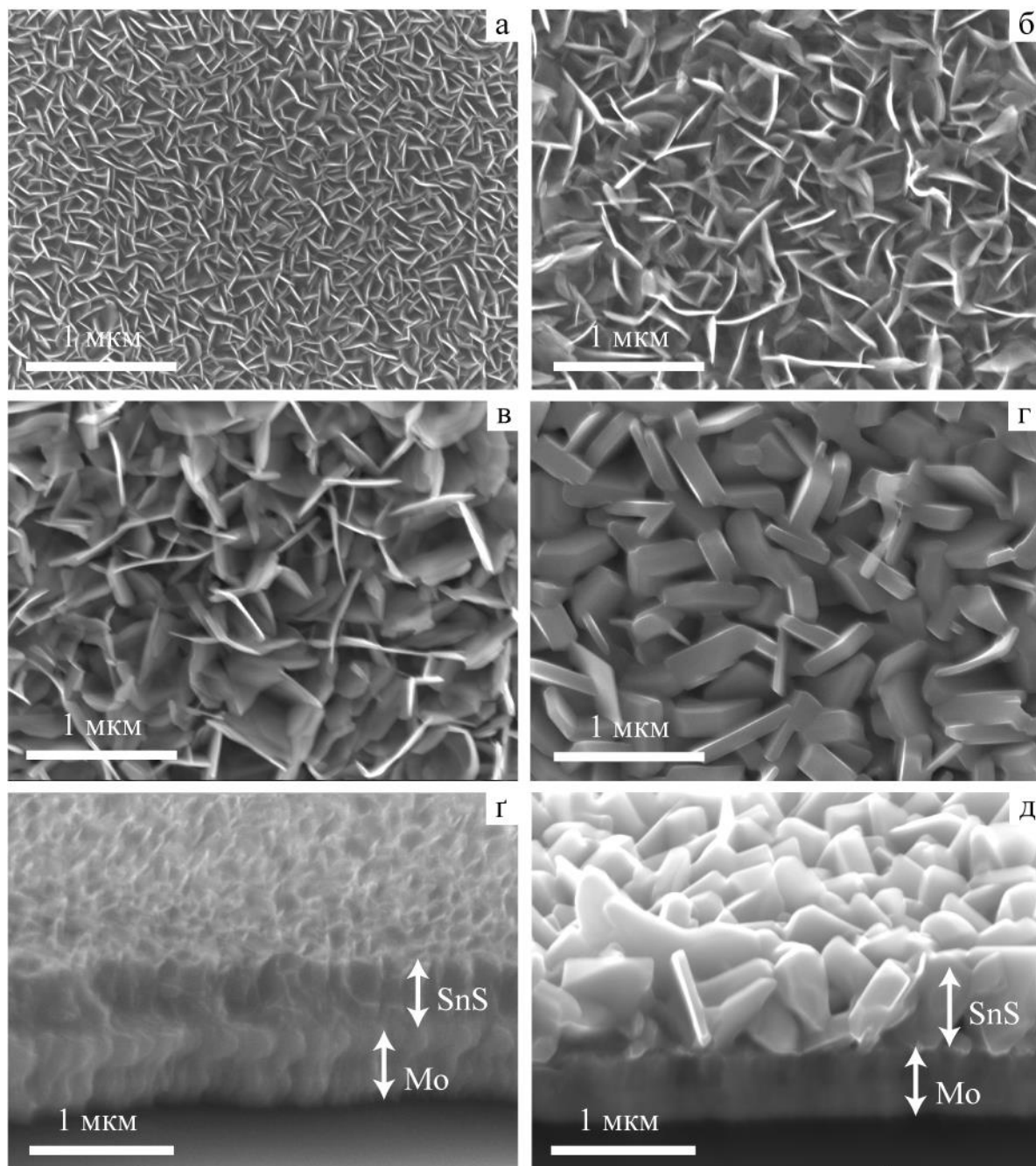


Рисунок 3.5 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні та сколу плівок Sn_xS_y , отриманих з шихти SnS при різній T_s (серія C): C423 (а), C523 (б), C623 (в), C723 (г); та фрактограма сколу плівок C523 (г) та C723 (д)

Слід зазначити, що високотемпературний зразок C723 (рис. 3.5 г) має покращену кристалічну структуру за рахунок збільшення розмірів та товщини пластинчастих кристалітів. Як було показано в попередній роботі для тонкоплівкових SE на основі SnS [118], збільшення розміру зерна поглинального шару приводить до зменшення рекомбінаційних втрат на границях зерен та збільшує загальний ККД фотоперетворювачів. Таким чином,

якість кристалічної структури зразків може бути суттєво покращена шляхом збільшення T_s . Саме тому зразок С723 з найкращими структурними характеристиками у подальшому використовувався для формування гетероперехідних СЕ на основі шарів SnS.

З фрактографічних досліджень зразків було встановлено, що пластинчасті кристаліти орієнтовані перпендикулярно до підкладки. Саме така орієнтація необхідна при розробці високоефективних тонкоплівкових СЕ, оскільки стовпчаста структура поглинаючого шару сприяє зменшенню втрат носіїв заряду внаслідок їх рекомбінації на межах зерен. Товщина плівок отриманих в інтервалі температур $423 \text{ K} < T_s < 723 \text{ K}$ в середньому складала 500 нм (рис. 3.5 г, д).

В таблиці 3.1 наведені узагальнені результати дослідження морфології поверхні та сколу зразків методами СЕМ та АСМ для Серії А, В та С.

3.2 Структурні і субструктурні особливості плівок SnS₂

Дифрактограми від шихти та плівок SnS₂ отриманих при різних температурах підкладки, наведені на рис. 3.6. Аналіз рентгенограм показав, що на дифрактограмах від конденсатів фіксуються відбиття від кристалографічних площин (001), (100), (002), (011), (003), (110), (111), (004) для гексагональної, (103), (202), (011), (305) орторомбічної та (101), (211) кубічної фази. Положення цих піків добре узгоджується з даними JCPDS для фаз SnS₂, Sn₂S₃ та Mo (картки № 96-900-0614, 96-901-1237, 96-900-8544 відповідно). Домінуючим за інтенсивністю було відбиття від кристалографічних площин (001), (100) та (002) гексагональної фази дисульфиду олова. Таким чином, плівки одержані в інтервалі температур $473 < T_s < 723 \text{ K}$ в основному містять гексагональну фазу SnS₂. Одночасно в шарах виявлена невелика кількість сполуки Sn₂S₃ з орторомбічною структурою [120].

Таблиця 3.1 - Параметри морфології поверхні (геометричні розміри зерен) та сколу (товщини плівок) зразків Sn_xS_y отриманих при різних технологічних умовах для серій А, В та С

Назва зразка	Параметри визначені методом						
	СЕМ, мкм		АСМ, мкм				
	d	d_l	d	d_l	d_h	d_w	R_{ms}
Серія А							
A448	0,05	---	0,05	---	---	0,2	0,04
A523		0,1		0,1	0,2		0,2
A548		0,15		0,15	0,25		0,25
Серія В							
B473	1	1	---	---	---		~0,2
B523			1,2	0,2	0,3		
B573		0,7		---	---		
B623		0,8	0,7	0,4	0,4		
B673		1,2	1,2	0,5	0,5		
B723							
Серія С							
Назва зразка	Параметри визначені методом СЕМ, мкм						
	d	d_l	d_w				
C423	0,5	0,13	>0,05				
C523		0,38					
C623		0,58					
C723		0,6	0,13				

Розрахунки за методом обернених полюсних фігур (рис. 3.7) дозволили визначити у плівках SnS_2 з гексагональною структурою аксіальну текстуру росту [002], досконалість якої залежала від режимів отримання плівок. Цей напрям співпадає з напрямом найбільш швидкого росту кристалітів. Подібна текстура росту для плівок SnS_2 також спостерігалася дослідниками у роботах [121-123]. Залежність орієнтаційного фактору від температури підкладки для плівок з гексагональною фазою представлена на вставці рис. 3.7. Як видно з рисунку, текстурованість досліджених шарів є досить високою (для $T_s=473$ К, $f = 3,66$). Зі збільшенням температури підкладки орієнтаційний фактор зменшує своє значення (мінімум спостерігається при $T_s = 675$ К) але потім досконалість текстури дещо покращується. Такий характер залежності також спостерігався авторами роботи при дослідженні халькогенідів сполук групи A_2B_6 [124].

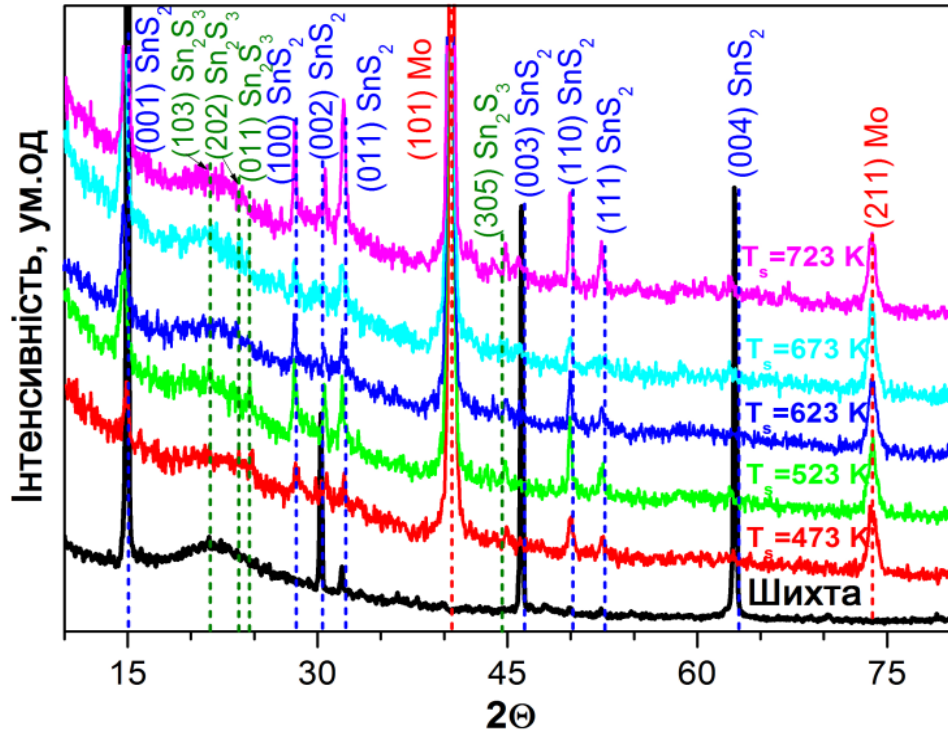


Рисунок 3.6 – Дифрактограми від шихти та зразків отриманих при різній температурі підкладки

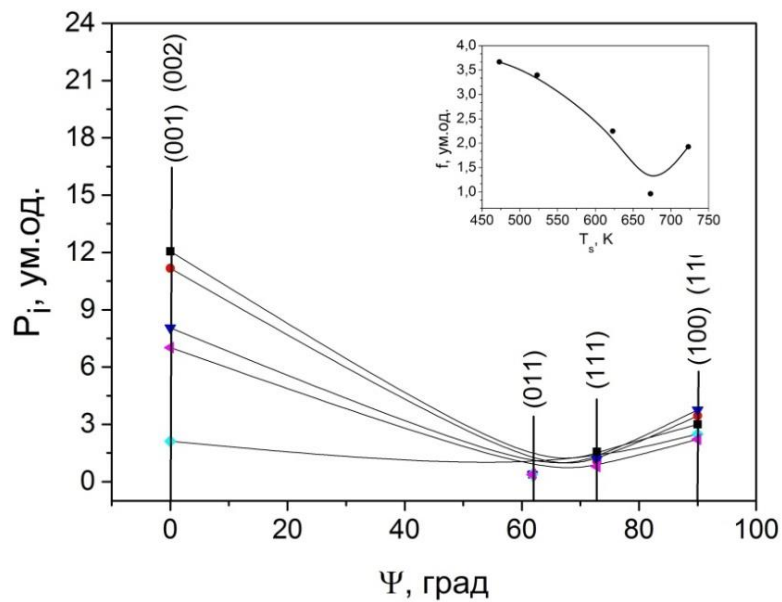


Рисунок 3.7 – Залежність полюсної густина P_i від кута φ між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої площини та орієнтаційного фактору (на вставці) для плівок SnS_2 (T_s : 473 К (■), 523 К (●), 623 К (▼), 673 К (◆), 723 К (◀))

Залежність значень сталої ґратки, розрахованих методом Нельсона – Рілі, від температури підкладки представлена на рис. 3.8. Було встановлено, що параметри елементарної комірки фази SnS_2 монотонно збільшують своє значення від $a = 0,3637$ нм до $0,3647$ нм та від $c = 0,5703$ до $0,5743$ нм зі зростанням температури підкладки від $T_s = 473$ К до 723 К.

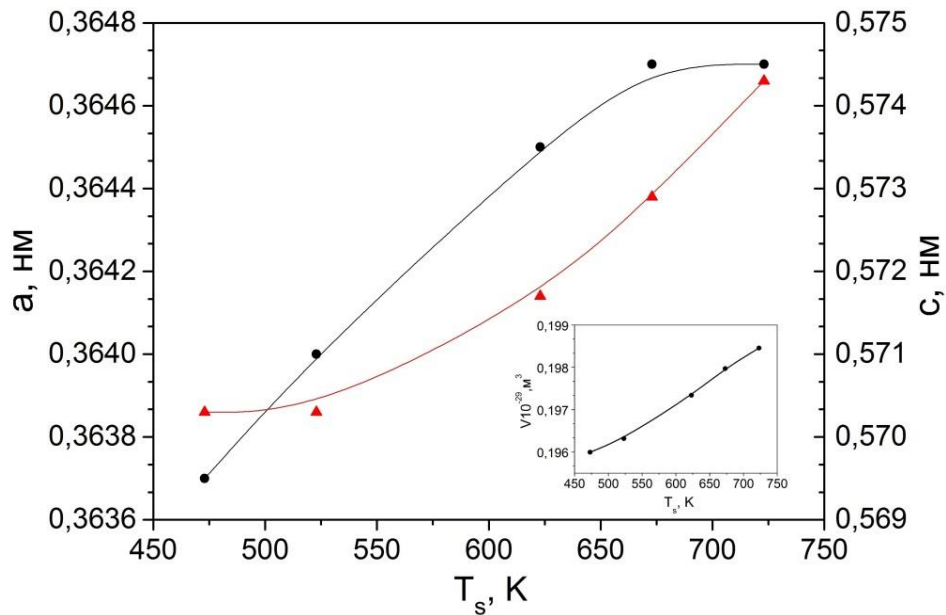


Рисунок 3.8 – Залежність сталої ґратки a (●), c (▲) шарів SnS_2 , розрахованої методом Нельсона – Рілі, та об'єму елементарної комірки V (на вставці) від температури підкладки T_s для гексагональної фази

Розраховані експериментально значення a , c , для плівок дисульфиду олова, досить добре корелюють зі значеннями представленими у базі даних JCPDS для монокристалів сполуки ($a = 0,36380$ нм, $c = 0,58800$ нм). Однак значення параметру c є дещо меншими за довідникове, що може бути пов'язано із присутністю точкових дефектів кристалічної структури у плівках, які виникли за рахунок відхилення їх складу від стехіометричного (плівки дещо збіднені сіркою). Також на зміну значень кристалічної ґратки, у плівках дисульфиду олова, можуть впливати розмірні ефекти, що може бути пояснено малою товщиною пластинчастих кристалітів (рис. 3.1). Близькі результати були одержані авторами [125] для плівок SnS_2 нанесених при 548 К методом плазмо-хімічного вакуумного осадження на скляних підкладках ($a = 0,36486$ нм, $c =$

0,59176 нм) та підкладках з підшаром FTO ($a = 0,36343$ нм, $c = 0,59741$ нм) [104].

В таблиці 3.2 наведені узагальнені дані розрахунку параметрів ґратки (a , c), розмірів ОКР (L), та орієнтаційного фактору (f) при різній T_s . За отриманими параметрами елементарної комірки a та c матеріалу було розраховано об'єм гексагональної ґратки дисульфиду олова (вставка рис. 3.8). Було встановлено, що об'єм елементарної комірки збільшує своє значення від $V=1,95 \cdot 10^{30}$ м³ до $V = 1,98 \cdot 10^{30}$ м³ при збільшенні температури підкладки.

Таблиця 3.2 – Результати розрахунку параметрів ґратки (a , c), розмірів ОКР (L), орієнтаційного фактору (f) та об'єму елементарної комірки (V).

T_s , К	Параметри ґратки, нм		$V \cdot 10^{-29}$, м ³	Розмір ОКР, нм				f , ум.од
	a	c		hkl				
				(001)	(111)	(100)	(002)	
473	0,3637	0,5703	0,195	21	25	32	32	3,66
523	0,364	0,5703	0,196	13	28	28	37	3,39
623	0,3645	0,5717	0,197	16	24	33	31	2,24
673	0,3647	0,5729	0,197	20	---	39	---	0,96
723	0,3647	0,5743	0,198	26	25	33	47	1,92

Результати визначення розміру ОКР в плівках також наведені у таблиці 3.2 та на рис. 3.9. Розрахунки проводились у напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (001), (100), (002), (100). Аналіз отриманих результатів свідчить, що прослідковується тенденція до збільшення розмірів ОКР у напрямках перпендикулярних площинам (001) (від $L \sim 21$ нм до $L \sim 26$ нм) та (002) (від $L \sim 32$ нм до $L \sim 47$ нм) при збільшенні температури конденсації шарів, що свідчить про покращення якості кристалічної структури зразків [120]. Розмір ОКР в напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (111) та (100) слабо залежав від T_s . Подібні значення $L = 25,8$ нм (за уширенням лінії

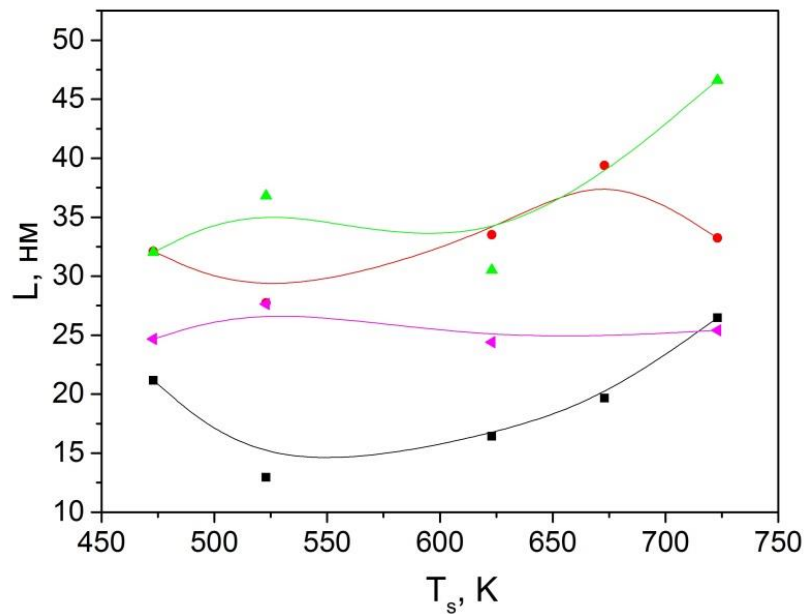


Рисунок 3.9 – Вплив температури підкладки T_s на розмір ОКР (L) шарів SnS_2 . Представлені значення приведені для кристалографічних площин: ■ – (001), ◀ - (111), ● – (100), ▲ – (002).

(111)) були отримані у роботі [125] для конденсатів нанесених плазмово-хімічним вакуумним осадженням при температурі 523 К.

3.3 Результати вимірювання ВАХ, σ - T залежностей та визначення параметрів глибоких пасток у плівках SnS_2

На рис. 3.10 представлені темнові ВАХ, побудовані в подвійних логарифмічних координатах, результати їх диференціювання $\eta = d(\lg I) / d(\lg U)$ та σ - T -залежності зняті на омичній ділянці ВАХ для шарів дисульфиду олова, отриманих при різній температурі підкладки T_s .

На омичній ділянці ВАХ нами була визначена питома провідність матеріалу плівок яка змінювалася в широкому інтервалі та становила $\sigma = (1,79 \cdot 10^{-7} - 1,80 \cdot 10^{-4}) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ці значення наведені у таблиці 3.3. Аналіз отриманих результатів свідчить, що прослідковується тенденція до збільшення питомої провідності σ матеріалу при збільшенні температури підкладки T_s , виключення зразок отриманий при $T_s = 673 \text{ К}$ який має провідність $\sigma = 1,79 \cdot 10^{-7}$

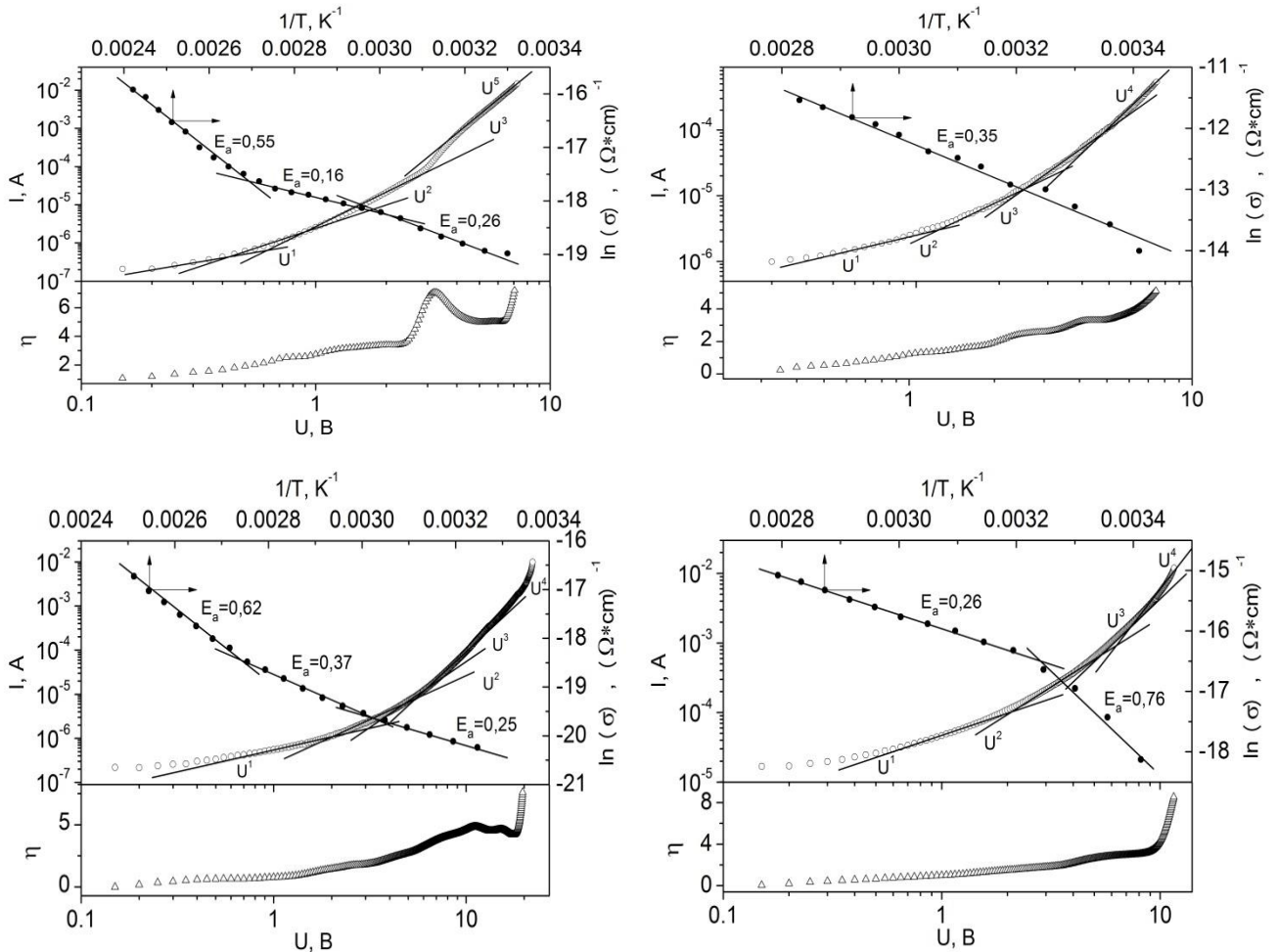


Рисунок 3.10 - ВАХ (—) сандвіч-структур Sn/SnS₂/Mo виміряні при кімнатній температурі, результати їх диференціювання η (8) та залежності $\log \sigma - 1/T$ (,) від зразків отриманих при T_s : 473 (а), 573 (б), 623 (в) та 673 К (г)

$\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Це може бути пов'язано із компенсованим станом матеріалу з приблизно однаковою концентрацією донорних та акцепторних центрів.

Слід відмітити що отримані результати добре корелюють з даними інших авторів. Так у роботах [135, 136] де плівки SnS₂ були отримані методом термічного вакуумного випаровування, спостерігалась схожа питома провідність зразків, яка складала 10^{-4} та $6\cdot 10^{-5}$ $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ відповідно. Також деяка кореляція наших результатів спостерігається з даними роботи [137, 138], в якій питома провідність плівок, отриманих методом спреї-піролізу, зростала від $3,85\cdot 10^{-7}$ до $1,13\cdot 10^{-6}$ $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ зі збільшенням температури вимірювання.

Таблиця 3.3 - Параметри ЛС у 33 SnS₂ отримані шляхом аналізу ВАХ СОПЗ та σ - T залежностей.

T_s , К	Питома провідність σ , (Ом·см) ⁻¹	ВАХ ТОПЗ (Манфредотті)		Залежності σ - T	
		Глибина залягання, E_t , еВ	Концентрація N_t , см ⁻³	Активаційна енергія, E_a , еВ	
				Ця робота	Література
473	$3,44 \cdot 10^{-7}$			0,16	0,14 [126, 127] 0,15 [127, 128] 0,18 [129]
				0,26	0,25 [130, 131] 0,26 [132]
		0,37	$2,99 \cdot 10^{14}$		
		0,39	$2,52 \cdot 10^{14}$		-
		0,48	$1,88 \cdot 10^{14}$		
		0,54	$1,31 \cdot 10^{14}$	0,55	
523	$8,05 \cdot 10^{-7}$			0,35	-
		0,47	$3,98 \cdot 10^{14}$		
		0,50	$3,47 \cdot 10^{14}$		
		0,52	$5,64 \cdot 10^{14}$		
573	$1,60 \cdot 10^{-5}$			0,30	
		0,38	$4,28 \cdot 10^{14}$		0,40 [129, 133, 134]-
		0,42	$4,13 \cdot 10^{14}$	0,43	
623	$1,56 \cdot 10^{-5}$			0,25	0,25 [130, 131] 0,26 [132]
				0,37	0,37 [104]
		0,44	$1,03 \cdot 10^{15}$		
		0,47	$7,47 \cdot 10^{14}$		
		0,50	$5,08 \cdot 10^{14}$		
		0,54	$5,43 \cdot 10^{14}$		
		0,56	$6,94 \cdot 10^{14}$		
				0,62	0,60 [129]
673	$1,79 \cdot 10^{-7}$			0,26	0,25 [130, 131] 0,26 [132]
		0,38	$4,28 \cdot 10^{14}$		
		0,42	$4,13 \cdot 10^{14}$		
				0,62	-
723	$1,80 \cdot 10^{-4}$			0,26	0,26 [132] 0,25 [130, 131]
		0,35	$3,13 \cdot 10^{14}$		
		0,37	$2,61 \cdot 10^{14}$	0,40	0,40 [129, 133, 134]

Разом з тим для монокристалів SnS₂, отриманих хімічним методом у [139], спостерігалась дуже висока питома провідність матеріалу $\sigma = 1,37 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

З рис. 3.10 видно, що на залежностях провідність-температура спостерігались дві-три лінійних ділянки з різним нахилом до осі температури. Кут нахилу цих ділянок, як правило, зменшується при зменшенні температури вимірювання. Такі залежності є характерними для матеріалу, що містить декілька видів акцепторів з різною енергією активації. Однак для ряду зразків ($T_s=673 \text{ К}$), спостерігалось збільшення кута нахилу прямих до осі температури при її зменшенні. Це може бути пояснено присутністю в плівці SnS₂ наряду з донорними акцепторних центрів. Таке явище характерне для компенсованих матеріалів [140], властивості яких близькі до власних напівпровідників. Вплив компенсації починає проявлятися при більш низьких температурах вимірювання, коли концентрація електронів стає близькою до концентрації акцепторних домішок. При цьому, кут нахилу прямих до осі T зростає від значення $\Delta E_d/2k$ до значення $\Delta E_d/k$, звідки можна визначити енергію активації донорних станів.

З кута нахилу залежностей провідність-температура були визначені енергії активації донорних домішок E_a які складають: $E_{a1} = 0,16$; $E_{a2} = (0,25-0,26)$; $E_{a3} = 0,30$; $E_{a4} = 0,35-0,37$; $E_{a5} = (0,4-0,43)$; $E_{a6} = 0,55$; $E_{a7} = 0,62$ та $E_{a8} = 0,76$ еВ. Точність розрахунків не перевищувала значення kT , тобто $\sim 0,026$ еВ. Узагальнені результати визначення енергії активації донорних центрів наведені у таблиці 2. Було встановлено, що для плівок дисульфиду олова отриманих при $T_s=473 \text{ К}$, $T_s=623 \text{ К}$, $T_s=673 \text{ К}$ та $T_s=723 \text{ К}$ спостерігалась енергія активації донорних локалізованих центрів, що дорівнювала $E_a=0,25-0,26$ еВ. Пасткові рівні з такими ж енергіями залягання спостерігались у плівках отриманих методом вакуумного термічного випаровування [135] та спреї-піролізу [137].

На відміну від наших результатів у роботі [133], на залежностях провідність-температура, було виявлено дві ділянки з різним кутом нахилу до осі напруги. В діапазоні температур 300-365 К енергія активації складала $E_{a1}=0,20$ еВ, а від 365 К до 400 К - $E_{a2}= 0,25$ еВ. У роботі [135], на залежностях $\sigma-T$, також спостерігались дві ділянки з різним нахилом до осі температур з

яких було знайдено активаційні енергії локалізованих станів. На ділянці нижче 242 К енергія активації донорів становила $E_{a1} = 0,26$ еВ, а на ділянці вище 242 К - $E_{a2} = 0,47$ еВ.

Типові ВАХ від сандвіч структур на основі плівок SnS_2 наведені на рис. 3.10. Їх вид був характерним для режиму СОПЗ. Додатково це було підтверджено з використанням процедури описаної в [141]. На залежностях струм – напруга в області високої напруженості поля, спостерігалось декілька лінійних ділянок з різним нахилом до осі напруги. Як правило, виділялися ділянки з залежністю струму від напруги виду: $I-U^1$, $I-U^2$, $I-U^3$, $I-U^4$ іноді $I-U^5$. Особливості ВАХ добре розрізняються на залежностях $\eta - \log U$, які дозволяють виявити тонку структуру кривих струм-напруга. Кожна точка цього графіку визначає кут нахилу кривої струм-напруга у подвійному логарифмічному масштабі до осі напруги. Як вказувалося раніше, залежності $\eta - \log U$ були одержані шляхом знаходження першої похідної у кожній експериментальній точці ВАХ СОПЗ. Математично задача зводилася до побудови згладжувального кубічного сплайна, що апроксимує експериментальні ВАХ та його диференціювання у вузлах.

Як показано у роботах [107, 110], метод ІС дозволяє побудувати залежності $h(E) = 1/e \cdot d\rho/dE_F - E_F$ безпосередньо за ВАХ СОПЗ (обернена задача експерименту), які фактично дають можливість реконструювати енергетичний розподіл пасток у ЗЗ матеріалу. При розрахунках параметрів ЛС їх глибина залягання знаходилась по положенню максимумів на залежностях $h(E)$, а концентрація визначалась за площею під відповідними кривими. Для обробки експериментальних даних нами використовувалося низькотемпературне наближення методу ІС [107]. При цьому застосовувались як точні [109], так і спрощені співвідношення методу [111]. Деякі результати реконструкції енергетичного розподілу пасток у зразках з використанням методу ІС наведені на рис.3.11.

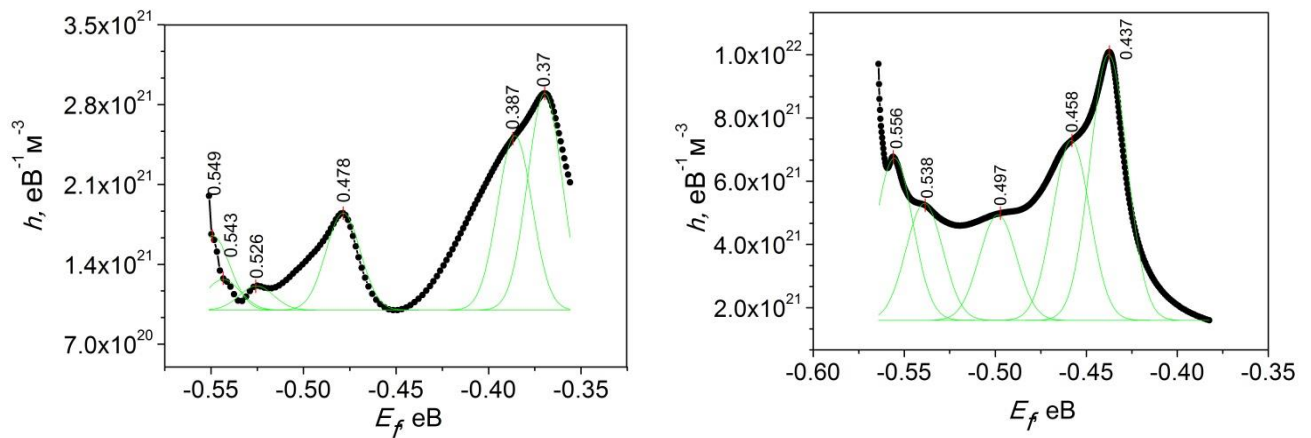


Рисунок 3.11 - Розподіл густини об'ємного заряду (h) по енергіям (E_f) у ЗЗ матеріалу для $T_s=423 \text{ K}$ (а) та $T_s=623 \text{ K}$ (б)

Результати розрахунків параметрів ЛС у плівках SnS_2 , отриманих в різних фізико-технологічних умовах, знайдені з ВАХ шляхом їх аналізу наведені у таблиці 3.3 Цим методом у зразках виявляється ряд груп пасток з найбільш ймовірною глибиною залягання, що складає: $E_{t1}=(0,52-0,55)$, $E_{t2}=(0,46-0,49)$, $E_{t3}=(0,43-0,45)$ та $E_{t4}=(0,35-0,39)$ еВ. Точність розрахунків не перевищувала kT , тобто $0,026$ еВ. Концентрація дозаповнення вільними носіями цих ЛС становила від $1,24 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ до $1,04 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Відповідно їх повна концентрація N_t є дещо вищою від цих значень. Більш детально параметри ЛС у ЗЗ SnS_2 отримані шляхом аналізу ВАХ СОПЗ наведені у табл. 3.3.

Отримані результати перевірялися нами шляхом побудови за відомими значеннями E_t та N_t теоретичних ВАХ СОПЗ. Процедура їх побудови докладно описана в [107] і є коректною та точною оскільки використовує інтегрування. Відповідні вхідні (експериментальні) та вихідні (теоретичні) ВАХ наведені на рис.3.12. Як видно з рисунку, спостерігається непоганий збіг цих залежностей при низькій прикладеній напрузі, що свідчить про коректність отриманих результатів. Відмінність цих кривих при високій напрузі пов'язана з можливою присутністю у зразках більш мілких локалізованих станів, які при розрахунках теоретичних ВАХ СОПЗ не враховувалися.

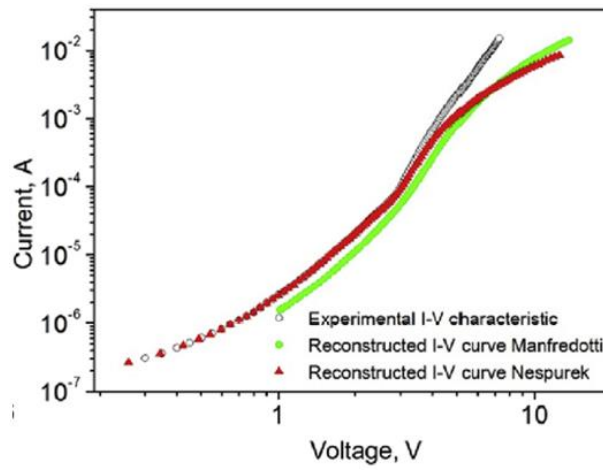


Рисунок 3.12 – Вхідні та відтворені за визначеними параметрами ЛС ВАХ для плівки одержаної за $T_s=423$ К

4 ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ПІДКЛАДКИ НА СТРУКТУРНІ І СУБСТРУКТУРНОГО ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК ZnO, MgO

4.1 Морфологія, структурні і субструктурні особливості плівок ZnO

Аналіз літературних джерел показав, що морфологія поверхні, структурні, субструктурні, оптичні, термоелектричні властивості, елементний склад плівок оксидів металів, нанесених методом пульсуючого спреї-піролізу, визначаються фізико- та хіміко-технологічними умовами їх отримання. У разі плівок ZnO, MgO найбільший вплив на такі властивості має температура підкладки T_s [142-143]. Саме тому її вплив на структурно-фазовий склад і інші властивості плівок і вивчався нами.

На рис. 4.1 представлені електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок оксиду цинку, отриманих при різних температурах підкладки. Як видно з рисунку, при температурах, що перевищують 473 К на підкладці утворювалися суцільні нанокристалічні плівки ZnO, які мали гарну адгезію до підкладки, а також характеризувалися відсутністю тріщин на поверхні. Середній розмір кристалітів в конденсатах становив $D_k = (25-270)$ нм (див. вставку рис. 4.1 г), він ріс при збільшенні температури нанесення шарів до 673 К. При цьому товщина плівок, яка була визначена методом фрактографії, становила $d = (0,8-1,2)$ мкм.

На рис. 4.2 а представлені дифрактограми від плівок ZnO, нанесених при різних температурах підкладки. Як видно з рисунка, на дифрактограмах від низькотемпературних зразків домінує дифракційна лінія на кутах $(35,60-36,10)^\circ$, яка відповідає відбиванню від площини (101) гексагональної фази ZnO. У плівках, отриманих при $T_s > 573$ К, домінують лінії на кутах $31,80^\circ$ і $34,80^\circ$, що відповідають відбиттям від кристалографічних площин (100) та (002) відповідно. Аналіз дифрактограм свідчить, що зразки є однофазними і містять тільки гексагональну фазу ZnO. Рентгендифрактометрично вторинних фаз та інших сполук в шарах виявлено не було.

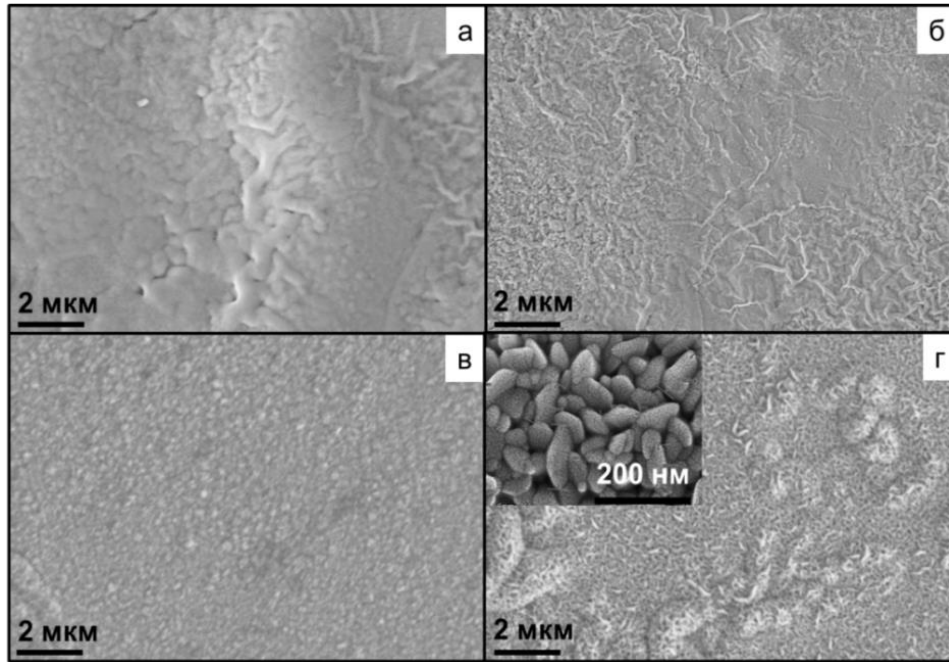


Рисунок 4.1 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок ZnO, нанесених на скляні підкладки при різній температурі T_s , К: 473 (а), 573 (б), 623 (в), 673 (г). На вставці (г) наведено зображення з високою роздільною здатністю поверхні плівки отриманої при 673 К

Надалі нами вивчалася якість текстури досліджених плівок. Розрахунки полюсної густини P_i дозволили виявити в шарах ZnO, отриманих при $T_s < 573$ К, аксіальну текстуру росту [100], яка при $T_s \geq 573$ К змінювалася на текстуру [002] (рис. 4.2 а, б). Залежності орієнтаційного фактора f плівок від температури підкладки (T_s) представлені на рис. 4.3 д. Як видно з рисунка, при збільшенні T_s відповідне значення орієнтаційного фактора збільшується, що свідчить про поліпшення якості текстури плівок. Зменшення f в шарах отриманих при 673 К пов'язано зі зміною напрямку текстури росту з [100] на [002].

Період кристалічної решітки матеріалу є характеристикою надзвичайно чутливою до зміни його стехіометрії, введення домішок, окислення тощо, тому прецизійне визначення цих величин дає можливість вивчити відповідні процеси.

Отримані значення параметрів кристалічної ґратки ZnO після 1-ї та 5-ї ітерації представлені в таблиці 4.1. На рис. 4.6 представлені залежності сталих ґратки a , c і їх відношення $(c/a)_{\text{ZnO}}$ в залежності від умов нанесення плівок.

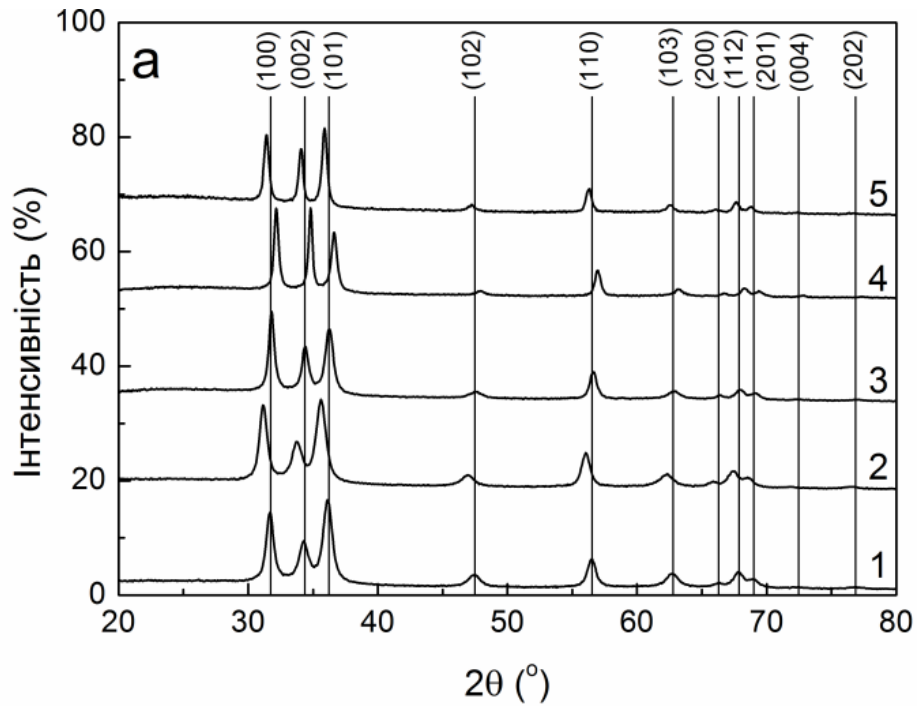


Рисунок 4.2 – Дифрактограми від плівок ZnO, отриманих при різних температурах підкладки T_s , К 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5) (а), Вертикальні лінії відповідають даним картки бази JCPDS № 01 -089-1397

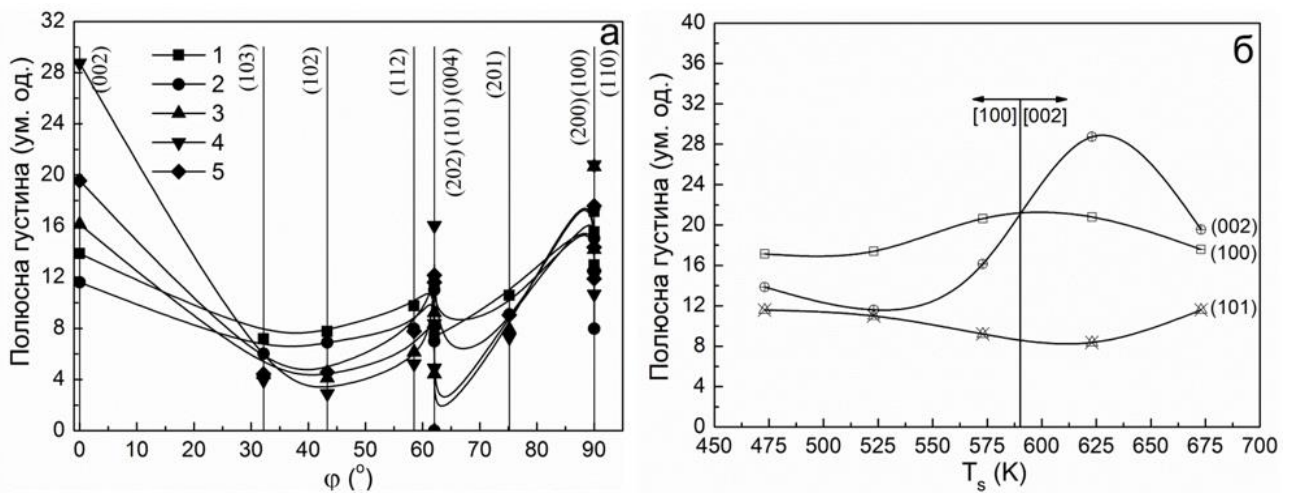


Рисунок 4.3 – Залежність полюсної густини P_i від кута φ між віссю текстури і нормаллю до площині що відбиває (а) для плівок ZnO і від температури підкладки T_s , К 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5), (б).

Як видно з рис. 4.4 а і таблиці 4.1 при збільшенні температури підкладки, розраховані значення a , c для плівок ZnO наближаються до довідкових даних, що пов'язано з поліпшенням стехіометрії плівок. Наближення складу

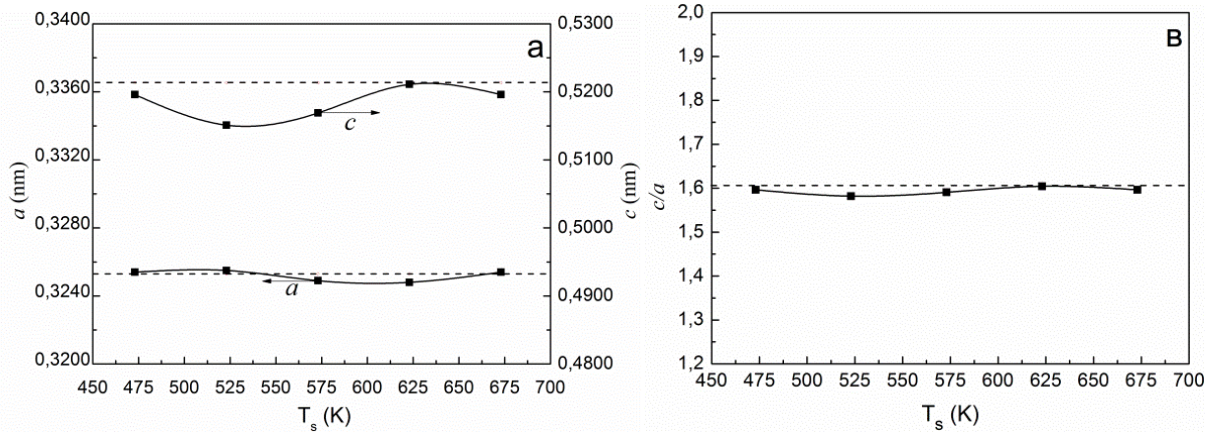


Рисунок 4.4 – Залежність постійних ґратки a , c і їх відношення $(c/a)_{\text{ZnO}}$ плівок ZnO від температури підкладки T_s (а, б). Горизонтальні лінії - значення характерні для стехіометричного матеріалу

Таблиця 4.1 – Результати розрахунку параметрів і обсягу кристалічної ґратки плівок ZnO методом Нельсона-Ріллі

Параметр	ZnO						$V_{\text{ком}}, \text{нм}^3$
	1 ітерація			5 ітерація			
$T_s, \text{К}$	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	c/a ($c/2a$)	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	c/a_{ZnO} ($c/2a$) _{CZTS}	
473	0,32524	0,52002	1,5989	0,32543	0,51957	1,5966	0,0477
523	0,32496	0,51880	1,5968	0,32554	0,51507	1,5822	0,0427
573	0,32461	0,51906	1,5990	0,32494	0,51693	1,5909	0,0473
623	0,32483	0,52095	1,6038	0,32477	0,52111	1,6046	0,0476
673	0,32524	0,52002	1,5989	0,32543	0,51957	1,5966	0,0477
Довідник	$a = 0,3253 \text{ нм}, c = 0,5213 \text{ нм}, c/a = 1,603, V_{\text{ком}} = 0,0478 \text{ нм}^3$ [JCPDS № 01-089-1397]						

високотемпературних конденсатів до стехіометричного підтверджується даними ЕДРС. Встановлено, що постійні ґратки матеріалу плівок змінювалися в діапазоні $a_{\text{ZnO}} = (0,32477- 0,32554) \text{ нм}$, $c_{\text{ZnO}} = (0,51507-0,52111) \text{ нм}$, $(c/a)_{\text{ZnO}} = (1,5822- 1,6046)$. Отримані значення добре корелюють з довідковими даними [100] і значеннями, розрахованими для плівок ZnO, нанесених методом спреї-піролізу в роботах [144-146].

Результати розрахунку середнього розміру ОКР і рівня мікрдеформацій трьома різними методами в напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (100) - (200), (101) - (202), (102) - (103) для плівок ZnO представлені в

таблиці 4.2. Слід зазначити, що значення L , ε , отримані з використанням методу потрійної згортки, є проміжними між даними, отриманими з використанням апроксимації рентгенівських ліній функціями Коші і Гаусса, як це і повинно бути з теоретичних міркувань. Це свідчить про достовірність результатів, отриманих з аналізу розширення рентгенівських ліній. Оскільки параметри субструктури плівок, визначені методом потрійної згортки є найбільш точними, обговорення результатів проводилося нами саме за ними. На рис. 4.5 наведені результати розрахунку L і ε в досліджених плівках методом потрійної згортки.

Таблиця 4.2 – Розміри ОКР (L) і рівень мікродеформацій (ε) плівок ZnO, отриманих при різних експериментальних умовах

Параметр	(hkl)	ZnO					
		L , нм			$\varepsilon \cdot 10^{-3}$		
		Функція апроксимації		Згортка	Функція апроксимації		Згортка
		Гаусса	Коші		Гаусса	Коші	
473	(100)-(200)	13,8	15,0	13,9	0,010	1,270	0,016
	(101)-(202)	11,1	11,0	11,1	0,001	0,080	0,007
	(102)-(103)	9,4	9,6	10,0	0,004	0,440	0,006
523	(100)-(200)	13,1	13,4	13,1	0,003	0,410	0,009
	(101)-(202)	10,8	11,9	10,9	0,014	1,650	0,035
	(102)-(103)	9,4	10,1	10,0	0,012	1,230	0,010
573	(100)-(200)	18,5	20,8	18,6	0,008	1,360	0,011
	(101)-(202)	11,8	10,1	11,9	0,014	2,420	0,027
	(102)-(103)	9,2	9,3	9,9	0,001	0,080	0,003
623	(100)-(200)	22,3	25,3	22,5	0,006	1,170	0,008
	(101)-(202)	16,4	13,2	16,7	0,009	2,420	0,015
	(102)-(103)	12,4	10,8	13,5	0,011	1,890	0,007
673	(100)-(200)	20,6	21,2	20,6	0,001	0,320	0,005
	(101)-(202)	18,2	13,4	19,1	0,010	3,210	0,012
	(102)-(103)	39,0	101,1	62,3	0,027	4,830	0,007

Як видно з таблиці 4.2 і рис. 4.7 а, в плівках ZnO при збільшенні температури підкладки від 473 К до 673 К проявляється тенденція до збільшення розмірів ОКР в напрямі [100] від $L \sim 14$ нм до ~ 21 нм, в напрямі [101] від $L \sim 11$ нм до ~ 20 нм і в напрямі [102] від $L \sim 10$ нм до ~ 63 нм. Подібні залежності $L-T_s$ спостерігалися нами в попередніх роботах [147] для сполук A_2B_6 (CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe), отриманих методом КЗО. У той же час, рівень мікродеформацій в

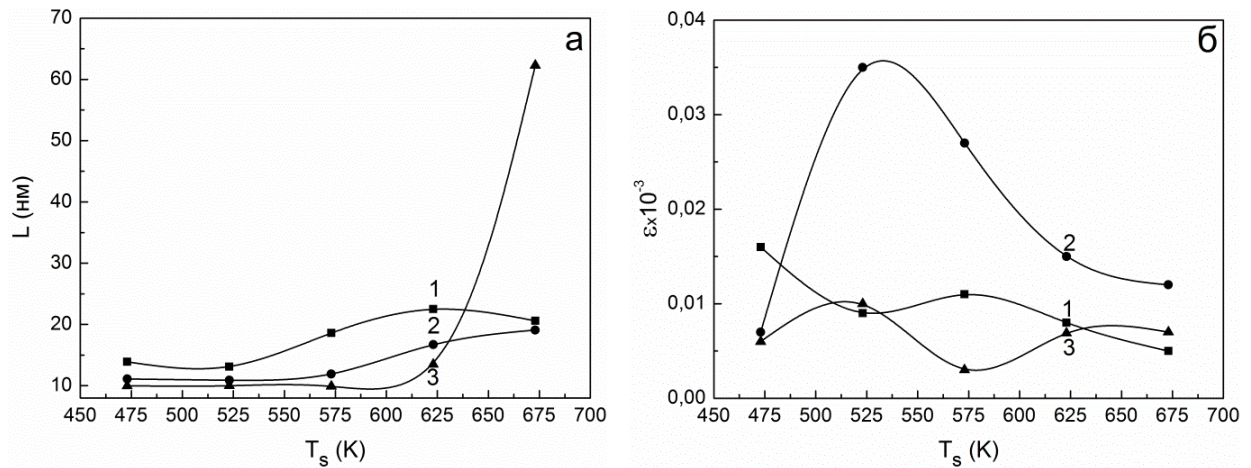


Рисунок 4.5 – Вплив температури підкладки на розміри ОКР (а) і рівень мікродеформацій (б) в плівках ZnO в напрямі перпендикулярному кристалографічним площинам (100) - (200) (1), (101) - (202) (2), (102) - (103) (3) Використано метод потрійний згортки. Похибка розрахунків в межах (15-20)%.

плівках ZnO в напрямі [100] зменшується від $\varepsilon \sim 1,6 \cdot 10^{-5}$ до $\sim 0,5 \cdot 10^{-5}$, в напрямі [101] від $\varepsilon \sim 3,5 \cdot 10^{-5}$ до $\sim 1,2 \cdot 10^{-5}$, а в напрямі [102] від $\varepsilon \sim 1,0 \cdot 10^{-5}$ до $\sim 0,7 \cdot 10^{-5}$, в тому ж інтервалі температур підкладок (рис. 4.7 б). Подібне зменшення ε при температурах підкладки $T_s > 573$ К спостерігалось в плівках CdTe і ZnTe [147].

Слід зазначити, що розраховані значення деформацій в плівках ZnO значно нижче наведених авторами роботи [148], де плівки ZnO були отримані методом спреї-піролізу при $T_s = 673$ К і різної концентрації дигідрата ацетату цинку (0,05-0,15) М. авторами було встановлено, що рівень мікродеформацій в плівках ZnO склав $\varepsilon = (3,7-5,8) \cdot 10^{-4}$ в напрямі [100].

4.2 Морфологія, структурні і субструктурного особливості плівок MgO

Широкозонні напівпровідники сполуки групи A_2B_6 привертають підвищену увагу дослідників через їх унікальні електрофізичні і оптичні властивості [149]. Оксид магнію який те ж відноситься до цієї групи є стабільним в сухій атмосфері, має кристалічну структуру типу NaCl, велике значення ширини ЗЗ ($E_g = 7,3$ eV), високу теплопровідність і температуру плавлення ($T_m = 3125$ К) [149-154].

Отримують плівки і наноструктури оксиду магнію різними методами: імпульсним лазерним і термічним випаровуванням, магнетронним і високочастотним катодним розпиленням, хімічним осадженням з газової фази, методом спреї-піролізу та ін. [153,155-159]. Але останнім часом при нанесенні плівок оксидів металів все більшу увагу стали привертати безвакуумні методи отримання. До них зокрема відноситься метод спреї-піролізу. Цей метод має незаперечні переваги при осадженні плівок оксидів металів завдяки своїй дешевизні і простоті обладнання, великій швидкості нанесення шарів, можливості отримання плівок на підкладках великої площі з різних прекурсорів.

Більшість авторів досліджували структурні, електричні та оптичні властивості плівок MgO, отриманих методом спреї-піролізу з використанням прекурсорів на основі ацетату і ацетилацетонату магнію [159-164]. Нами досліджувалися структурні і субструктурні властивості плівок синтезованих з розчину хлориду магнію.

Електронно-мікроскопічні знімки поверхні отриманих плівок представлені на рисунку 4.6. Їх аналіз свідчить що плівки мають полікристалічну структуру.

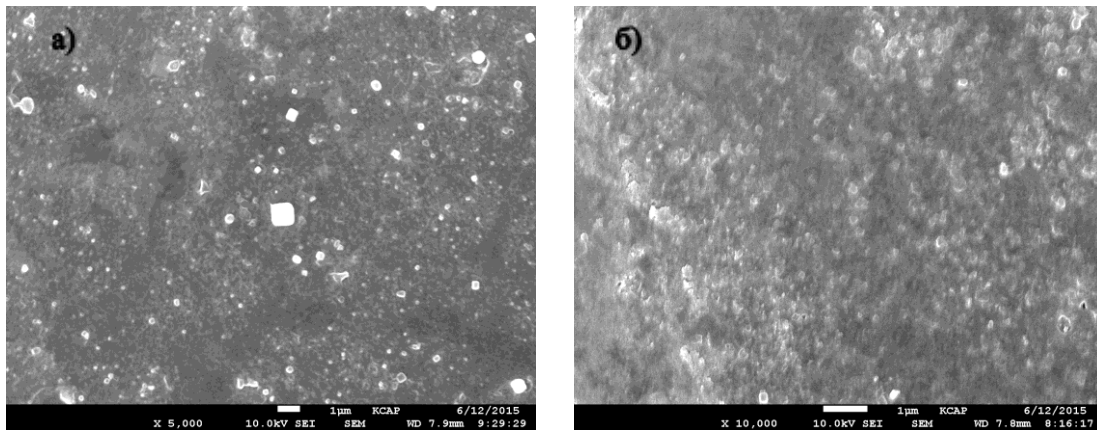
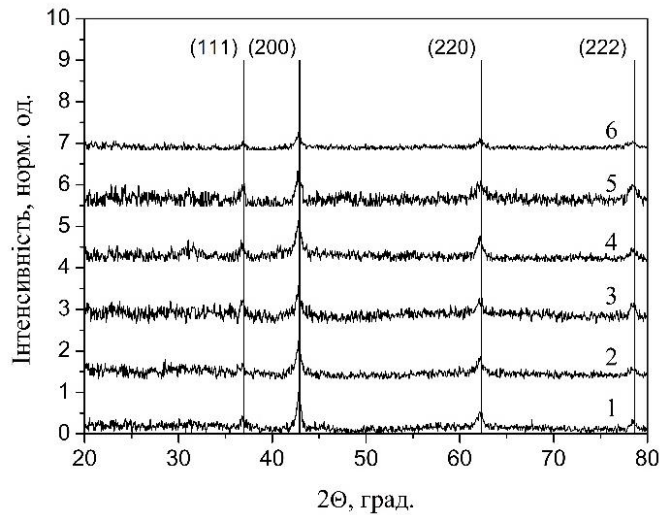
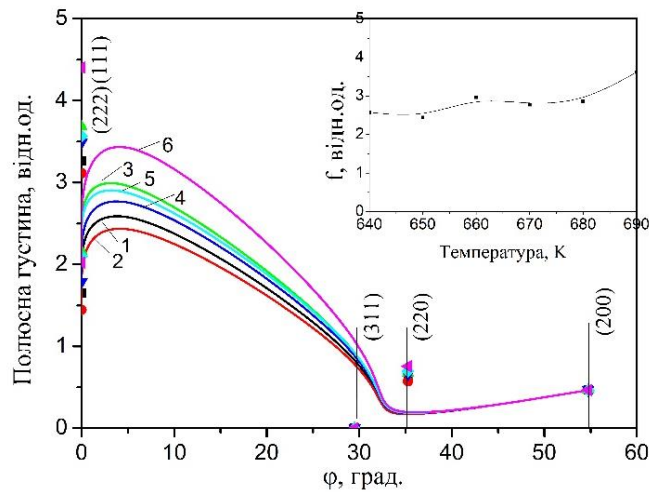


Рисунок 4.6 – Мікрознімки поверхні плівок, отриманих при T_s , К 640 (а) и 650 (б)

Дифрактограми від плівок, отриманих при температурах підкладки $T_s = 640 - 690$ К, представлені на рис. 4.7 а. Як показав аналіз, всі лінії, що спостерігалися на них, належать кубічній фазі MgO. Відбивань від кристалографічних площин інших фаз на рентгенограмах не спостерігалось, це



а)



б)

Рисунок 4.7 – Дифрактограми (а) і залежність полюсної густини P_i від кута ϕ між віссю текстури і нормаллю до площини що відбиває (б) від зразків, отриманих при T_s , К: 640 (1), 650 (2), 660 (3), 670 (4), 680 (5) і 690 (6) (на вставці - залежність орієнтаційного фактора f від температури підкладки T_s)

свідчить про однофазність зразків (з точністю методу), отриманих в дослідженому інтервалі температур. Слід зазначити, що в плівках отриманих при температурах підкладки $T_s < 640$ К, нами спостерігалися гідроксильні сполуки магнію [96].

Аналіз дифрактограм показав, що домінуючими за інтенсивністю були відбиття від кристалографічних площин (111) та (200) кубічної фази оксиду магнію, що свідчить про присутність в плівках текстури росту. Розрахунок полюсної густини і орієнтаційного фактора (рис. 4.7 б) підтвердив існування в

шарах яскраво вираженої аксіальної текстури росту [111]. Подібна текстура спостерігалася також іншими дослідниками, наприклад, в роботах [163-165].

Залежність орієнтаційного фактору від температури підкладки представлена на вставці рис. 4.7 б. З рисунка видно, що досконалість текстури плівок у міру збільшення температури осадження дещо покращується.

Залежність періоду решітки MgO від температури підкладки під час осадження плівок представлена на рис. 4.8. пунктирна лінія на рисунку відзначені значення наведені для цього з'єднання в довіднику [166].

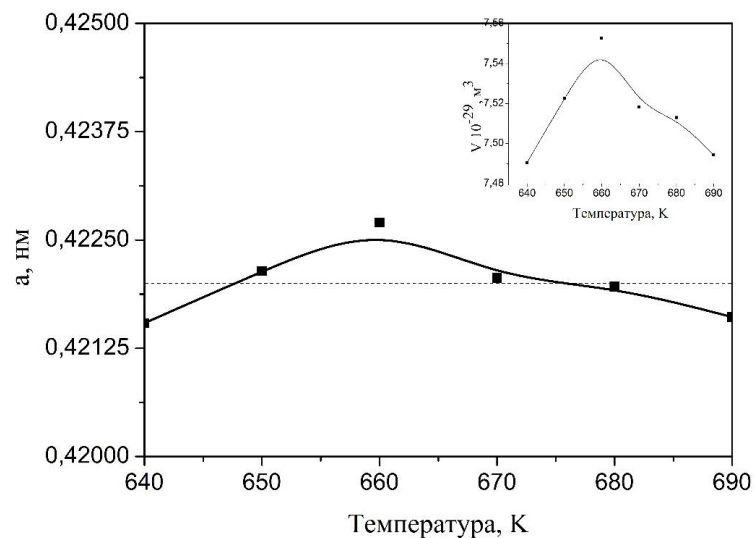


Рисунок 4.8 – Залежність постійної ґратки та об'єму кубічної комірки (вставка) плівок MgO від температури підкладки

Як видно з рисунка, період ґратки шарів MgO, отриманих при $T_s = 640$ К, дорівнює $a = 0,42154$ нм. Ці значення є дещо меншими довідкових. При збільшенні температури підкладки спостерігалася поступове зростання постійної ґратки матеріалу ($a = 0,42270$ нм при $T_s = 660$ К) до значень, що перевищують довідкові ($a = 0,42200$ нм [166]). При подальшому підвищенні T_s відбувалося деяке зменшення параметра ґратки MgO.

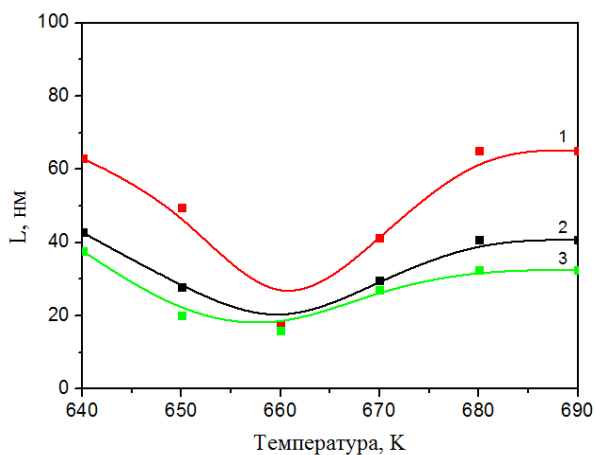
За результатами вимірювання постійних кристалічної ґратки матеріалу, нами був проведений розрахунок об'єму кубічної комірки оксиду магнію отриманих плівок (рис. 4.8, вставка). Встановлено, що підвищення температури підкладки від 640 К до 660 К приводить до збільшення цього об'єму від $V =$

$74,91 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$ до $V = 75,53 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$, при подальшому підвищенні T_s об'єм кубічної комірки поступово зменшується до $V = 74,94 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$. Довідкові значення V складають $75,15 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$.

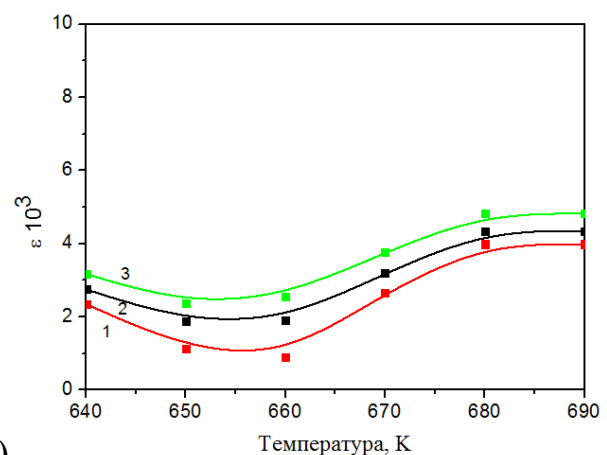
Розрахунки параметрів субструктури плівок MgO проводилися нами в напрямку [111] кристалічної решітки кубічної фази (по відбиттям від площини (111) і (222)). Результати розрахунків розмірів ОКР L і рівня мікродеформацій ε узагальнені в таблиці 4.3 і на рис. 4.9.

Таблиця 4.3 – Субструктурні особливості плівок MgO, отримані з використанням різних апроксимацій

T, K	(hkl)	$L, \text{ нм}$			$\varepsilon \cdot 10^3$		
		Апроксимація по		из свертки	Апроксимація по		из свертки
		Гауссу	Коши		Гауссу	Коши	
640	(111)-(222)	37,7	63,1	42,8	3,17	2,35	2,75
650	(111)-(222)	20,1	49,5	27,9	2,37	1,14	1,89
660	(111)-(222)	16,1	17,8	16,2	2,56	0,91	1,91
670	(111)-(222)	27,2	41,4	29,6	3,77	2,67	3,19
680	(111)-(222)	32,5	65,2	40,7	4,82	3,99	4,35
690	(111)-(222)	32,5	65,2	40,7	4,82	3,99	4,35



а)



б)

Рисунок 4.9 – Вплив температури підкладки на розмір ОКР L (а) і рівень мікродеформацій ε (б) в плівках MgO. Розрахунки проведені за допомогою апроксимацій Коши (3) і Гаусса (1), а також методом потрійної згортки (2)

З рисунка добре видно, що значення параметрів субструктури плівок, отримані за допомогою різних апроксимацій, добре корелюють між собою, що ми і повинні спостерігати згідно теоретичних міркувань. Це свідчить про достовірність отриманих результатів. Найбільш точними з них є значення отримані методом потрійної згортки функцій, які в подальшому і будемо обговорювати.

З рис. 4.9 а видно, що при збільшенні температури синтезу розмір ОКР в плівках в напрямку [111] спочатку зменшується від 43 нм ($T_s = 640$ К) до 16 нм ($T_s = 660$ К), а потім зростає до 41 нм ($T_s = 690$ К). Дещо менші значення ОКР $L = 15$ нм з використанням співвідношення Шеррера були отримані авторами [162] для плівок оксиду магнію синтезованих з розчину ацетілацетонату магнію при температурах 673 і 723 К. Подібні значення ($L = 16$ нм) наведені також в роботі [160], автори якої синтезували плівки MgO при температурі 673 - 873 К з розчину ацетату магнію з концентрацією 0,15 М, 90% етанолу, 5% HCl і 5% триетиленгліколю.

Залежність рівня мікродеформацій від температури синтезу для досліджених плівок (рис. 4.9 б) має характер подібний зміни розмірів ОКР. Мікродеформації в тонких шарах MgO спочатку дещо зменшуються за величиною від $\varepsilon = 2,75 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 640$ К) до $1,89 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 650$ К), а потім зростають до $4,35 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 690$ К).

ВИСНОВКИ

1. Методами сканувальної електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу було проведено дослідження структурних властивостей та морфології поверхні плівок SnS_2 отриманих методом термічного вакуумного випаровування шихти у КЗО. Показано, що отримані плівки дисульфїду олова складаються з зерен пластинчатої форми. Розмір кристалїтів змінюється в інтервалі $d = (0,7 - 1,2)$ мкм в залежності від температури підкладки. Середня товщина плівок складає $l = 1$ мкм.

2. Аналіз рентгенограм показав, що плівки одержані в інтервалі температур $473 \text{ K} < T_s < 723 \text{ K}$ в основному містять гексагональну фазу SnS_2 . Одночасно в шарах виявлена невелика кількість сполуки Sn_2S_3 з орторомбїчною структурою. У досліджених зразках спостерїгається аксіальна текстура росту [002]. Параметри кристалїчної ґратки плівок SnS_2 , збільшують своє значення в інтервалі $a = (0,3637-0,3647)$ нм; $c = (0,5703-0,5743)$ нм при збільшенні температури підкладки, що добре корелює з довідковими даними по стабїльній фазі сполуки SnS_2 .

3. Встановлено, що у плівках SnS_2 при збільшенні температури підкладки спостерїгається тенденція до зростання розмірів ОКР, у напрямках кристалографїчних площин (001), (002), в інтервалі $L_{(001)} = (28-39)$ нм, $L_{(002)} = (31-47)$ нм, що говорить про покращення якості кристалїчної структури зразків.

4. Дослідження електрофїзичних властивостей показали, що плівки SnS_2 мали питому провідність $\sigma = 1,78 \cdot 10^{-7} - 1,80 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Виявлена тенденція до збільшення питомої провідності при збільшенні температури підкладки T_s .

5. Аналіз залежностей провідність-температура дозволив визначити значення енергії активації E_a глибоких пасток у матеріалі, які складають: $E_{a1} = 0,16$; $E_{a2} = (0,25-0,26)$; $E_{a3} = 0,30$; $E_{a4} = (0,35-0,37)$; $E_{a5} = (0,40-0,43)$; $E_{a6} = 0,55$; $E_{a7} = 0,62$ та $E_{a8} = 0,76$ еВ.

Методом аналізу ВАХ у режимі СОПЗ, у плівках SnS_2 , були виявлені ЛС з енергїями: $E_{t1} = (0,35-0,39)$, $E_{t2} = (0,43-0,45)$, $E_{t3} = (0,46-0,49)$ та $E_{t4} = (0,52-0,55)$

еВ. Точність визначення E_t не перевищувала $kT \sim 0,026$ еВ ($T \sim 300$ К). Концентрація цих ЛС лежить в інтервалі $N_t = 1,24 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3} - 1,04 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Спостерігається кореляція між енергіями пасток визначеними з залежностей провідність-температура та ВАХ СОПЗ.

6. У роботі було проведено комплексне дослідження впливу температури підкладки T_s , при осадженні на структурні (якість текстури, значення постійної решітки) і субструктурного (розміри ОКР, рівень мікродеформацій, щільність дислокацій) характеристики нанокристалічних плівок оксидів цинку і магнію нанесених методом пульсуючого спреї-піролізу. Показано, що нанокристалічні плівки ZnO із середнім розміром кристалітів $\Delta D = (25-270)$ нм і товщиною $d = (0,8-1,2)$ мкм утворювалися при $T_s > 473$ К. Вони були полікристалічний, однофазними і містили гексагональну фазу.

7. Встановлено, що в плівках ZnO при збільшенні температури підкладки проявляється тенденція до збільшення розмірів ОКР ($L = (12-35)$ нм). Встановлено, що при збільшенні T_s рівень мікродеформацій в плівках ZnO зменшувався ($\varepsilon \sim (1,3-0,6) \cdot 10^{-5}$). Аналогічним чином поведився і рівень мікронапружень σ , який змінювався в діапазоні ($\sigma_{\text{ZnO}} = (0,71-0,47)$ МПа).

8. В результаті рентродифрактометричних досліджень було встановлено, що отримані плівки оксиду магнію були однофазними (з точністю методу) і містили кубічну фазу MgO. Вони мали яскраво виражену текстуру росту [111], якість якої поліпшувалася при збільшенні T_s . Були розраховані значення сталих кристалічної ґратки матеріалу ($a = (0,4215-0,4227)$ нм). Виявлено тенденцію до деякого збільшення a в інтервалі температур $T_s = (640-660)$ К, з подальшим зниженням значень сталих при високих температурах нанесення.

9. Встановлено, що розмір ОКР і рівень мікродеформацій в напрямі перпендикулярному кристалографічних площинах (111) становив $L \sim (16,2-42,8)$ нм і $\varepsilon \sim (1,89-4,35) \cdot 10^{-3}$ відповідно.

В результаті досліджень було показано, що змінюючи температуру підкладки можна отримувати плівки SnS₂, ZnO і MgO з керованими структурними властивостями.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Sánchez-Juárez A. Fabrication of SnS₂/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition / A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz // *Thin Solid Films*. – 2005. - V. 480–481. - P. 452–456.
2. George J. Absorption edge measurements in tin disulphide thin films / J. George, K.S. Joseph // *J Phys. D Appl. Phys.* – 2000. - V. 15. – P. 1109–16.
3. Gowers J.P. Mobility of electrons in SnS₂ single crystals / J.P. Gowers, P.A. Lee // *Solid State Commun.* – 1970. – V. 8. – P.1447–1449.
4. Huang Y. Tin Disulfide - An Emerging Layered Metal Dichalcogenide Semiconductor: Materials Properties and Device Characteristics / Y. Huang, E. Sutter, J.T. Sadowski [et al.] // *ACS Nano*. - 2014. – V. 8. – P. 10743–10755.
5. Burton L.A. Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn₂S₃, and SnS₂ / L.A. Burton, D. Colombara, R.D. Abellon [et al.] // *Chem Mater*. – 2013. – V. 25. – P. 4908–4916.
6. Abass A.K. Optical Parameters of Chemically Deposited Tin Disulphide / A.K. Abass, H.A. Jassim, K.J. Majeid [et al.] // *Phys Stat Sol.* – 1985. – V. 129. – P. 129–133.
7. Zhong H. Vertically aligned graphene-like SnS₂ ultrathin nanosheet arrays: Excellent energy storage, catalysis, photoconduction, and field-emitting performances / H. Zhong, G. Yang, H. Song [et al.] // *J Phys Chem C*. – 2012. – V. 116. - 9319–9326.
8. Shi C. Influence of annealing on characteristics of tin disulfide thin films by vacuum thermal evaporation / C. Shi, Z. Chen, G. Shi [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2012. – V. 520. – P. 4898–4901.
9. Sankapal B.R. Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for the deposition of large area (approximately 10 cm²) tin disulfide (SnS₂) thin films / B.R. Sankapal, R.S. Mane, C.D. Lokhande // *Mater Res Bull*. - 2000. – V. 35. – P. 2027–2035.

10. Shibata T. Electrical characterization of 2H-SnS₂ single crystals synthesized by the low temperature chemical vapor transport method / T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1991. – V. 52. – P. 551–553.
11. Andrade-Arvizu J. A. SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years / J. A. Andrade-Arvizu, M. Courel-Piedrahita, O. Vigil-Galán // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2015. – V. 26. – P. 4541–4556.
12. Sinsermsuksakul P. Development of Earth-Abundant Tin (II) Sulfide Thin-Film Solar Cells by Vapor Deposition: Doctoral dissertation / Prasert Sinsermsuksakul. - Harvard, 2013. – 137 p.
13. Sinsermsuksakul P. Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells / P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S.W. Lee // *Adv. Energy Mater.* – 2014. - V. 4. – P. 1400496(1-7).
14. Cifuentes C. Optical and structural studies on SnS films grown by co-evaporation / C. Cifuentes, M. Botero, E. Romero // *Brazilian J. Phys.* – 2006. – V. 36. – P. 1046–1049.
15. Shi C. Preparation of SnS₂ thin films by close-spaced sublimation at different source temperatures / C. Shi, P. Yang, M. Yao // *Thin Solid Films.* – 2013. - V. 534. – P. 28–31.
16. S. Kasap, P. Capper, *The Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (Berlin: Springer: 2007).
17. A comprehensive review of ZnO materials and devices / U. Ozgur, Ya.I. Alivov, A. Teke [et al.] // *Appl. Phys. Rev.* – 2005. – V. 98. – P. 041301(120pp).
18. Growth of thin ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis / V.V. Kireev, L.N. Dem'yanets, L. E. Li [et al.] // *Inorg. Mater.* – 2010. – V. 46, № 2. – P. 154-162.
19. Технологічні та матеріалознавчі аспекти створення світлодіодів на основі ZnO (Огляд) / І.І. Штеплюк, Г.І. Лашкар'юв, В.Й. Лазоренко [та ін.] // *ФХТТ.* – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 277-287.
20. Семикина Т. В. Оксидная электроника как одно из направлений прозрачной электроники / Т.В. Семикина, Л.Н. Шмырева // *Электроника и связь. Тематический выпуск «Электроника и нанотехнологии».* – 2010. – Т. 3. – С. 20-28.

21. Wang Z.L. Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications / Z.L. Wang // *Chin. Sci. Bull.* – 2009. – V. 54. – P. 4021-4034.
22. Djurisic A.B. ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications / A.B. Djurisic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen // *Prog. Quantum Electron.* – 2010. – V. 34, № 4. – P. 191-259.
23. Look D.C. Recent advances in ZnO materials and devices / D.C. Look // *J. Mater. Sci. Eng. B.* – 2001. – V. 80, № 1-3. – P. 383-387.
24. Thickness dependent H₂S sensing properties of nanocrystalline ZnO thin films derived by advanced spray pyrolysis / P.S. Shewale, G.L. Agawane, S.W. Shin [et al.] // *Sens. Actuators B.* – 2013. – V. 177. – P. 695-702.
25. A spray pyrolysis route to the undoped ZnO layer of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells / S. Glehill, A. Grimm, N. Allsop [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 517, № 7. – P. 2309-2311.
26. Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells / A. Crossay, S. Buecheler, L. Kranz [et al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2012. – V. 101. – P. 283-288.
27. Mahajan C. M. Intermittent spray pyrolytic growth of nanocrystalline and highly oriented transparent conducting ZnO thin films: effect of solution spray rate / C.M. Mahajan, M.G. Takwale // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 584. – P. 128-135.
28. CdSe-sensitized p-CuSCN/nanowire n-ZnO heterojunctions / C. Levy-Clement, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan [et al.] // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 12, № 12. – P. 1512-1515.
29. Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array / M. Krunk, A. Katerski, T. Dedova [et al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* – 2008. – V. 92, № 9. – P. 1016-1019.
30. Adachi S. Earth-abundant materials for solar cells: Cu₂-II-IV-VI₄ semiconductors / S. Adachi. – Chichester: John Wiley & Sons. – 2015. – 528 p.
31. Effect of temperature on thermal expansion and anharmonicity in Cu₂ZnSnS₄ thin films grown by co-sputtering and sulfurization / O. P. Singh, N. Muhunthan, V.

- N. Singh [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2014. – V. 146, № 3. – P. 452-455.
32. Kaune G. In situ XRD investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film growth by thermal co-evaporation / G. Kaune, S. Hartnauer, R. Scheer // phys. status solidi a. – 2014. – V. 211, № 9. – P. 1991-1996.
33. Theoretical study of structural, elastic and thermodynamic properties of CZTX (X = S and Se) alloys / S. Bensalem, M. Chegaar, D. Maouche [et al.] // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 589. – P. 137-142.
34. Spectral current-voltage analysis of kesterite solar cells / M. Buffiere, G. Brammertz, S. Oueslati [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2014. – V. 47, № 17. – P. 175101(5pp).
35. Vogel D. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials / D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52, № 20. – P. R14316(4pp).
36. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering / P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 82, №7. – P. 1117(3pp).
37. Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation / N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2006. – V. 252, № 15. – P. 5594-5597.
38. Epitaxial growth of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ on a Si(001) substrate by thermal co-evaporation / B. Shin, Y. Zhu, T. Gershon [et al.] // Thin Solid Films. – 2014. – V. 556. – P. 9-12.
39. Ramasamy K. The chemical vapor deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films / K. Ramasamy, M. A. Malik, P. O'Brien // Chem. Sci. – 2011. – V. 2, № 6. – P. 1170-1172.
40. Aqueous bath process for deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic absorbers / A. Wangperawong, J.S. King, S.M. Herron [et al.] // Thin Solid Films. – V. 519, № 8. – P. 2488-2492.
41. Shinde N.M. Properties of spray pyrolysis deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films / N.M. Shinde, R.J. Deokate, C.D. Lokhande // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2013. – V. 100. – P. 12-16.

42. Compositional optimization of photovoltaic grade $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films grown by pneumatic spray pyrolysis / M. Espindola-Rodriguez, M. Placidi, O. Vigil-Galan [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2013. – V. 535. – P. 67-72.
43. Mooney J.B. Spray pyrolysis processing / J.B. Mooney, S.B. Radding // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 1982. – V. 12. – P. 81-101.
44. Krunk M. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method / M. Krunk, E. Mellikov // *Thin Solid Films*. – 1995. – V. 270, № 1-2. – P. 33-36.
45. Preparations of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Si}$ heterojunctions on silicon substrates by sputtering / J. Xu, Y. Yang, Z. Cao [et al.] // *Optics*. – 2016. – V. 127, № 4. – P. 1567-1571.
46. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency / W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2014. – V. 4, № 7. – P. 1301465(5pp).
47. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals from Sn solutions / A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi [et al.] // *J. Cryst. Growth*. – 2012. – V. 341, № 1. – P. 38-41.
48. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition / S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98, № 1. – P. 013505(5pp).
49. Mitra A. Photoluminescence and ultraviolet laser emission from nanocrystalline ZnO thin films / A. Mitra // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 81, № 4. – P. 2025(4pp).
50. Structure and photoluminescence of Mn-passivated nanocrystalline ZnO thin films / X.T. Zhang, Y.C. Liu, J.Y. Zhang [et al.] // *J. Cryst. Growth*. – 2003. – V. 254, № 1-2. – P. 80-85.
51. Hu J. Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their use in amorphous silicon solar cells / J. Hu, R.G. Gordon // *Sol. Cells*. – 1991. – V. 30, № 1-4. – P. 437-450.
52. N and Al co-doping as a way to p-type ZnO without post-growth annealing / D. Snigurenko, E. Guziewicz, T.A. Krajewski [et al.] // *Mater. Res. Express*. – 2016. – V. 3, № 12. – P. 125907(8pp).
53. Горбик П.П. Хімічний метод одержання нанокристалічних текстурованих

- плівок оксиду цинку / П.П. Горбик, І.В. Дубровін, М.М. Філоненко // ФХТТ. – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 552-556.
54. Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis / E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yilmaz [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518, № 15. – P. 4076-4080.
55. Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural optoelectric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis / A. Zaier, F. Oum El az, F. Lakfif [et al.] // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2009. – V. 12, № 6. – P. 207-211.
56. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 426, № 1-2. – P. 68-77.
57. Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique / A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 252, № 22. – P. 7844-7848.
58. Riad A.S. Structural and DC electrical investigations of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique / A.S. Riad, S.A. Mahmoud, A.A. Ibrahim // *Phys. B*. – 2001. – V. 296, № 4. – P. 319-325.
59. Synthesis of ZnO nanorods by spray pyrolysis for H₂S gas sensor / S.D. Shinde, G.E. Patil, D.D. Kajale [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2012. – V. 528. – P. 109-114.
60. Nakayama N. Sprayed films of stannite Cu₂ZnSnS₄ / N. Nakayama, K. Ito // *Appl. Surf. Sci.* – 1996. – V. 92. – P. 171-175.
61. Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis / P. Singh, A. Kumar, Deepak [et al.] // *J. Cryst. Growth*. – 2007. – V. 306, № 2. – P. 303-310.
62. Study of ultrasonically sprayed ZnO films: thermal annealing effect / F. Ozutok, B. Demirselcuk, E. Sarica [et al.] // *Acta Phys. Pol. A*. – 2012. – V. 121, № 1. – P. 53-55.
63. Kogure T. Formation of ZnO nanocrystals in the cubic phase was reported by electron-beam-induced oxidation of ZnS surfaces during TEM observations / T.

- Kogure, Y. Bando // *J. Electron. Microsc.* – 1993. – V. 47. – P. 7903-7909.
64. Bates C. H. New high-pressure polymorph of zinc oxide / C.H. Bates, W.B. White, R. Roy // *Science*. – 1962. – V. 137, № 3534. – P. 993-996.
65. Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique / A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie [et al.] // *Opt. Mater.* – 2014. – V. 36. – P. 1123-1130.
66. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / F. Paraguay D., W. Estrada L., D.R. Acosta N. [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 350. – P. 192-202.
67. The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / R. Romero, D. Leinen, E.A. Dalchiele [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 515. – P. 1942-1949.
68. Schorr S. A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series / S. Schorr, H.-J. Hoebler, M. Tovar // *Eur. J. Mineral.* – 2007. – V. 19. – P. 65-73.
69. Effects of free electrons and quantum confinement in ultrathin ZnO films: a comparison between undoped and Al-doped ZnO / X.D. Li, T.P. Chen, P. Liu [et al.] // *Opt. Express*. – 2013. – V. 21, № 12. – P. 14131-14138.
70. Effect of substrate temperature on the nebulizer sprayed zinc oxide thin films / K. Dhanakodi, P. Thirunavukkarasu, R. Mariappan [et al.] // *Optik*. – 2016. – V. 127, № 5. – P. 2516-2520.
71. Chung J.-K. Structural and optical properties of be-doped ZnO nanocrystalline films by pulsed laser deposition / J.-K. Chung, W.-J. Kim, S. S. Kim [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2008. — V. 516, №12. — P. 4190–4193.
72. Sernelius B. E. Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy al doping / B. E. Sernelius, K.-F. Berggren, Z.-C. Jin[et al.] // *Physical Review B*. — 1988. — V. 37, №17. — P. 10244–10248.
73. Jung B. O. High-purity ultraviolet electroluminescence from n-ZnO nanowires/p⁺-Si heterostructure leds with i-MgO film as carrier control layer / B. O. Jung, J. H. Lee, J. Y. Lee [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. —

2012. — V. 159, №2. — P. H102.
74. Zheng B.-J. Optical and electrical properties of ZnO/CdO composite thin films prepared by pulse laser deposition / B.-J. Zheng, J.-S. Lian, L. Zhao, Q. Jiang // Chinese Physics Letters. — 2011. — V. 28, №1. — P. 16801.
75. Huang K. Preparation and characterization of Mg-doped zno thin films by sol–gel method / K. Huang, Z. Tang, L. Zhang [et al.] // Applied Surface Science. — 2012. — V. 258, №8. — P. 3710–3713.
76. Najim J. A. Effect Cd doping on the structural and optical properties of ZnO thin films / J. A. Najim, J. M. Rozaiq // International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy. — 2013. — V. 15. — P. 137–150.
77. Mondal S. Preparation of cadmium-doped ZnO thin films by silar and their characterization / S. Mondal, P. Mitra // Bulletin of Materials Science. — 2012. — V. 35, №5. — P. 751–757.
78. Mahendran R. Characterization of manganese doped zno (mzo) thin films by spin coating technique / R. Mahendran, M. Kashif, T. Siva Kumar [et al.] // IOSR Journal of Applied Physics. — V. 4, №3. — P. 62–68.
79. Singh A. Investigation of phase segregation in sol–gel derived ZnMgO thin films / A. Singh, A. Vij, D. Kumar [et al.] // Semiconductor Science and Technology. — 2013. — V. 28, №2. — P. 25004.
80. Salina M. Bandgap alteration of transparent zinc oxide thin film with Mg dopant / M. Salina, R. Ahmad, A. B. Suriani, M. Rusop // Transactions on Electrical and Electronic Materials. — 2012. — V. 13, №2. — P. 64–68.
81. Kim T. H. Fabrication of Mg-doped ZnO thin films by laser ablation of Zn:Mg target / T. H. Kim, J. J. Park, S. H. Nam [et al.] // Applied Surface Science. — 2009. — V. 255, №10. — P. 5264–5266.
82. Chen Z. Sythesis of magnesium oxide doped ZnO nanostructures using electrochemical deposition / Z. Chen, S. Li, Y. Tian[et al.] // 2012. — V. 7, №11. — P. 10620–10626.
83. Farag M. a Investigation of dielectric and optical properties of MgO thin films / M. a Farag, R. M. Mahani, G. M. Turkey, H. H. Afify // International Journal of Advancement In Engineering, Technology And Computer Sciences. — 2014. —

- V. 1, №1. — P. 1–9.
84. Wang W. B. Highly conformal magnesium oxide thin films by low-temperature chemical vapor deposition from $\text{Mg}(\text{H}_3\text{BNME}_2\text{BH}_3)_2$ and water / W. B. Wang, Y. Yang, A. Yanguas-gil [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2013. — V. 102. — P. 225–228.
85. Parkin S.S.P. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers / S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula [et al.] // *Nature Materials*. — 2004. — V. 3, №12. — P. 862–867.
86. Ikeda S. A perpendicular-anisotropy COFEB–MgO magnetic tunnel junction / S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto [et al.] // *Nature Materials*. — 2010. — V. 9, №9. — P. 721–724.
87. Vuoristo P. Adhesion and structure of rf- sputtered magnesium oxide coatings on various metal substrates / P. Vuoristo, T. Mäntylä, P. Kettunen // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 1986. — V. 4, №6. — P. 2932–2937.
88. Costache M. V. All magnesium diboride josephson junctions with Mgo and native oxide barriers / M. V. Costache, J. S. Moodera // *Applied Physics Letters*. — 2010. — V. 96, №8. — P. 82508.
89. Yamamori H. Improvement of uniformity of nbcn/MgO/nbcn josephson junctions for large-scale circuit applications / H. Yamamori, A. Shoji // *Superconductor Science and Technology*. — 1999. — V. 12, №11. — P. 877–879.
90. Sugiyama K. Ammonia synthesis by means of plasma over MgO catalyst / K. Sugiyama, K. Akazawa, M. Oshima [et al.] // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. — 1986. — V. 6, №2. — P. 179–193.
91. Nibbelke R. The oxidative coupling of methane over MgO-based catalysts: a steady-state isotope transient kinetic analysis / R. Nibbelke // *Journal of Catalysis*. — 1995. — V. 156, №1. — P. 106–119.
92. Mahadeva S. Magnetism of amorphous and nano-crystallized dc-sputter-deposited MgO thin films / S. Mahadeva, J. Fan, A. Biswas [et al.] // *Nanomaterials*. — 2013. — V. 3, №3. — P. 486–497.
93. Barannik A. A. Surface impedance of $\text{YBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films grown on Mgo

- substrate as a function of film thickness / A. A. Barannik, N. T. Cherpak, M. S. Kharchenko [et al.] // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. — 2013. — V. 26, №1. — P. 43–48.
94. Георгобиани А. Н. Физика соединений A_2B_6 / А. Н. Георгобиани, Л. А. Бовина, М. С. Бродин [et al.]. — Москва: Наука, 1986.
95. Kosyak V. Study of the structural and photoluminescence properties of CdTe polycrystalline films deposited by close-spaced vacuum sublimation / V. Kosyak, A. Opanasyuk, P.M. Bukivskij, Y.P. Gnatenko // *J Cryst Growth*. - 2010. - V. 312. - P. 1726–1730.
96. A.V. Dyachenko, A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov et al., Proc. The International Conference Nanomaterials: Applications And Properties .- 2014.- P. 01001.
97. Martinez-Tomas C. Substructural Properties and Anisotropic Peak Broadening in $Zn_{1-x}Mn_xTe$ Films Determined by a Combined Methodology Based on SEM, HRTEM, XRD, and HRXRD / C. Martinez-Tomas, O. Klymov, S. Agouram [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2016. – V.47 – P. 6645-6654.
98. Kurbatov D. Substrate-temperature effect on the microstructural and optical properties of ZnS films obtained by close-spaced vacuum sublimation / D. Kurbatov, H. Khlyap, A. Opanasyuk // *phys. status solidi a*. – 2009. – V. 206, № 7. – P. 1549-1557.
99. Morphological and structural characteristics of II-VI semiconductor thin films (ZnTe, CdTe, ZnS) / D. Kurbatov, V. Kosyak, M. Kolesnyk [et al.] // *Integr. Ferroelectr.* – 2009. – V. 103, № 1. – P. 32-40.
100. Selected power diffraction data for education and training (search manual and data cards) (Pennsylvania: International Center for Diffraction Data: 1998).
101. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум / Палатник Л.С. – Киев: Вища школа, 1983. – 264
102. Каган А.С. Применение тройной свертки в методе аппроксимации формы профилей рентгеновских дифракционных линий/ А.С. Каган, Л.М. Шишлянникова, А.П. Уникель // *Заводская лаборатория*. – 1980. – Т. 46, № 10. – С. 903-906.

103. Mote V.D. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles / V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole // *J. of Theor. and Appl. Phys.* – 2012. – V. 6. – P. 6.
104. Williams R.H. Band structure and photoemission studies of SnS₂ and SnSe₂/ R.H. Williams, R.B. Murray, D.W. Govan, J.M. Thomas, E.L. Evans // *J. Phys. C Solid State Phys.* – 1973. – V. 6. – P. 3631.
105. George J. Absorption edge measurements in tin disulphide thin films / J. George, K.S. Joseph // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2000. – V. 15. – P. 1109.
106. Pfister J.C. Note on the interpretation of space charge limited currents with traps / J.C. Pfister // *Phys. Status Solidi.* – 1974. – V. 24. – P. K15.
107. Opanasyuk A.S. High-temperature injection spectroscopy of deep traps in CdTe polycrystalline films / A.S. Opanasyuk, N.N. Opanasyuk, N.V. Tirkusova // *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* – 2003. – V. 6. – P. 444.
108. Stockmann F. An exact evaluation of steady-state space-charge-limited currents for arbitrary trap distributions / F. Stockmann // *Phys. Stat. Sol. A.* – 1981. – V. 64. – P. 475.
109. Zmeskal O. The bulk trap spectroscopy of solids by temperature- modulated space-charge-limited currents / O. Zmeskal, F. Schauer, S. Nespurek // *J. Phys. C Solid State Phys.* – 1985. – V. 18. – P. 1873.
110. Kurbatov D. Injection and optical spectroscopy of localized states in II-VI semiconductor films / D. Kurbatov, A. Opanasyuk, H. Khlyap // *Adv. Asp. Spectrosc.* – 2012. – P. 499.
111. Mancini A.M. Characterization of CdTe with photoelectronic techniques / A.M. Mancini, C. Manfredotti, C. De Blasi, G. Micocci, A. Tepore // *Rev. Phys. Appl.* – 1977. – V. 12. – P. 255.
112. Avellaneda D. Modification of structure, morphology and physical properties of tin sulfide thin films by pulsed laser irradiation / D. Avellaneda, B. Krishnan, T.K. Das Roy, G.A. Castillo, S. Shaji // *Applied Physics A.* – 2012. – V. 110. – P.667.
113. Wang S. Influence of the deposition parameters on the properties of SnS₂ films prepared by PECVD method combined with solid sources / S. Wang, S. Wang, J.

- Chen, P. Liu, M. Chen, H. Xiong, F. Guo, M. Liu // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2014. – V. 16.
114. Price L.S. Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS, Sn₂S₃, and SnS₂) on Glass / L.S. Price, I.P. Parkin, A.M.E. Hardy, R.J.H. Clark, T.G. Hibbert, K.C. Molloy // *Chemistry of Materials*. – 1999. – V. 11. – P. 1792.
115. Bilousov O.V. Atomic Layer Deposition of Cubic and Orthorhombic Phase Tin Monosulfide / O.V. Bilousov, Y. Ren, T. Törndahl, O. Donzel-Gargand, T. Ericson, C. Platzer-Björkman, M. Edoff, C. Hägglund // *Chemistry of Materials*. – 2017. – V. 29. – P. 2969.
116. Panda S.K. Optical properties of nanocrystalline SnS₂ thin films / S.K. Panda, A. Antonakos, E. Liarokapis, S. Bhattacharya, S. Chaudhuri // *Materials Research Bulletin*. – 2007. – V. 42. – P. 576.
117. Shi C. Influence of annealing on characteristics of tin disulfide thin films by vacuum thermal evaporation / C. Shi, Z. Chen, G. Shi, R. Sun, X. Zhan, X. Shen // *Thin Solid Films*. – 2012. – V. 520. – P. 4898.
118. Voznyi A. Structural and electrical properties of SnS₂ thin films / A. Voznyi, V. Kosyak, A. Opanasyuk, N. Tirkusova, L. Grase, A. Medvids, G. Mezinskis // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – V. 173. – P. 52.
119. Influence of substrate temperature on the structural and optical properties of crystalline ZnO films obtained by pulsed spray pyrolysis / O. Dobrozhan, A.S. Opanasyuk, D. Kurbatov, H. Cheong, A. Cabot // *Surface and Interface Analysis*. – 2015. – V. 47, № 5 – P. 601–606.
120. Kosyak V. Structural and electrical properties of SnS₂ thin films / V. Kosyak, A. Voznyi, A. Opanasyuk [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. - 2016. - V. 173. - P.51-61.
121. Kumar K.S. Spray deposition and characterization of undoped and In-doped tin disulphide thin films / K.S. Kumar, C. Manoharan, L. Amalraj [et al.] // *Cryst Res Technol*. - 2012. – V. 47. – P.771–779.
122. Vijayakumar K. Characterization of Tin disulphide thin films prepared at different substrate temperature using spray pyrolysis technique / K. Vijayakumar,

- C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran // *J Mater Sci Mater Electron.* – 2011. – V. 22. – P. 929–935.
123. Thangaraju B. Spray Pyrolytic Deposition and Characterization of SnS and SnS₂ Thin Films / B. Thangaraju, P. Kaliannan // *J Phys D - Appl Phys.* - 2000. – V.33. – P. 1054–1059.
124. Opanasyuk A.S. Characteristics of structure formation in zinc and cadmium chalcogenide films deposited on nonorienting substrates / A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, V.V. Kosyak [et al.] // *Crystallogr Reports.* – 2012. – V.57. – P. 927–933.
125. Wang S. Influence of the deposition parameters on the properties of SnS₂ films prepared by PECVD method combined with solid sources / S. Wang, S. Wang, J. Chen [et al.] // *J Nanoparticle Res.* – 2014. – V.16. – P. 2610.
126. Malone B.D. First principles study of point defects in SnS / B.D. Malone, A. Gali, E. Kaxiras // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V.16. – P. 26176.
127. Shibata T. Optical characterization of single crystal 2H-SnS₂ synthesised by the chemical vapour transport method at low temperatures / T. Shibata, N. Kambe, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 1990. – V.23. – P. 719.
128. Sanchez-Juarez A. Effects of precursor concentration on the optical and electrical properties of Sn_xS_y thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition / A. Sanchez-Juarez, A. Ortiz // *Semicond. Sci. Technol.* – 2002. – V.17. – P. 931.
129. Shibata T. Synthesis of single crystal SnS₂ by chemical vapor transport method at low temperature using reverse temperature gradient / T. Shibata, T. Miura, T. Kishi, T. Nagai // *J. Cryst. Growth.* – 1990. – V.106. – P. 593.
130. Camassel J. Wavelength modulation spectra and electronic band structure of SnS₂ and SnSe₂ / J. Camassel, M. Schlüter, S. Kohn, J.P. Voitchovsky, Y.R. Shen, M.L. Cohen // *Phys. Status Solidi.* – 1976. – V.75. – P. 303.
131. R.K. Willardson, A.C. Beer, *Semiconductors and Semimetals: Contacts, Junctions, Emitters*, Academic Press, 1981 (Accessed December 2, 2015),
132. Wang S. Influence of the deposition parameters on the properties of SnS₂ films

- prepared by PECVD method combined with solid sources / S. Wang, S. Wang, J. Chen, P. Liu, M. Chen, H. Xiong // *J. Nanoparticle Res.* – 2014. – V.16. – P. 2610.
133. George J. Effect of heating on the electrical and optical properties of tin disulphide thin films / J. George, K.S. Joseph // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 1982. – V.16. – P. 33.
134. Patil S.G. Electrical and photoconductive properties of SnS₂ crystals / S.G. Patil, R.H. Tredgold // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 1971. – V.4. – P. 718.
135. Kawano K. Effects of substrate temperature on absorption edge and photocurrent in evaporated amorphous SnS₂ films / K. Kawano, R. Nakata, M. Sumita // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 1989. – V.136. – P. 136.
136. O'Hare D. X-ray photoelectron, Moessbauer, magnetic and electrical conductivity study of SnS₂ / D. O'Hare, W. Jaegermann, D.L. Williamson, F.S. Ohuchi, B.A. Parkinsont // *Inorg. Chem.* – 1988. – V.27. – P. 1537.
137. Amalraj L. Spray pyrolysed tin disulphide thin film and characterisation / L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – V.4. – P. 683.
138. Sankapal B.R. Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for the deposition of large area (approximately 10 cm²) tin disulfide (SnS₂) thin films / B.R. Sankapal, R.S. Mane, C.D. Lokhande // *Mater. Res. Bull.* – 2000. – V.35. – P. 2027.
139. Shibata T. Electrical characterization of 2HSnS₂ single crystals synthesized by the low temperature chemical vapor transport method / T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1991. – V.52. – P. 551.
140. Gildenblat G.S. Current-voltage characteristic of pulsed spacecharge- limited currents in GaAs / G.S. Gildenblat, A.R. Rao // *J. Appl. Phys.* – 1987. – V.61. – P. 2683.
141. Tirkusova N.V. Some peculiarities of the reconstruction of deep traps distributions via the injecting spectroscopy method / N.V. Tirkusova, A.S. Opanasyuk, I. Yu Protsenko // *J. Phys. Stud.* – 2000. – V.2. – P. 208.
142. Ayouchi R. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films

- obtained by spray pyrolysis / R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 426, № 1-2. – P. 68-77.
143. Ashour A. Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique / A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 252, № 22. – P. 7844-7848.
144. Gurieva G. Cu₂ZnSnS₄ thin films grown by spray pyrolysis: characterization by Raman spectroscopy and X-ray diffraction / G. Gurieva, M. Guc, L.I. Bruk [et al.] // *phys. status solidi c*. – 2013. – V. 10, № 7-8. – P. 1082-1085.
145. Patel M. Structural, optical and electrical properties of spray-deposited CZTS thin films under a non-equilibrium growth condition / M. Patel, I. Mukhopadhyay, A. Ray // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2012. – V. 45, № 44. – P. 445103(10pp).
146. Rajeshmon V.G. Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed Cu₂ZnSnS₄ thin films / V.G. Rajeshmon, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar [et al.] // *Sol. Energy*. – 2012. – V. 85, № 2. – P. 249-255.
147. Kurbatov D.I. Characteristics of structure formation in zinc and cadmium chalcogenide films deposited on nonorienting substrates / A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, V.V. Kosyak [et al.] // *Crystallogr. Rep.* – 2012. – V. 57, № 7. – P. 927-933.
148. Mariappan R. Influence of molar concentration on the physical properties of nebulizer-sprayed ZnO thin films for ammonia gas sensor / R. Mariappan, V. Ponnuswamy, M. Ragavendar // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2013. – V. 16, № 5. – P. 1328-1335.
149. Panchal C. J. Structural and substructural properties of the zinc and cadmium chalcogenides thin films (a review) / A.S. Opanasyuk, V.V. Kosyak, M.S. Desai, I.Yu. Protsenko // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2011. – V. 1, № 3. – P. 274.
150. Li Y. B. WO₃ nanorods/nanobelts synthesized via physical vapor deposition process / Y.B. Li, Y. Bando, T. Sato // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – V. 367. – №. 1-2. – P. 214-218.
151. Kim J. et al. Electrical characterization of GaN metal oxide semiconductor

- diodes using MgO as the gate oxide, GaN and Related Alloys / J. Kim, BP Gila, R. Mehandru et al. // Proc Research Society Symposium. – 2002. – V. 693. – P. 699-713.
152. Yang P., Nanorod-superconductor composites: a pathway to materials with high critical current densities / Yang P., Lieber C. M. // Science. – 1996. – V. 273. – №. 5283. – P. 1836-1840.
153. Ahmad M. A facile one-step approach to synthesizing ZnO/graphene composites for enhanced degradation of methylene blue under visible light // Applied Surface Science. – 2013. – V. 274. – P. 273-281.
154. Hayashi K. Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor / Hayashi K., Matsuishi S., Kamiya T., Hirano M // Nature. – 2002. – V. 419. – №. 6906. – P. 462.
155. Senzaki J. Characterization of Pb (Zr, Ti) O₃ thin films on Si substrates using MgO intermediate layer for metal/ferroelectric/insulator/semiconductor field effect transistor devices // Japanese Journal of Applied Physics. – 1998. – V. 37. – №. 9S. – P. 5150.
156. Masuda A., Orientation of MgO thin films on Si (100) and GaAs (100) prepared by electron-beam evaporation / Masuda A., Nashimoto K. // Japanese Journal of Applied Physics. – 1994. – V. 33. – №. 6A. – P. L793.
157. Fork D. K. Epitaxial MgO on Si (001) for Y- Ba- Cu- O thin- film growth by pulsed laser deposition / Fork D. K., Ponce F. A., Tramontana J. C., Geballe T. H. // Applied Physics Letters. – 1991. – V. 58. – №. 20. – P. 2294-2296.
158. Ram S. K. Discharge characteristics of plasma display panels with Si-doped MgO protective layers // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517. – №. 23. – P. 6252-6255.
159. Stryckmans O., Formation of MgO films by ultrasonic spray pyrolysis from β -diketonate / Stryckmans O., Segato T., DuVigneaud P. H. // Thin Solid Films. – 1996. – V. 283. – №. 1-2. – P. 17-25.
160. Moses Ezhil Raj A. Spray pyrolysis deposition and characterization of highly (100) oriented magnesium oxide thin films // Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography. – 2007. – V. 42. – №. 9.

- P. 867-875.
161. Bian J. M. Preparation of high quality MgO thin films by ultrasonic spray pyrolysis // *Applied Surface Science*. – 2004. – V. 228. – №. 1-4. – P. 297-301.
 162. Fu X. et al. Preparation and characterization of MgO thin films by a simple nebulized spray pyrolysis technique // *Applied Surface Science*. – 1999. – V. 148. – №. 3-4. – P. 223-228.
 163. Yi X. Deposition and microstructural characterization of MgO thin films by a spray pyrolysis method // *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – V. 82. – №. 3. – P. 291-293.
 164. Kim S. G. Deposition of MgO thin films by modified electrostatic spray pyrolysis method / Kim S. G., Kim J. Y., Kim H. J. // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 376. – №. 1-2. – P. 110-114.
 165. Yeheskel O. Elastic moduli of grain boundaries in nanocrystalline MgO ceramics // *Journal of materials research*. – 2005. – V. 20. – №. 3. – P. 719-725.
 166. Selected powder diffraction data for education straining. Search manual and data cards (USA: International Centre for diffraction data: 1997).