

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Класичний фаховий коледж

(повна назва інституту/факультету)

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

20__ р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 171Електроніка

(код та назва)

освітньо-професійної програми Електронні інформаційні системи

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: Структурні особливості напівпровідникових сполук сульфїду цинку

Здобувача групи ЕІс2-91к

(шифр групи)

Набеби Далени Танівни

(прізвище, ім'я, по батькові)

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

(підпис)

Далена НАБЕБА

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник Викладач к.ф.-м.н., Максим ІВАЩЕНКО

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Консультант¹⁾

(посада, науковий ступінь, вчене звання ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

АНОТАЦІЯ

Об'єктом дослідження дипломної роботи є напівпровідникові плівки SnS.

Мета роботи полягає у систематизації знань про оптичні та структурні властивості, характеристик та методів дослідження напівпровідникових плівок SnS. використання плівок SnS в відновлюваних джерелах енергії.

При виконанні роботи використовувалися метод термічного випаровування плівки та прилади, для осадження плівки (ВУП - 5М) і її обробка (ПЕМ, СЕМ).

У результаті проведених досліджень встановлено, що плівки SnS для сонячних елементів можна осісти з великою різноманітністю методів осадження та з багатообіцяючими результатами. Однак у короткостроковому періоді розвитку пристрою отримано досить низьку продуктивність.

Робота викладена на 33 сторінках, у тому числі включає 14 рисунків, 2 таблиці, список цитованої літератури із 13 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: SnS, ІТО, СОНЯЧНІ БАТАРЕЇ, ОСАДЖЕННЯ, МОНОКРИСТАЛ, ВУП – 5М.

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1 ПЛІВКИ SNS ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ	5
1.1. Фізичні властивості плівок SnS	6
1.2. Застосування у оптоелектроніці.....	7
1.3. Застосування у виготовленні сонячних панелей.....	10
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ПЛІВОК ТА ЇХ ОБРОБКА	14
2.1. Методика та прилади для отримання тонкоплівкових зразків.....	14
2.2. Обробка отриманих результатів.....	17
РОЗДІЛ 3 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК SnS ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ТЕРМІЧНОГО ВИПАРОВУВАННЯ У КЗО	23
3.1. Кристалічна структура та фазовий склад.....	23
3.2. Морфологія.....	27
3.3. Електричні властивості.....	29
ВИСНОВКИ	31
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	32

ВСТУП

Моносульфід (SnS) з високим коефіцієнтом поглинання у видимому та ближньому інфрачервоному діапазоні спектру викликає інтерес як перспективний матеріал для фотоелектричних застосувань. В останні роки можливість використання тонких плівок SnS у сонячних батареях активно обговорюється, оскільки, на відміну від халькогенідів кадмію ця сполука є нетоксичною і на відміну від сполук на основі Cu (In, Ga) Se₂, моносульфід олова не містить рідкісні та дорогі компоненти. Таким чином, використання моносульфиду олова в сонячних батареях у майбутньому може зробити сонячну енергію конкурентоспроможною на відкритому енергетичному ринку. Проте низька ефективність фоточутливих структур на основі SnS, яка обмежується порядком 3%, залишається проблемою. Для підвищення ефективності багат шарових тонкоплівкових сонячних елементів на основі SnS необхідна оптимізація мікроструктури та фізичних властивостей кожного шару. Зокрема, дуже важливим є вибір оптимального омичного контакту. Як варіанти, розглядаються контакти молібдену, а також аморфний електропровідний індієвий оксид олова (ITO).

Тонкі плівкові сонячні батареї досягли комерційної зрілості та надзвичайно високої ефективності, що робить їх конкурентоспроможними навіть за допомогою дешевих китайських кристалічних кремнієвих модулів. Однак деякі проблеми (пов'язані з наявністю токсичних та / або рідкісних елементів) все ще обмежують їх ринкову дифузію. З цієї причини були введені нові тонкоплівкові матеріали, такі як Cu₂ZnSnS₄ або SnS, так що дорогі In і Te, а також токсичні елементи Se і Cd, відповідно, замінюються в CuInGaSe₂ і CdTe. Для подолання обмеження достатку Te та In, останнім часом були досліджені нові тонкоплівкові матеріали, такі як Cu₂ZnSnS₄ або SnS.

РОЗДІЛ 1

ПЛІВКИ SnS ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

1.1. Фізичні властивості плівок SnS

В даний час декілька бінарних сполучних напівпровідників залучають все більше і більше дослідників завдяки своїм сприятливим оптико-електронним властивостям і простому способу виготовлення. Одним з таких матеріалів є оксид моносульфід (SnS), який має деякі властивості, такі як високий коефіцієнт поглинання ($\approx 10^4 \text{ см}^{-1}$ поблизу основної смуги) і висока рухливість отвору ($\approx 90 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$). Елементи Sn та S не є токсичними і досить поширені. Показано, що SnS є напівпровідником р-типу і теоретично він має ефективність перетворення світла на 24%. Розроблено різні способи депонування тонких шарів SnS як спреї-піроліз, хімічне осадження ванни та електроосадження, хімічне осадження парів та фізичне осадження парів. Показано, що метод термічного випаровування дає стехіометричні шари з розумною товщиною в кілька мікрометрів, вільних від свердловин, які добре прилягають до субстрату і мають хороші електрофізичні властивості для сонячних елементів.

Ширина забороненої зони SnS складає 1,3 eV це означає що вона є найкращою для отримання максимального ККД перетворення сонячної енергії, сполука не містить рідкісних та екологічно небезпечних елементів, разом з тим вона має великий коефіцієнт поглинання світла.

Оптичні властивості матеріалу представлені його щільністю та показником заломлення. Обидві дані оцінюються з ультрафіолетового спектра поглинання. Розраховується коефіцієнт поглинання (α), після чого проміжок зони плівок отримують шляхом екстраполяції лінійної ділянки $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ ділянки на осі X' використовуючи стандартний метод Таука. Різниця прямої зонної щільності з розміром зерен плівок SnS, вирощених на ITO та скляних підкладках, показана на рисунку 1.1. . Хоча тенденції схожі, абсолютні величини різні, можливо, завдяки

різній орієнтації кристала або параметру ґрати, тобто кристалічність, напруженість та ефект орієнтації значень зони зазору .

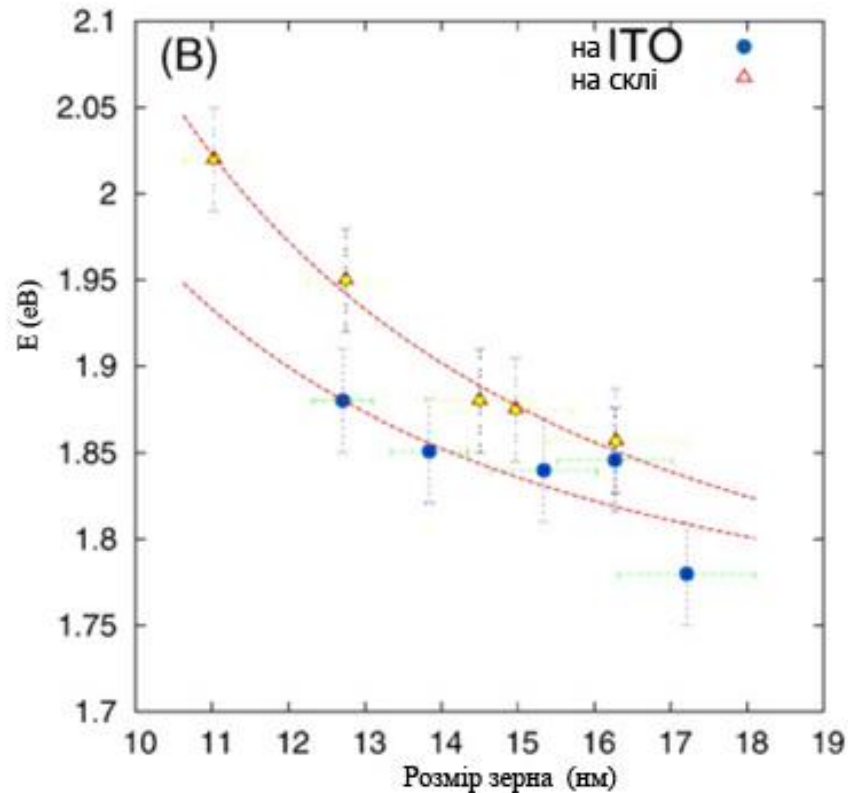


Рис. 1.1. Варіація забороненої зони з розміром зерна.

1.2. Застосування у оптоелектроніці

В даному розділі позглядається оптичні властивості полікристалічного α -SnS вирощеного на склі та ІТО. Оптичні властивості плівок, нанесених на скло, що покривається молібденовим покриттям, не наведено тут, тому що проміжний шар, що поглинає видимий потік світла, не дозволяє вимірювати грани абсорбції SnS при передачі. Типові спектри пропускання плівок SnS на скло та ІТО представлені на рис. 1.2.

Оптичне пропускання тонкоплівкового матеріалу описується виразами:

$$T = \frac{A * x}{B - C * x + D * x^2}$$

$$x = \exp(-\alpha * d)$$

де, T - пропускна здатність, d - товщина плівки, α - коефіцієнт поглинання, а A , B , C і D - повільно змінюються функції показника заломлення n і коефіцієнта екстинкції k , а також індекс заломлення субстрату n_s .

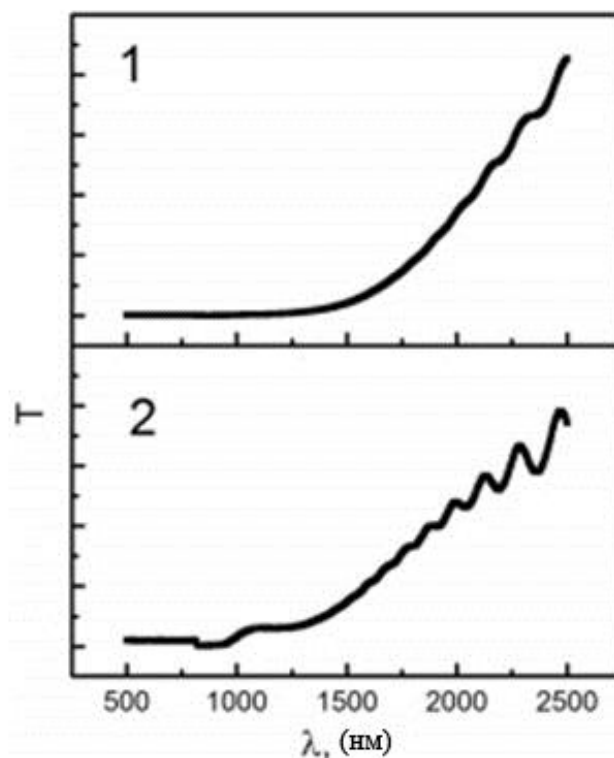


Рис 1.2. Типові спектри пропускання плівок SnS на склі (1) та ІТО (2).

У спектральній області біля краю поглинання вираз для оптичного коефіцієнта пропускання та поглинання дається:

$$T = T_0 * \exp(-\alpha * d)$$

$$T_0 = \frac{16 * n_s * (n^2 + k^2)}{((n + n_s)^2 + k^2) * ((1 + n)^2 + k^2)} \approx 1$$

$$\alpha \approx -\frac{1}{d} * \ln T$$

Спектр коефіцієнта поглинання α дозволяє оцінити заборонену зону E_g . Поблизу краю поглинання продукт $\alpha h\nu$ (де $h\nu$ - енергія фотонів) обернено пропорційний різниці $(h\nu - E_g)$ в n ступеня, де n становить 2, 2/3, 1/2 або 1/3 для прямої дозволеної, прямої забороненої, непрямої дозволеної та непрямої забороненої смуги переходів відповідно.

Коефіцієнт поглинання біля краю поглинання становив $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$. Аналіз спектрів $\alpha (h\nu)$ показав, що отримані матеріали виявляють в основному прямі дозволені межзонні переходи. Спектри коефіцієнта поглинання у відповідних координатах $\alpha h\nu^2 = f(h\nu)$ для плівок на різних підкладках показані на рис.1.3.

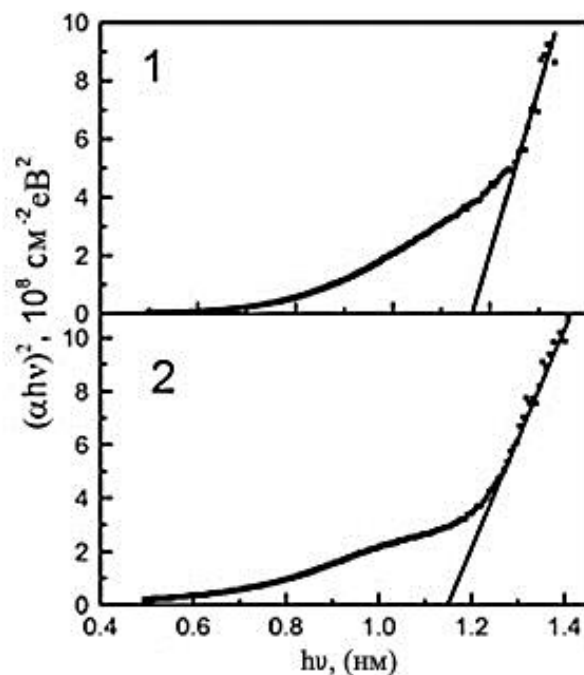


Рис. 1.3.. Типові спектри коефіцієнта поглинання плівок SnS на склі (1) та ІТО (2).

Аналіз спектрів поглинання показав, що плівки SnS з [111] текстурою як на підкладках скла, так і на ІТО демонструють оптичні переходи з зоною $1,15 \pm 0,01$ еВ. В енергетичному діапазоні фотонів 1,0 - 1,1 еВ спостерігали характерний

"крок", що вказує на поглинання домішки (дефекту). У своїй структурі спектри подібні до спектрів для плівок SnS з текстурою [010], однак у цьому дослідженні кромка поглинання зміщується в середньому на 0,3 еВ у напрямку зменшення енергії фотонів. Можлива причина відмінностей значень смуги пропускання для плівок з різними текстурами є сильним анізотропним характером структури кристалів з шаруватими SnS.

У літературі зараз немає консенсусу щодо розриву зони SnS вартість довгий період значення опорної зони для тонких плівок SnS становить 1,07 еВ, отриманий для монокристалів

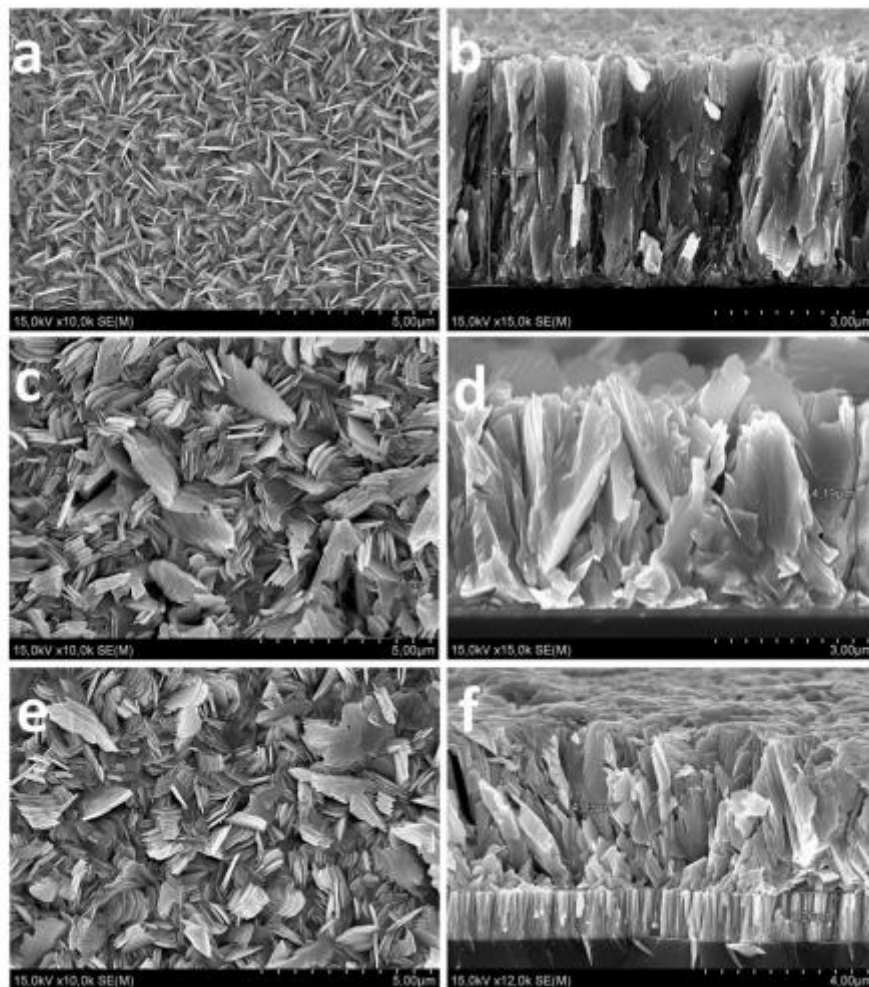


Рис. 1.4. Типові SEM зображення поверхні плівки (a, c, e) та поперечного перерізу (b, d, f) для нанесених плівок на скло (a, b), ITO (c, d) та Mo (e, f).

Проте в останні роки в паперових матеріалах на тонких плівках SnS задані значення зазору між діапазонами від 1,2 до 1,7 еВ в залежності від методу і умов росту плівки, а також товщини мікроструктури плівки. Теоретичні оцінки структури смуги SnS також призводять до різних значень. Зокрема, значення для прямих переходів становить 1,8 еВ, тоді як значення для першого краю поглинання становить 1,16 еВ, що є найближчим до значення, визначеного в даній роботі. Незважаючи на це, остаточна сума точного значення оптичної смуги променя для α -SnS потребує подальшого розслідування.

1.3. Застосування у виготовленні сонячних панелей

Обмежена кількість Te і In в природі і токсичність Cd і Se в CdTe і CuInGaSe₂ сонячних елементів, можна було б подолати альтернативними поглиначами тонкої плівки, такими як Cu₂ZnSnS₄ або SnS. SnS - це перспективний «альтернативний» матеріал завдяки своїм електричним і фізичними властивостями. Більш того, було доведено, що для підвищення ефективності сонячних елементів потрібно дуже висока якість шарів SnS .

Щоб подолати екологічні проблеми типових тонкоплівкових сонячних елементів і усунути будь-які можливі обмеження в масовому виробництві пов'язані з нестачею матеріалу (в основному в Ga), в 1996 р. представила новий пристрій з Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) в якості поглиначи шарів. Цей осередок має аналогічну структуру пристроїв сонячних елементів Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS) але індій і галій заміщені більш рясним цинком і оловом. Для CZTS спіновий покриття розчину прекурсору є однією з найбільш успішних технологій продемонстрували високоефективні пристрої, підготувавши рішення CZTS на основі гідразину. Найкраща ефективність клітин склала 9,66%, поліпшена до 10,1% і 12,6% - за сонячної кордоні. Однак можна отримати тонкоплівковий матеріал CZTS з більш промислово-масштабований і екологічно чистий процес, такий як розпорошення.

Іншим найбільш перспективним «альтернативним» матеріалом є SnS, який має непряму заборону на розрив 1,0 eV, пряма смуга пропускання 1,3 eV і коефіцієнт поглинання, що перевищує 10^4 cm^{-1} у видимому світловому діапазоні. Сонячні елементи SnS мають теоретичну межу ефективності перетворення енергії вище 20% і ідеальна щільність струму короткого замикання вище 30 mA / cm^2

Більш того, завдяки своїй простій стехіометрії різні лабораторії CdTe підійшли до неї як до способу замінити CdTe, маючи на увазі, що з'єднання з двома елементами буде простіше для контролю в порівнянні з CZTS. Однак останні результати, представлені в науковій літературі, показують інша історія; сонячні елементи були виготовлені з досить низькою ефективністю.

SnS утворює орторомбічну кристалічну структуру, відповідну просторової групі - де елементарна комірка складається з подвійних шарів, покладених один на одного зі слабким Ван Дер Ваальським зв'язком уздовж осі a, а атоми всередині шарів ковалентно обмежені трьома сусідами. Розрахунок дефекту цього матеріалу передбачає, що провідність р-типу обумовлена легким утворенням Sn-вакансій, які діють як дрібні акцептори.

Тонкі плівки SnS для виготовлення сонячних елементів були підготовлені шляхом різного фізичного осадження методи, такі як термічне випаровування, розпорошення та інші. Більш того, також застосовуються хімічні методи осадження, зокрема: хімічне осадження ванни, електрохімічне осадження, адсорбція і реакція іонного шару, спрей піроліз і осадження атомного шару.

Олово реагуючи з сіркою утворює кілька бінарних сполук включаючи SnS (ромбічну), SnS₂ (тригональну), Sn₂S₃ (ромбічний), Sn₃S₄ (тетрагональна), Sn₄S₅. Таким чином, згідно з різними препаратами умови різні бінарні фази можуть співіснувати впливаючи на властивості матеріалу поглинача. Крім того, зміни в складі можуть призводити до інверсії типу провідності, або р- або n-типу.

Велика частина роботи, виконаної до сих пір для сонячних батарей SnS, була спрямована на фізичне і електричне якість поглинача, велика кількість публікацій повідомляють про широкі методи осадження, кожен з різними відповідними

властивостями матеріалу. У наступних матеріалах наводяться деякі з найбільш цікавих результатів.

В літературі було вироблено виробництво діодів тонкої плівки $\text{SnS}_2 / \text{SnS}$ за допомогою плазмового хімічного описується спосіб осадження з парової фази: структура осередку є скло / TCO / n-тип SnS_2 / p-type SnS / Al і кращі осередки, виконані з напругою розімкнутого ланцюга (V_{oc}) 0,35 В і коротке замикання щільність струму (J_{sc}) $1,5 \text{ mA} / \text{cm}^2$, Полікристалічні тонкі плівки SnS , отримані розпиленням піролізу, використовували для створення сонячного елемента в поєднанні з сульфідом кадмію, легованих індієм, у вигляді віконного шару (p- $\text{SnS} / \text{n-CdS: In}$). Кращу ефективність перетворення сонячної енергії 1,3%, з V_{oc} 260 мВ, J_{sc} $9,6 \text{ mA} / \text{cm}^2$, коефіцієнт заповнення FF - 53%, про які повідомлялося.

Дослідження тонкоплівок SnS / CdS гетеропереходи термічним випаровуванням і їх властивості з'єднання до і після відпалу віконного шару з CdCl_2 дозволили поліпшити його кристалличність з ефективністю перетворення сонячної енергії, відповідно, 0,05% і 0,08%.

SnS тонкі плівки, нанесені на скляну підкладку, покрити молибденом, методом осадження гарячої стінкою і сонячні елементи зі структурою скла / Мо / p- $\text{SnS} / \text{n-CdS} / \text{ZnO}$ повідомляються з наступними параметри продуктивності $V_{oc} = 132 \text{ мВ}$, $J_{sc} = 3,68 \text{ mA} / \text{cm}^2$, FF = 29% і з сонячної конверсійної ефективністю 0,5%.

Перший сонячний елемент, представлений з використанням цього осадження показав ефективність 0,17% [1] ($V_{oc} = 155 \text{ мВ}$, $J_{sc} = 3,42 \text{ mA} / \text{cm}^2$ і FF = 31,8%). Сонячні елементи в свёрхпроводящей конфігурації зі структурою скла / $\text{ZnO: Al} / \text{CdS} / \text{SnS} / \text{Au}$ були отримані шляхом термічного випаровування як CdS , так і SnS [1], отримання перетворення сонячної енергії з ККД 1,6%, що є найвищою зареєстрованої вартістю пристроїв з термічно обложеним CdS в якості буферний шар з V_{oc} 208 мВ, J_{sc} $17,9 \text{ mA} / \text{cm}^2$, і FF - 38%.

Однак повідомлялося, що CdS не є ідеальним поєднанням для сонячних елементів SnS через невідповідність енергетичних смуг з SnS на стику. З цієї причини багато пристроїв були представлені з альтернативними буферами.

Нанесені тонкоплівкові сонячні елементи SnS зі структурним склом / Мо / SnS / Zn (O, S) / ZnO / ITO шляхом імпульсного хімічного осадження з парової фази (імпульсний CVD) з подальшим осадженням ALD буфера Zn (O, S) шар [2]. Отримано сертифікована ефективність 2,04% при $J_{sc} = 19,4 \text{ mA} / \text{cm}^2$, $V_{oc} = 244 \text{ мВ}$, і $FF = 43,0\%$. Після оптимізації поглинача SnS і Zn (O, S) буфера, та ж група повідомила поліпшена ефективність клітин 2,9% . Крім того, шляхом осадження поглинача SnS через ALD і реалізуючи серію п'яти етапів оптимізації сонячних елементів (спрямованих на зменшення фотогенерації рекомбінації носіїв заряду) тим же авторам вдалося досягти рекордної ефективності 4,36% для сонячних елементів на основі SnS . Дещо менша ефективність 3,88% була отримана тією ж групою вакуумним випаровуванням .

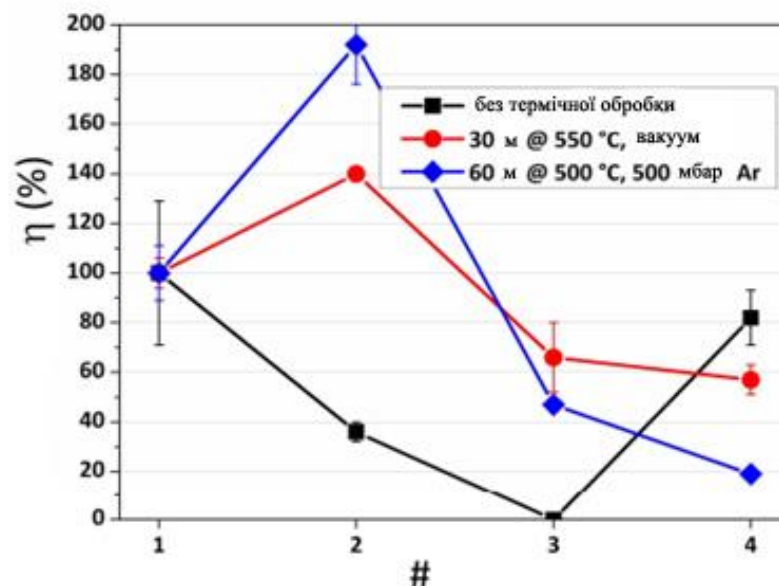


Рис. 1.5. Нормалізована ККД сонячних елементів, вироблених із сировини SnS: неочищені (чорні, квадратні крапки), відпалені у вакуумі (червоні, кругові крапки) і відпалені в Ag (сині, алмазні точки).

У всіх трьох випадках XRD підтвердив, що аналізований матеріал був орторомбічним SnS. Проте відносна інтенсивність дифракційних піків була різною, це можна пояснити переходом який складається з подвійного циклу сублімації та конденсації, підкореної SnS.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ПЛІВОК ТА ЇХ ОБРОБКА

2.1. Методика та прилади для отримання тонкоплівкових зразків

Для отримання плівкових зразків було використано метод термічного випаровування. Використовувався вакуумний універсальний пост (ВУП – 5М).

Установка виконана з однією стійкою, в якій розміщені робочий об'єм, призначений для препарування об'єктів; вакуумна система, призначена для отримання необхідного режиму в робочому обсязі; блоки живлення пристроїв і приставок і пульти управління (рис 2.1.).



Рис. 2.1. Вакуумний Універсальний Пост (ВУП – 5М).

Стойка розділена перегородкою на дві частини, в одній з яких розміщена вакуумна система з електромагнітними клапанами для її комутації, перетворювачі ПМТ-4М або ПМТ-2, ПМИ-3 для контролю вакууму і автоматичного управління вакуумною системою, вентиль п'єзоелектричний і балон з аргоном. В іншій

частині стійки розміщені блоки живлення пристроїв і приставок і трансформатори напруження випарників.

Для зручності монтажу, профілактичних і ремонтних робіт передбачені знімні задні і бічні щитки, а попереду відкриваються двері обох частин, а також легкознімні плати керування приладом, зібрані в єдиній касеті.

На стійці розміщені робочий об'єм і пульт управління і індикації режимів роботи приладів. Всі блоки живлення, пульти управління, касети з друкованими платами мають електричний зв'язок через джгути і кабелі, укладені в обох частинах стійки.

Операції по підготовки об'єктів проводяться в робочому обсязі при залишковому тиску ($1,3 \cdot 10^{-2}$ - $1,3 \cdot 10^{-4}$) Па. Для отримання такого тиску розроблена класична вакуумна система із застосуванням механічного насоса для отримання для отримання попереднього вакууму і паромасляного високовакуумного насоса. Вакуумна система може працювати в ручному і автоматичному режимах, тобто комутація вакуумної системи при відкачці високовакуумного обсяг до доведення $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па може проводитися рід керівництвом оператора або без його втручання.

Оригінальним в конструкції вакуумної системи є високовакуумний клапан. Клапан встановлюється на столику робочого об'єму. Він містить заслінку, важіль і привід. Атмосферний тиск, що впливає на верхню частину плунжера, переміщує його з тягою вниз, стискаючи пружину. Ліва частина важеля з заслінкою піднімається і з'єднує дифузійний насос з робочим об'ємом.

Для підготовки до дослідження є пристрої та приставки. Ці пристрої та приставки встановлюються в робочому обсязі в залежності від вибору методики підготовки відбору. Кожне з пристроїв має вакуумне конструкцію і легко замінюється, одне іншим. Всі операції по підготовки об'єкта контролюються за допомогою індикаторних приладів та інших методів контролю. Основними операціями по підготовки об'єктів можна назвати термічне випаровування речовини з допомогою резистивних і електронного випарників, а так само іонну обробку об'єктів.

Робоча камера вакуумної установки являє собою циліндричний металевий або скляний ковпак 1, який встановлюється на опорній плиті 7. Між ковпаком і плитою знаходиться гумова прокладка, що забезпечує щільний вакуум. Усередині робочої камери розташовані: підкладка 4, яка закріплюється на тримачі 3, нагрівач підкладки 2 випарник 6 для нагріву напильюються речовин. Між випарником і підкладкою встановлюється заслінка 5, що дозволяє в потрібний момент припинити потрапляння речовини на підкладку. Робоча камера відкачується вакуумним насосом. Залишковий тиск під ковпаком вимірюється спеціальним приладом - вакуумметром. Тиск вимірюється в мм рт. ст.

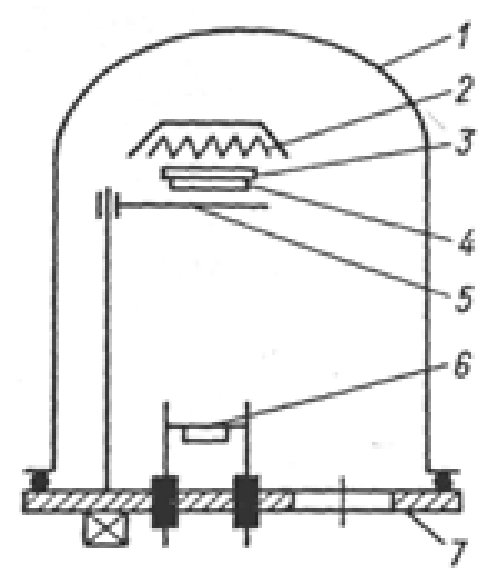


Рис. 2.2 Схема процесу термічного напилення. 1 – скляний ковпак, 2 – нагрівач підкладки, 3 – тримач, 4 – підкладка, 5 – заслінка, 6 – випарник, 7 – опорна плита (станина) [3]

Процес термічного напилювання у вакуумі розбивається на три етапи:

1. Випаровування речовини.
2. Поширення парів випаровуваної речовини.
3. Конденсація парів випаровується речовини на підкладці і утворення плівкової структури.

Температура плавлення Sn дорівнює 232 С.

Конденсацією називається процес переходу матеріалу з газоподібної фази в тверду. При конденсації на підкладці утворюється плівка сконденсованого матеріалу.

Конденсація плівки на підкладці залежить від температури підкладки. Існує така температура підкладки, звана критичної $T_{кр}$ при перевищенні якої всі атоми відбиваються від підкладки і плівка не утворюється.

Дослідження конденсації і росту плівки в початковий момент часу її утворення вкрай важливі, так як властивості плівки багато в чому визначаються на цьому етапі.

На процес утворення плівки впливає стан поверхні підкладки. Великий вплив багатодітній родині і молекули залишкових газів, які порушують умови конденсації і структуру утворюється плівки.

Ступінь забрудненості конденсованої плівки визначається відношенням числа молекул залишкового газу, що вдаряються об підкладку, до числа молекул випаровується речовини.

Молекули залишкового газу, а в основному є молекулами води H_2O , реагуючи з напиленням металом, окислюють його. Тонкий окисний шар, що утворюється у поверхні підкладки, покращує адгезію напиляемой плівки до підкладки.

Перевагами методу термічного випаровування є:

- 1) висока швидкість випаровування речовин і можливість регулювання її в широких межах за рахунок зміни підводиться до випарника потужності;
- 2) висока продуктивність при груповий завантаженні і обробці підкладок;
- 3) можливість одночасно з осадженням плівки отримувати необхідну конфігурацію тонкопліткових елементів пасивної частини ІС за рахунок використання металевих масок;
- 4) можливість вести процес як у високому вакуумі, так і в окислювальному і відновної середовищі розрідженого газу.

Недоліками методу термічного випаровування є:

- 1) невисока відтворюваність властивостей плівок;

- 2) труднощі випаровування тугоплавких матеріалів і матеріалів складного складу;
- 3) поява поверхневих дефектів в результаті вильоту дрібних частинок, які порушують безперервність плівкового покриття;
- 4) недовгий термін служби і висока інерційність випарників;
- 5) забруднення плівки матеріалом випарників;
- 6) невисока адгезія плівок до підкладки.

Було помічено, що продуктивність сонячних батарей може бути пов'язана з кількістю нагрівання джерела SnS. Після заповнення тиглю прилади демонструють різну продуктивність за різними роботами.

Для того, щоб вивчити це явище було вирішено заповнити SnS тигель великою кількістю SnS (40 г), щоб дозволити велику кількість наступних відкладень: Температура підкладки, швидкість випаровування та товщина шару поглинача (2 мкм) були постійними для кожного ходу. Для усунення можливих наслідків нагрівання SnS матеріал був відпалений двома різними способами.

На Рис. 2.3. показана ефективність (нормалізована до 100% першого пристрою) сонячних елементів, виготовлених із обробленої SnS, і порівнюється з пристроями, виробленими без обробки сировини. У цьому випадку обробка сировини SnS призводить до незначного поліпшення якості, виробленого під час другого ходу. У наступних режимах продуктивність зменшується.

2.2. Обробка отриманих результатів

Обробка отриманих результатів здійснювалася просвічуючим електронним мікроскопом (ПЕМ) та скануючим електронним мікроскопом (СЕМ).

ПЕМ-100 – невеликий за розмірами трансмісійний електронний мікроскоп широкого застосування для медико-біологічних досліджень, досліджень в нано областях науки і техніки, а також для навчання фахівців вищих навчальних закладів. (Рис 2.4.)

Мікроскоп є стаціонарним лабораторним приладом багатоцільового призначення. Він призначений для проведення досліджень мікроструктури і фазового складу об'єктів. За допомогою мікроскопа ПЕМ-100 можливо проводити візуальне спостереження і фотографування зображення об'єкта в широкому діапазоні збільшень, отримувати дифракційні картини від об'єктів.



Рис 2.4. Зовнішній вигляд просвічуючого електронного мікроскопу

Електронний мікроскоп ПЕМ-100 складається з колони мікроскопа з вакуумною системою, каркаса, блока електроніки, високовольтного джерела живлення.

Електронний мікроскоп являє собою складний електронно - оптичний прилад, що включає в себе електронно-оптичну систему (колону), вакуумну систему, систему електроживлення і систему охолодження.

Досліджуваний об'єкт встановлюється в об'єктотримач і вводиться в колону через шлюз. Зображення формується на екрані мікроскопа в трубі і може бути зареєстровано на плівці в фотокамері

Управління всіма режимами мікроскопа здійснюється за допомогою промислового комп'ютера, пультів управління, комп'юторної миші і клавіатури. Програма управління відображається на моніторі.

Вакуумна система призначена для створення робочого вакууму в колоні і розташовується в основному стенді мікроскопа. Поза стенду розташовується форвакуумних насос, форвакуумного лінія від якого проходить через масивний віброгасники. Система електроживлення складається з шафи електроніки і високовольтного джерела живлення.

Діапазон електронно – оптичного збільшення дорівнює 50 – 600000 кр.

Прискоююча напруга в діапазоні від 25 до 100 кВ , з кратністю регулюванні 0.05, 1, 5 кВ

Метод просвічує електронної мікроскопії дозволяє вивчати внутрішню структуру досліджуваних металів і сплавів, зокрема:

- визначати тип і параметри кристалічної ґратки матриці і фаз;
- визначати орієнтаційні співвідношення між фазою і матрицею;
- вивчати будову кордонів зерен;
- визначати кристалографічну орієнтацію окремих зерен, субзерен;
- визначати кути разорієнтіровки між зернами, субзернами;
- визначати площині залягання дефектів кристалічної будови;
- вивчати щільність і розподіл дислокацій в матеріалах виробів;
- вивчати процеси структурних і фазових перетворень в сплавах;
- вивчати вплив на структуру конструкційних матеріалів технологічних факторів (прокатки, кування, шліфування, зварювання і т.д.).

Вивчення мікротопографії поверхні і внутрішньої структури конструкційних матеріалів є одним з найбільш ефективних додатків потужних сучасних і швидко розвиваючихся методів растрової і просвічуючої електронної мікроскопії.

Растровий (скануючий) електронний мікроскоп (РЕМ, СЕМ) - прилад, що дозволяє отримувати зображення поверхні зразка з великою роздільною здатністю (кілька нанометрів). Ряд додаткових методів дозволяє отримувати інформацію про хімічний склад приповерхневих шарів.



Рис. 2.5. Растровий (скануючий) електронний мікроскоп (РЕМ, СЕМ)

Основні типи сигналів, які генеруються і детектуються в процесі роботи РЕМ:

- Вторинні електрони (ВЕ або режим рельєфу)
- Відбиті електрони (ВЕ або режим фазового контрасту)
- Прошли через зразок електрони (використовується для дослідження органічних об'єктів)
- Дифракції відбитих електронів (ДВЕ)
- Втрати струму на зразку (детектор поглинених електронів)
- Струм, що пройшов через зразок (детектор минулих електронів)
- Характеристичне рентгенівське випромінювання (рентгеноспектральний мікроаналіз)
- ХДА (хвиледисперсний аналіз)

- Світловий сигнал (катодолюмінесценція).

Тонкий електронний промінь генерується електронною гарматою, яка грає роль джерела електронів, поєднаного з електронними лінзами, які грають ту ж роль по відношенню до електронного пучку як фотонні лінзи в оптичному мікроскопі до світлового потоку. Котушки, розташовані відповідно до двох взаємоперпендикулярних напрямками (x , y), перпендикулярним напрямку пучка (z) і контрольовані синхронізованими струмами, дозволяють піддати зонд скануванню подібно скануванню електронного пучка в електронно-променевої трубки телевізора. Електронні лінзи (зазвичай сферичні магнітні) і котушки, що відхиляють утворюють систему, звану електронної колоною. В сучасних РЕМ зображення реєструється виключно в цифровій формі.

Основа скануючого електронного мікроскопа - електронна гармата і електронна колона, функція якої полягає у формуванні остросфокусованого електронного зонда середніх енергій (10 - 50 кеВ) на поверхні зразка. Прилад оснащений вакуумною системою (в сучасних моделях мікроскопів високий вакуум бажаний, але не обов'язковий). Також в кожному РЕМ є предметний столик, що дозволяє переміщати зразок мінімум в трьох напрямках. При взаємодії зонда з об'єктом виникають кілька видів випромінювань, кожне з яких може бути перетворено в електричний сигнал. Залежно від механізму реєстрування сигналу розрізняють кілька режимів роботи скануючого електронного мікроскопа: режим вторинних електронів, режим відбитих електронів, режим катодолюмінесценції і ін.

РЕМ оснащуються детекторами дозволяють відібрати і проаналізувати випромінювання виникло в процесі взаємодії і частки змінили енергію в результаті взаємодії електронного зонда із зразком. Розроблені методики дозволяють досліджувати не тільки властивості поверхні зразка, а й візуалізувати інформацію про властивості підповерхневих структур.

РОЗДІЛ 3

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК SnS ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ТЕРМІЧНОГО ВИПАРОВУВАННЯ У КЗО

Плівки отримані у вакуумі при тиску $\sim 10^{-4}$ Па, температура стінок ~ 500 °С відстані між випаровуваним матеріалом і підкладкою 12 см. Температура підкладок T_s і час напилення τ варіювалися в інтервалах 200 – 350 °С і 10 - 50 хвилини відповідно. Вибір температури стінок пояснюється необхідністю сублімаційного випаровування матеріалу. Температура підкладки вибрана тому що при зазначених температурах пар SnS не розкладається і складається переважно з двохатомних молекул SnS і їх димерів Sn₂S₂, що мінімізує відхилення від стехіометрії конденсованої фази SnS. Час напилення вибирався виходячи з необхідності отримання плівок в широкому діапазоні товщини.

3.1 Кристалічна структура та фазовий склад

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу, всі отримані плівки були однофазними і містили тільки α -фазу SnS орторомбічної кристалічної структури B16 (структурний тип GeS, пр. гр. *Pbnm*), при відсутності будь-яких сторонніх кристалічних фаз, включаючи Sn, S, Sn₂S₃, SnS₂, SnO₂ і ін.

Раніше в літературі [8] повідомлялося про отримання плівок SnS на скляних підкладках з яскраво вираженою переважною орієнтацією в площині (010). Рентгенограми плівок даного типу в лінійному і логарифмічному масштабі по інтенсивності представлені на рис. 3.1.

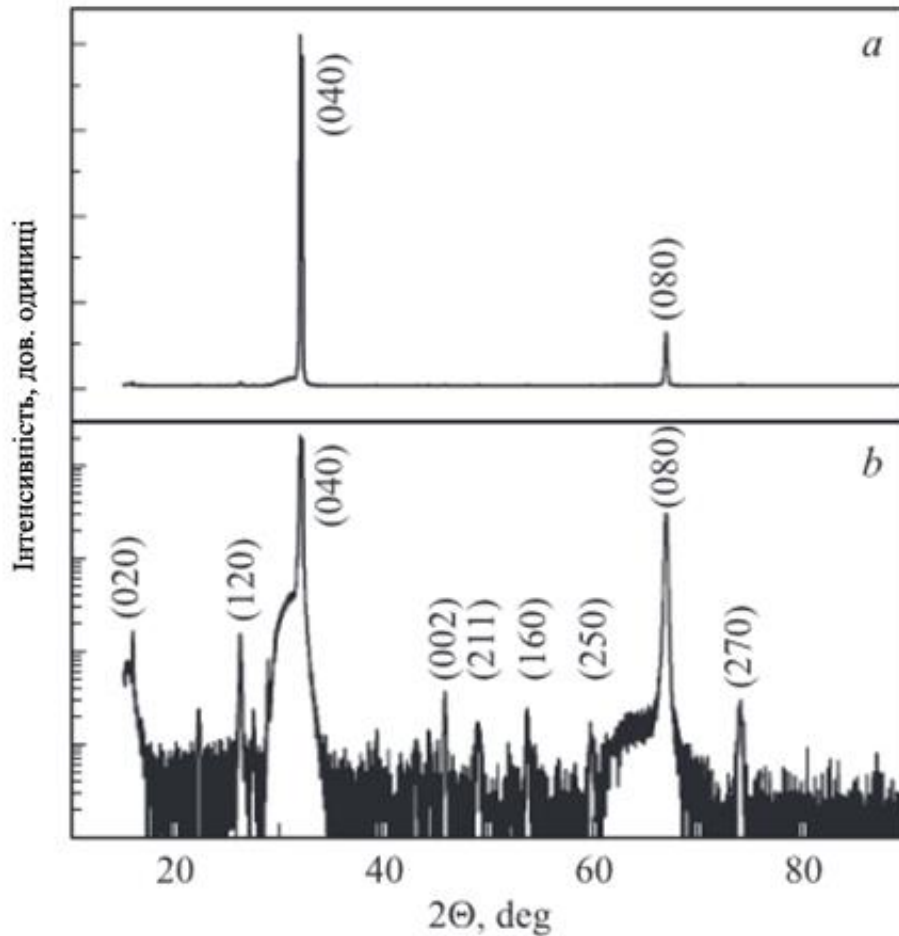


Рис. 3.1. Типова рентгенограма плівки SnS, отриманої при $T_s = 300^\circ$ в лінійному (a) і логарифмічному (b) масштабі.

В ході подальших досліджень було встановлено, що даний тип переважної орієнтації відтворено спостерігається тільки для плівок SnS на скляних підкладках, отриманих в інтервалі температур підкладки T_s 230 - 350 °C, в той час як для плівок, отриманих при $T_s < 230$ °C в більшості випадків характерна переважна орієнтація в площині (111). На рис. 3.2 представлені рентгенограми плівок отриманих при $T_s = 220$ °C, а також рентгенограма порошку SnS, використаного в якості матеріалу, який випаровується.

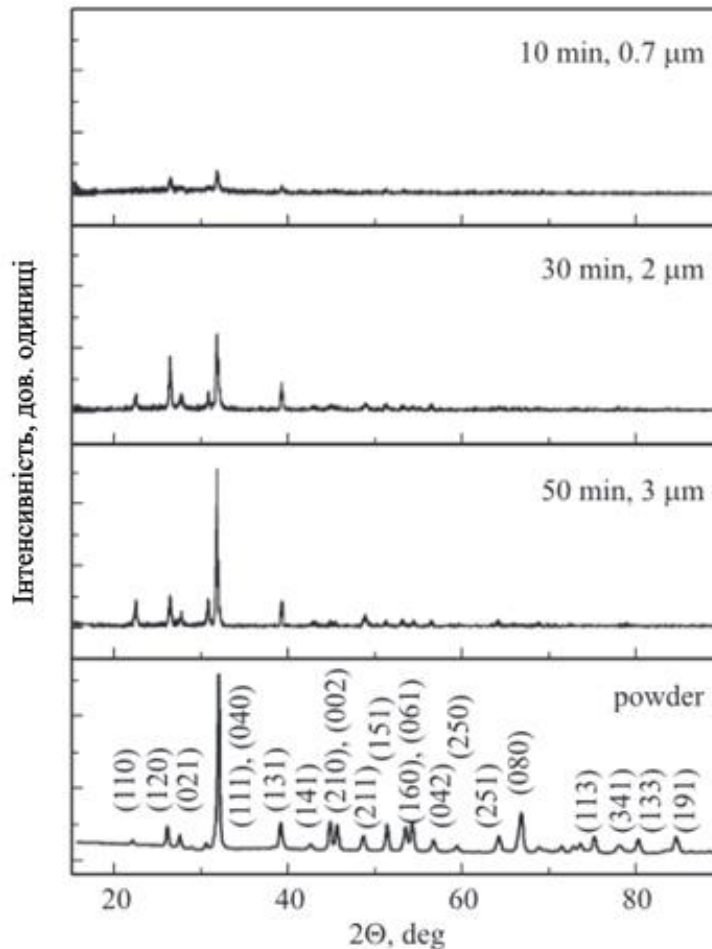


Рис. 3.2. Рентгенограми плівок SnS, отриманих при $T_s = 220$ °C, а також порошку SnS, використаного в якості напилюваного матеріалу. На рентгенограмах вказано час напилення і товщина плівок.

Отримані результати плівки показують що в інтервалі T_s 200 – 220 °C поряд з відмінністю типу орієнтації, відрізняються також більш вираженою полікристалічній природою, в порівнянні з плівками, отриманими в інтервалі T_s 230 – 350 °C. Ступінь переважної орієнтації і інтенсивність піків збільшуються зі збільшенням товщини плівок. Переважна орієнтація в площині (111) є типовою для плівок SnS, отриманих термічними методами. В роботі [9] спостерігалася зміна переважної орієнтації термічно осаджених плівок SnS з (111) на (010) при збільшенні товщини плівок більш як на 0.75 мкм. Проте в цій роботі плівки SnS на склі з орієнтацією в площині (111) спостерігалися в інтервалі товщин від 0.7 до 3 мкм, а плівки з орієнтацією (010) спостерігалися в інтервалі товщин 0.5 – 8 мкм.

Таким чином, згідно з отриманими результатами ключовими факторами, що визначає тип переважної орієнтації плівок SnS при використанні для їх отримання методу "гарячої стінки" є не товщина плівок, а температура підкладки при осадженні та матеріал підкладки.

На рис. 3.3. представлена типова рентгенограма плівки SnS на скляній підкладці з підшару молібдену. Тонкі плівки SnS, вирощені на склі з підшаром Mo мають додатковий пік при $2\theta = 39.91 - 39.98^\circ$ (рис. 3.3.), що відповідає площині (110) кубічної фази Mo (просторова група $Im\bar{3}m$, структурний тип A2) з параметром ґратки $a = 3.190 - 3.194 \text{ \AA}$. Плівки на склі з підшаром Mo, на відміну від плівок на підкладках з чистого скла, характеризуються орієнтацією в площині (111) у всьому діапазоні режимів отримання, що може бути пов'язано з орієнтуючим впливом молібденового шару.

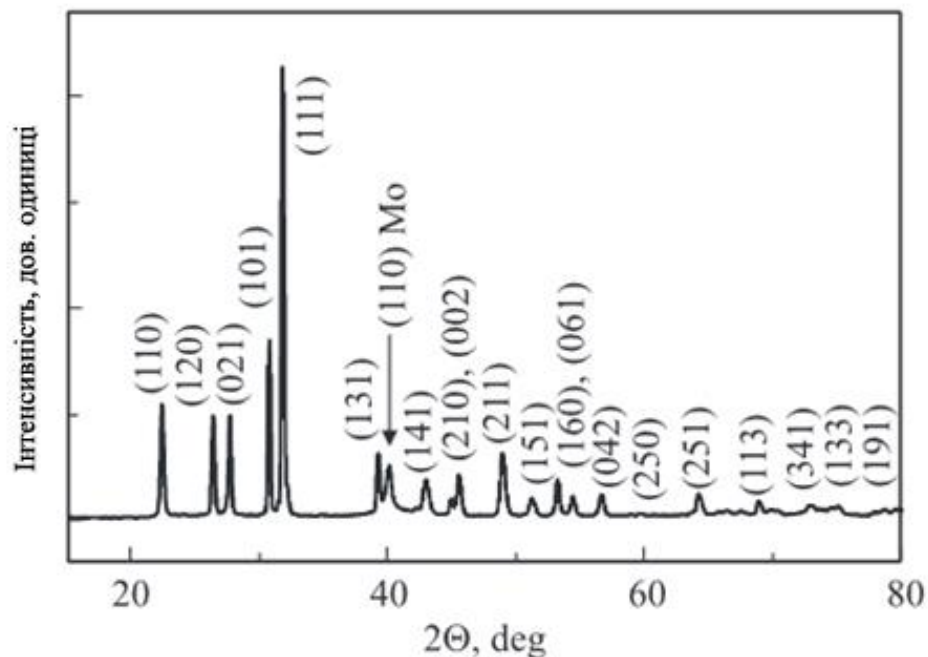


Рис. 3.3 Типова рентгенограма плівки SnS на склі з підшаром молібдену.

Параметри ґратки плівок SnS на чистому склі та склі з підшаром молібдену представлені в табл. 3.1. Розбіжності в параметрах ґратки різних зразків плівок кожного типу не перевищують похибку експерименту. Невеликі розбіжності параметрів ґратки між плівками на чистому склі та склі з підшаром молібдену

пояснюється впливом молібденового шару на формування кристалічної структури SnS.

Таблиця 3.1

Параметри ґратки фази SnS в плівках

Підкладка	Текстура	Параметр елементарної комірки, Å		
		а	б	с
Скло	(010)	4.300±0.005	11.203±0.005	3.981±0.003
»	(111)	4.301±0.005	11.225±0.007	3.996±0.002
Скло - Мо	(111)	4.313±0.005	11.189±0.003	3.985±0.006

3.2. Морфологія

Морфологія плівок була досліджена методом скануючої електронної мікроскопії (SEM). Результати SEM показали, що морфологія і товщина плівок SnS істотно залежать від способу отримання плівки. У табл. 3.2. показана залежність товщини плівок від температури підкладки і часу напилення. Помітно, що при збільшенні температури підкладки при постійному часу напилення збільшується товщина плівки.

Таблиця 3.2

Товщина питомого опору і температурний коефіцієнт термоЕРС плівки SnS, отриманих в різних режимах (T = 300 К)

T _s , °C	τ, хв.	d, мкм	ρ, Ом см	α, мкВ К ⁻¹
220	10	0.5 – 0.7	12	348
	30	1.2 – 1.5	17	480
	50	3 – 4	33	597
300	10	0.7 – 1	111	70
	30	2 – 2.5	102	139
	50	5 – 5.5	176	227
350	10	2.5 – 3	817	57
	30	6 – 7	336	37
	50	10 - 12	618	203

На рис. 3.4. показані СЕМ - знімки поверхні і поперечного перерізу плівок SnS на чистому склі та склі з підшаром Mo. Спостерігаються два типи морфології плівок, які відповідають переважної орієнтації вздовж площин (010) та (111), що добре узгоджується з результатами рентгеноструктурного аналізу. На знімках поперечного перерізу зразків плівок, орієнтованих в площині (010), добре видно великі кристалічні блоки розміром до 1 мкм, розташовані паралельно поверхні підкладки (рис. 3.4, а). У випадку з плівками, орієнтованими в площині (111), блоки розташовані головним чином діагонально або вертикально по відношенню до підкладки (рис. 3.4, б). Розмір кристалічних блоків збільшується зі збільшенням температури підкладки. На знімках поперечного перерізу плівок SnS на Mo добре проглядається чіткий інтерфейс між шарами сульфїду олова і молібдену, що узгоджується з даними ОЕС.

Морфологія плівок, отриманих на склі з підшаром Mo (рис. 3.4, с), ідентична плівкам, отриманим на чистому склі і орієнтованим в площині (111). У всіх випадках кристалічні блоки щільно, без щілин, зчеплені один з одним, що має велике значення при створенні тонкоплівкових р-п- і гетеро переходів.

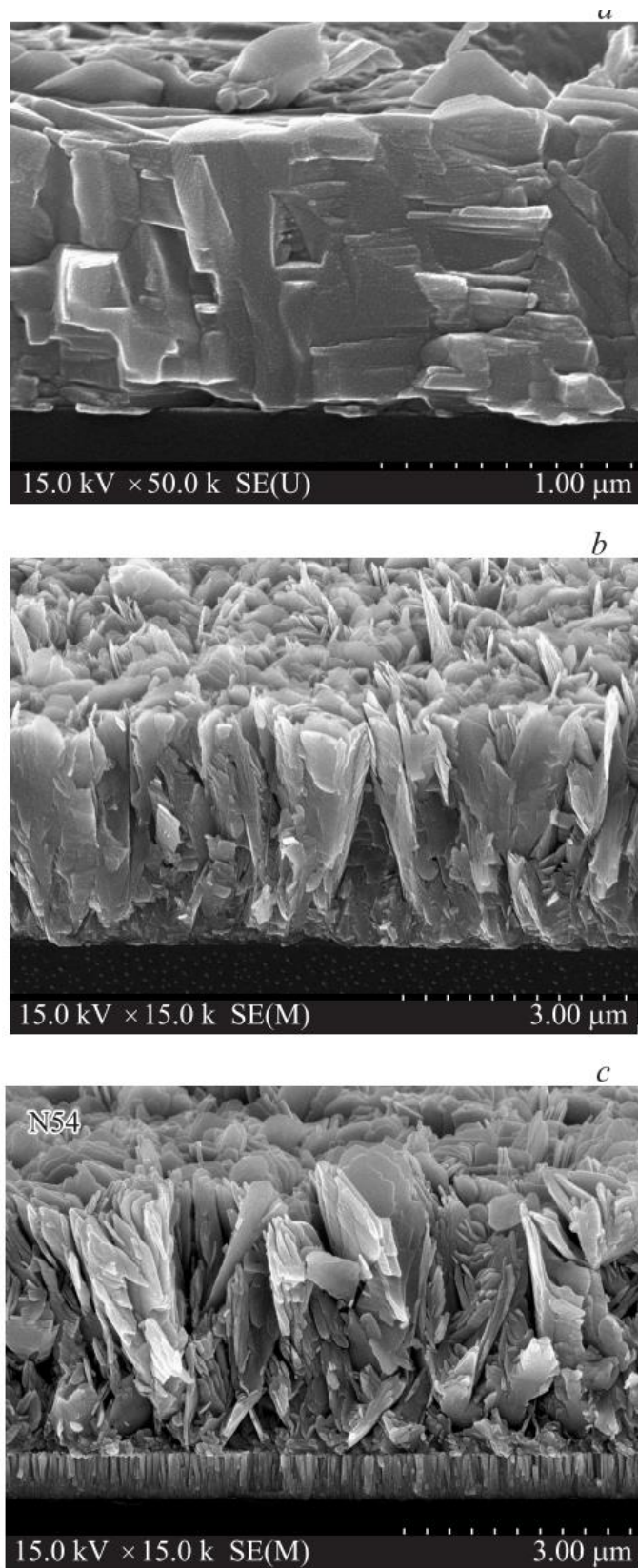


Рис. 3.4. СЕМ - знімки відколів плівок SnS на чистому склі (а, б) з орієнтацією в площинах (010) і (111) відповідно, і знімок плівки SnS на склі з подслоєм молібдену (с).

3.3. Електричні властивості

Всі отримані плівки мали р-тип провідності, що характерно для даного матеріалу. Як показують результати, температура підкладки і час наплення істотно позначаються на електричні властивості отриманих плівок. Так, збільшення температури підкладки призводить до збільшення питомої опору плівок і зменшення температурного коефіцієнта термоерс, в той час як збільшення часу наплення, за деякими винятками, призводить до збільшення обох зазначених характеристик.

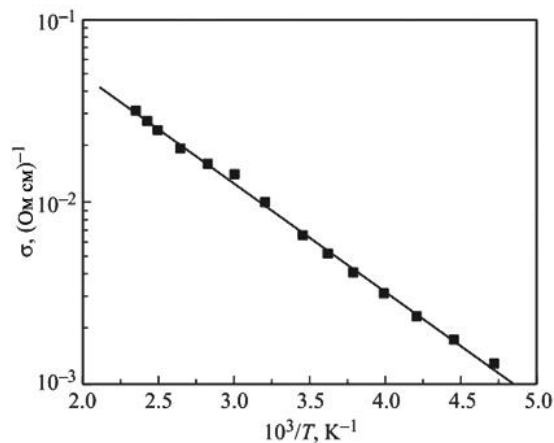


Рис. 3.5. Типова температурна залежність питомої електропровідності плівки SnS на склі.

На рис. 3.5. представлена типова температурна залежність питомої електропровідності плівки SnS на склі. Енергія активації в температурному інтервалі 220 - 420 К становить 0.11 - 0.12 еВ незалежно від режимів отримання плівок. Отримані значення енергії активації є в узгодженні з даними для кристалів SnS і відповідають дірковий типу провідності, який переважає в даному матеріалі при температурах до 400-420 К, змінюючись при більш високих температурах електронним типом провідності, обумовленим міжзонними переходами. Помітно, що по порядку величини енергія активації для провідності SnS р-типу близька до енергії іонізації дворазово заряджених вакансій олова V^{2+}_{Sn} , які є переважаючим типом дефектів в даному матеріалі.

ВИСНОВКИ

За результатами роботи було систематизовані знання про оптичні та структурні властивості, характеристики та методи дослідження напівпровідникових плівок SnS.

Внаслідок спектрів пропускання спектри поглинання для плівок SnS з [111] текстурою, вирощеної на чистому склі та склі з підслоєм ITO було помічена пряма природа оптичних переходів. У обох випадках оптична смуга становить $1,15 \pm 0,01$ eV. Можливі пояснення відмінностей значень пропускнуої зони для монокристалів α -SnS та плівок з різними напрямками переважної орієнтації та різної товщини.

Історія дослідження SnS для сонячних елементів показала, що SnS можна осісти з великою різноманітністю методів осадження та з багатообіцяючими результатами. Однак у короткостроковому періоді розвитку пристрою отримано досить низьку продуктивність.

У даній роботі досліджуються особливості мікроструктури і електричні властивості тонких плівок SnS, отриманих методом "гарячої стінки" на підкладках з чистого скла і скла з попередньо нанесеним 0.6 мкм шаром молібдену. Інтерес до дослідження плівок SnS на підкладках з підшаром молібдену викликаний перспективою подальшого створення на їх основі фоточутливих гетероструктур, в яких молібденовий шар буде використовуватися в якості тилового омичного контакту.

Встановлено, що в залежності від режимів отримання можливе формування плівок SnS з двома типами переважної орієнтації і морфології. Для плівок, отриманих при температурах підкладки. Проте 230°C, характерна переважна орієнтація в площині (111) і вертикальне розташування кристалітів, в той час як для плівок, отриманих при більш високих температурах підкладки, найбільш характерна орієнтація в площині (010) і горизонтальне розташування кристалітів. Для плівок SnS на склі з підслоем молібдену характерна переважна орієнтація в площині (111) у всьому інтервалі режимів отримання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Steichen, M.; Djemour, R.; Gu, L.; Siebentritt, S.; Dale, P.J. Direct Synthesis of Single-Phase p-Type SnS by Electrodeposition from a Dicyanamide Ionic Liquid at High Temperature for Thin Film Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* 2013, *117*, 4383–4393.
2. Sinsersuksakul, P.; Hartman, K.; Kim, S.B.; Heo, J.; Sun, L.; Park, H.H. Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer. *Appl. Phys. Lett.* 2013, *102*, 53901.
3. <http://techeiscatel.ru/> Методы термического испарения Дата допуску: 02.05.2017 р.
4. Simone Di Mare 1, Daniele Menossi 1, Andrei Salavei 1, Elisa Artegiani 1, Fabio Piccinelli 2, Arun Kumar 3, Gino Mariotto 3 and Alessandro Romeo 1, - SnS Thin Film Solar Cells: Perspectives and Limitations, 2013
5. F. Kanga, M. Ichimura. *Thin Solid Films* 519 725 (2010).
6. T. Sajeesh, A. Warriar, C. Kartha, K. Vijayakumar. *Thin Solid Films* 518, 4370 (2010).
7. С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов, В.В. Шевцова Микроструктура и электрические свойства тонких пленок SnS НПЦ по материаловедению НАН Белоруссии, Минск, Белоруссия 2012
8. С.А. Башкаров, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов. *ФТП* 45, 765 (2011).
9. M. Devika, N. Koteeswara Reddy, K. Ramesh, K.R. Gunasekhar, E.S.R. Gopal, K.T. Ramakrishna Reddy. *J. Electrochem. Soc.*, 154, H67 (2007).
10. Проценко І.Ю. Технологія одержання і фізичні властивості плівкових матеріалів та основи мікроелектроніки: лабораторні і практичні заняття: навчальний посібник/ Проценко І.Ю., Однодворець Л.В.- Суми: Сумський державний університет, 2011.- 232с
11. Проценко І.Ю. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів: навчальний посібник/ Проценко І.Ю., Черноус А.М., Проценко С.І.- Суми: Вид-во СумДУ, 2007.- 264с.

12. Болеста І.К. Фізика твердого тіла/ Болеста І.К. - Львів: Центр ЛНУ ім. І. Франка, 2003.- 480с.
13. Пазуха, І.М. Фізичні властивості плівкових матеріалів мікро- і наноелектроніки [Текст]: навч. посіб.: у 2-х ч. Ч.1 / І.М. Пазуха, І.Ю. Проценко, І.В. Чешко; За заг. ред. І.Ю. Проценка. - Суми: СумДУ, 2014. - 230 с.