Міністерство освіти і науки України

Чернівецький національний університет

імені Юрія Федьковича

Інститут фізико-технічних та комп'ютерних наук

Кафедра електроніки і енергетики

Електричні властивості гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe, виготовленого методом спрей-піролізу

Дипломна робота

Рівень вищої освіти - перший (бакалавр)

Виконав:
студент 4 курсу, групи 433
спеціальності 6.050701–''Електротехніка та електротехнології''
(назва спеціальності)
Курищук Сергій Іванович
(прізвище, ім'я та по-батькові)
Керівник доц. кафедри електроніки та енергетики Орлецький Іван Григорович
(науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

До захисту допущено:

Протокол засідання кафедри № ___

від „___" _____ 2018 р.

зав. кафедри_____проф. Мар'янчук П.Д.

Чернівці – 2018

Анотація

Досліджені умови виготовлення методом спрей-піролізу фоточутливих анізотипних гетероструктур *n*-SnS_2/*p*-InSe на кристалічних підкладках *p*-InSe. Встановлена динаміка зміни енергетичних параметрів гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe з температурою. При дослідженнях прямих і зворотних ВАХ з'ясовані механізми формування струмів. Побудована модель енергетичної діаграми гетеропереходу, яка задовільно корелює із електрофізичними явищами, які спостерігаються на експерименті.

ЗМІСТ

Вступ……4

Розділ І. Аналіз властивостей тонких плівок сульфідів олова…….……5

1.1. **Електричні та оптичні властивості дисульфіду олова SnS_2**…….5

1.2. **Спосіб одержання тонких плівок напівпровідників методом спрей-піролізу**……..……...6

1.3. **Вибір напівпровідникових матеріалів для створення гетеропереходу**……..9

Розділ ІІ. Експериментальна частина……13

2.1. **Розрахунок енергетичної діаграми гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe**.....13

2.2. **Аналіз ВАХ гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe при прямих зміщеннях** ...19

2.3. **Механізми формування зворотного струму на гетеропереході *n*-SnS_2/*p*-InSe**…….29

2.4. **Спектральна характеристика гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe**……..30

Висновки……...36

Список літератури……..37

Додатки

Вступ

Напівпровідникова сполука InSe (моноселенід індію) володіє шириною забороненої зони E_g = 1.2 еВ. Дане знач ення знаходиться в оптимальних межах енергій для фотоелектричного способу перетворення сонячного випромінювання в електричну енергію для наземних умов. Структура кристалів InSe (слабкий Ван-дер-Ваальсівський зв'язок між шарами) має перевагу перед іншими кристалічними напівпровідниками внаслідок позбавлення у технологічному процесі операцій розрізування злитків, механічної та хімічної обробки підкладок. Застосування InSe в якості базового матеріалу приладів дозволяє виготовляти фоточутливі напівпровідникові структури різних типів, як на основі контакту метал – напівпровідник [1], так і гомопереходи [2,3] та гетеропереходи [4-6].

Найчастіше з використанням тонких плівок SnS_2 виготовляються і досліджуються світлочутливі гетероструктури *n*-SnS_2/*p*-SnS [7,8]. Їх ефективність щодо перетворення енергії невисока (η ~ 1,4 %). Дисульфід олова також застосовується при створенні випрямляючих гетеропереходів *n*-SnS_2/*p*-Si [9] та світлочутливих в ультрафіолетовій (УФ) області спектру структур SnO_2/SnS_2 [10].

Тонкі плівки SnS_2 при виготовленні методом спрей-піролізу [11], мають високою стійкість до механічної дії та впливу агресивних середовищ. Вони мають більшу, порівняно з InSe, ширину забороненої зони $E_g \approx 2.4$ еВ. Це зумовлює особливість їх оптичних властивостей - відсутність поглинання світла в довгохвильовій області до енергій випромінювання hv ~ 2.4 еВ. Коефіцієнт оптичного пропускання плівок досягає 60 - 70 %.

У даній роботі представлені результати дослідження умов створення методом спрей-піролізу, особливостей електричних властивостей і спектральної фоточутливості анізотипного гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe.

Розділ І. Аналіз властивостей матеріалів для створення гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe

1.1. Електричні та оптичні властивості дисульфіду олова SnS_2

Вплив молярного відношення Cu ½ Sn ½ на електричні властивості тонких плівок оцінюється по ефекту Холла, вимірювань питомого опору в конфігурації ван-дер-Поу, коефіцієнту Зеєбека та фотопровідності. Електричні властивості плівок залежать від концентрації легування Cu, кристалізації і розміру кристалітів. В даному дослідженні не спостерігалася типова тенденція підвищення рівнів допінгу Cu, яка сильно знижує резистентність. Це розходження можна пояснити зменшенням розміру зерна і кристалічністю із збільшенням концентрації легування. Цей результат можна приписати збільшення меж зерен і дефектів кристалів і, отже, збільшення питомого опору. Цей висновок можна пояснити зменшенням розміру кристаліта і розміру зерна, що збільшить кордон зерен . Вимірювання ефекту Холла показують, що основними носіями є електрони для цих плівок. Ці результати показують, що світлоелектрична чутливість зменшується зі збільшенням концентрації Cu в тонких плівках. Фоточутливість для всіх спочатку показує експоненційне падіння поведінка в опорі і подальша тенденція до насичення. Умова насичення обумовлена зниженням швидкості фотогенерації носіїв з настанням часу. Одночасно, процес рекомбінації виконує головну функцію у зменшенні світлочутливості. Отже, виходить стійкий стан, при якому швидкість генерації носіїв заряду буде дорівнювати швидкості рекомбінації при постійному освітленні. Висока світлочутливість 0,197 показана незадіяними плівками. Леговані Cu олов'яно-сульфідні тонкі плівки осаджувалися на скляні підкладки при T = 300 C шляхом спрей піролізу. Досліджено вплив легування Cu на оптичні та електричні властивості тонких плівок. Розчин-попередник отримують шляхом розчинення хлориду олова (SnCl4 5H2O)та тіосечовини (CS(NH3) 2) в деіонізованій воді з подальшим додаванням хлориду міді (Cl2Cu2H2O).

Рентгеноструктурний аналіз показав, що тонкі плівки мають переважну орієнтацію фази SnS2 і що інтенсивність піка зменшується зі збільшенням концентрації легування . Дослідження скануючої електронної мікроскопії показали, що тонкі плівки мають сферичні зерна. Результати характеризації тонких плівок показали, що в монокристалічних зерен середній розмір зерен. Дослідження ефекту Холла далі показали, що плівки демонструють провідність n-типу.

1.2.Спосіб одержання тонких плівок напівпровідників методом спрей-піролізу

Одержання плівок методом спрей-піролізу (пульверизації з наступним піролізом) є одним із найдоступніших і найчастіше використовується для виготовлення прозорих провідних оксидів. Не потребує обладнання складного та високовартісного ; дозволяє отримати плівки SnO_2:F (FTO) та In_2O_2:Sn (ITO) із необхідними електричними та оптичними параметрами.

Даний метод пов’язаний з розпиленням на підігріту підкладку розчину, який містить сіль компонентів сполуки. При досягненні сильно нагрітої підкладки солі отримують піролітичний розклад (ендотермічний процес), а продукти реакції створюють окремі кристаліти та групи кристалітів на поверхні. Леткі продукти разом з залишком розчинника випаровуються. До підкладки підводиться енергія тепла, яка потрібна для хімічної взаємодії компонентів речовини. Внаслідок процесів рекристалізації та агломерації груп кристалітів створюється суцільна матеріальна плівка.

Розпилення розчину на маленькі краплини здійснюється з допомогою пульверизатора із використанням носія газу, який бере участь в реакції пролізу (рис.1.1). Газ-носій (повітря) і розпилююча рідина, мають розраховані і постійні швидкість потоку та тиск.

Процес, який відбувається безпосередньо на підкладці має такі стадії: а) на поверхні росту осадження краплин; б) піроліз хімічних речовин, які є в розчині; в) хімічна реакція між речовинами, які утворилися внаслідок

розкладання; г) випаровування розчинника; д) повторення процесів при попаданні на підкладку нових краплин.

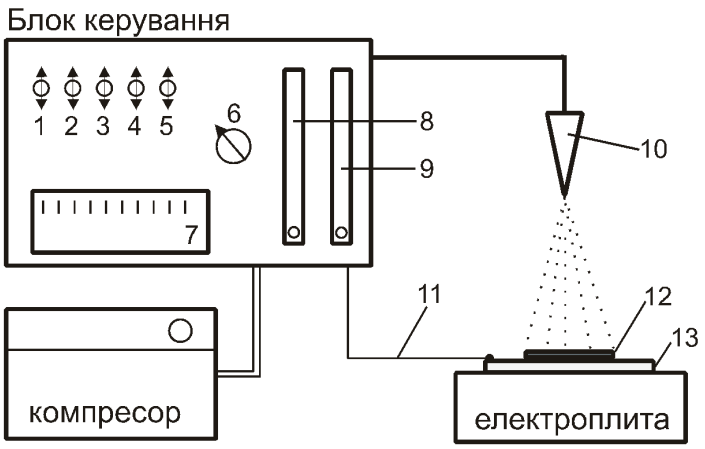


Рис.1.1. Блок-схема установки спрей-піролізу:

1 – вмикач нагрівання підкладки; 2 – освітлювальна лампа для контролювання товщини плівки; 3 – умикач компресора; 4,5 – вибір динамічних режимів пульверизації; 6 – установлення часових режимів пульверизації; 7 – терморегулятор; 8 – ротаметр газу, який обдуває підкладку; 9 – ротаметр газу для пульверизатора; 10 – пульверизатор з розчином; 11 – термопара; 12 – підкладка; 13 – хімічно стійкий диск для розміщення зразків

Хімічні реактиви, які використовуються для пролізу розпиленого розчину повинні мати такі властивості:

а) у результаті термічного розкладання реактивів, з яких складається розчин, повинні утворюватись частинки або комплекси, які за участю термостимульованої хімічної реакції утворюють потрібний матеріал тонкої плівки;

б) залишки компонентів реактивів разом із розчинником повинні повністю випаровуватись при температурі пролізу.

У таблиці 1.1 розміщені дані про компонентний склад розчинів, які використовуються для виготовлення плівок SnO_2:F та In_2O_3:Sn. При вирощуванні SnO_2:F та In_2O_3:Sn, незважаючи на можливість застосування водних розчинів, використовують розчини на основі етилового спирту, оскільки при цьому зменшується ймовірність зниження температури поверхні підкладки нижче критичного значення T = 400 °C. Нижче даної

температури у плівках спостерігаються вкраплення залишків солей, які не зазнали піролізу. Це погіршує електричні й оптичні властивості SnO_2:F та In_2O_3:Sn. При вищих температурах піролізу зростають втрати матеріалів через надмірне випаровування і суттєво зменшується швидкість росту плівок.

Таблиця 1.1

Склад розчину для виготовлення плівки SnO_2:F	Склад розчину для виготовлення плівки In_2O_3:Sn
$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ – 40 г C_2H_5OH - 80 мл NH_4F – 0,4 г H_2O – 11 мл HCl – 8 … 12 краплин	$InCl_3$ – 8,1 г $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ – 0,3 г C_2H_5OH - 45 мл HCl – 7,5 мл

При спрей-піролізі товщину вирощуваних прозорих плівок FTO і ITO контролюють за інтерференційним забарвленням. Метод заснований на явищі інтерференції світлових променів, які відбиваються на межах поділу плівка–повітря А та плівка–підкладка Б (рис.1.2).

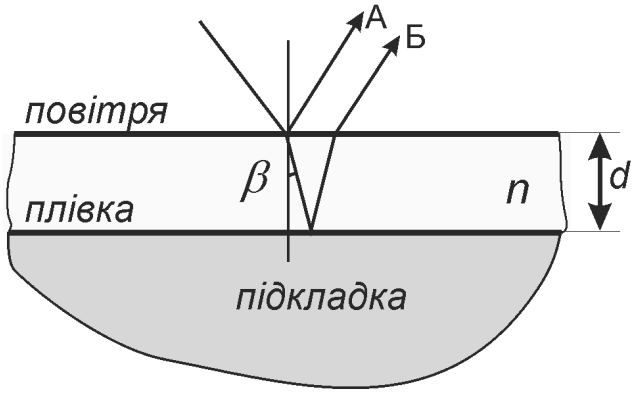


Рис.1.2. Інтерференція відбитих променів на вкритій прозорою плівкою підкладці

Оптична різниця ходу даних променів дорівнює $2nd/cos\beta$, де d – товщина плівки; β – кут заломлення променів у плівці; n – показник заломлення плівки. При нормальному падінні світла з довжиною хвилі λ

умовами інтерференції з підсиленням та ослабленням є, відповідно, співвідношення $2d = k\lambda/n$ і $2d = (2k-1)\lambda/2n$ (k – ціле число).

При освітленні непрозорої підкладки із нанесеною плівкою FTO або ITO білим світлом колір плівки створюється тією частиною спектра випромінювання, яка не ослаблюється при інтерференції. Збільшення товщини плівки перетворює відбиту частину спектра, що призводить до зміни кольору. В таблиці 1.1 наведена залежність кольору плівок SnO_2:F і ITO від товщини.

Тонкі плівки SnS_2 товщиною від 0,1 до 0,6 мкм виготовляються методом спрей-піролізу 0.1 М водних розчинів солей чотирихлористого олова $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ і тіосечовини $(NH_2)_2CS$. Для приготування розчинів використовуєтьсяся бідистильована вода. Співвідношення компонентів які утворювали плівки у розчині [Sn]:[S] = 1:3 забезпечується відповідним розрахунком молярних мас хімічних реагентів, які беруть участь у формуванні плівки на поверхні підкладок при піролізі. Температура піролізу для отримання зразків плівок на підкладках скла і ситалу, як правило, становить T_S = 250, 300, 350 ºС.

1.3. Вибір напівпровідникових матеріалів для створення гетеропереходу

Гетероперехід, як контакт двох різних за основним хімічним складом (або різною шириною забороненої зони) напівпровідників, може бути ізотипним, якщо тип провідності матеріалів однаковий, або анізотипним – при різних типах провідності. Визначення енергетичних параметрів і профілю зонної діаграми гетеропереходу дозволяє як передбачати ефективність роботи фотоперетворювачів, так і здійснювати аналіз фізичних процесів у виготовлених приладах.

У першому наближенні при виборі напівпровідникових матеріалів для створення гетеропереходів керуються наступними правилами:

1) Повинні бути відсутніми енергетичні бар'єру у вигляді піків на межі поділу напівпровідників у зоні провідності (або у валентній зоні), які перешкоджають руху фотогенерованих носіїв заряду. Для анізотипних гетеропереходів дана умова виконується у випадку вузькозонного напівпровідника *p*-типу при співвідношенні спорідненості до електрона $\chi_n > \chi_p$ (рис.3.3,а), у випадку вузькозонного напівпровідника *n*-типу провідності - $\chi_n < \chi_p$ (рис.3.3,б).

2) Для одержання максимальних значень контактної різниці потенціалів φ_k і напруги холостого ходу U_{XX} сонячних елементів на основі гетеропереходів розрив зони провідності ΔE_C у випадку широкозонного напівпровідника *n*-типу повинен бути близьким до нуля ($\Delta E_C \rightarrow 0$). При широкозонному напівпровіднику *p*-типу умова $\Delta E_V \rightarrow 0$. Співвідношення спорідненостей до електрона при цьому: $\chi_n \approx \chi_p$.

3) Для підвищення ефективності фотоперетворення енергії ширина забороненої зони E_{g2} поглинаючого напівпровідника гетероперходу повинна знаходитись в інтервалі від 1,4 до 1,6 еВ.

4) Для розширення спектрального діапазону пропускання сонячного випромінювання ширина забороненої зони E_{g1} фронтального шару фотоперетворювача повинна бути щонайбільшою. При цьому матеріал повинен залишатися низькоомним.

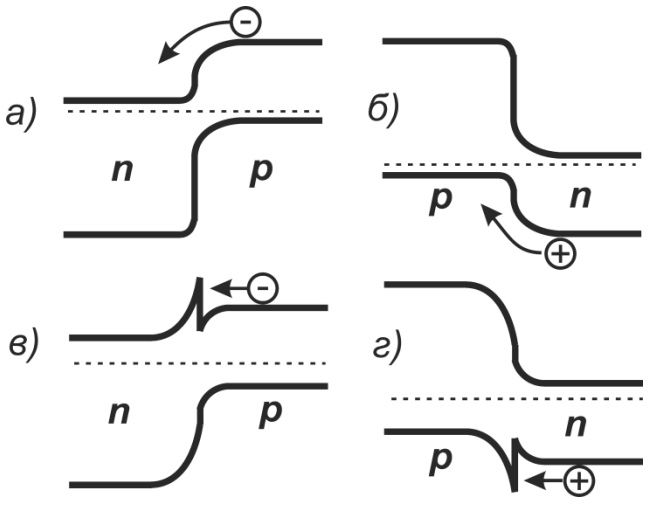


Рис.1.3. Енергетичні діаграми гетеропереходів при різних співвідношеннях спорідненості до електрона:

а) $\chi_n > \chi_p$; б) $\chi_n < \chi_p$; в) $\chi_n < \chi_p$; г) $\chi_n > \chi_p$

5) Необхідно вибирати матеріали з малою невідповідністю параметрів кристалічних граток.

6) Матеріали повинні мати близькі значення коефіцієнта теплового розширення, так як у більшості випадків гетеропереходи утворюються при підвищених температурах.

При створенні сонячних елементів на основі гетеропереходу віддають перевагу конструкціям «вікно»-поглинач. В цьому випадку освітлення фотоперетворювача здійснюється зі сторони широкозонного напівпровідника (E_{g1}). Кванти світла з енергією $h\nu \geq E_{g1}$ поглинаються у фронтальному шарі фотоперетворювача, а кванти світла з енергією $E_{g2} < h\nu < E_{g1}$ проникають до напівпровідника-поглинача з E_{g2} і генерують пари електрон-дірка в ньому. Відбувається більш повне використання спектру сонячного випромінювання, яке підтверджується підвищеною спектральною чутливістю елементів для енергії випромінювання в області $h\nu \approx E_{g1}$. Але це відбувається, в основному, не за рахунок поглинання у фронтальному шарі. Кванти світла з енергіями $h\nu \geq E_{g1}$ ефективно генерують пари електрон-дірка і у вузькозонному (E_{g2}) напівпровіднику-поглиначі. За відсутності «вікна» переважна більшість фотогенерованих квантами з енергією $h\nu \geq E_{g1}$ у напівпровіднику з E_{g2} рекомбінує на поверхні. Вирощування на цій поверхні шару широкозонного напівпровідника призводить до зникнення ненасичених валентних зв’язків на межі поділу «вікно» - поглинач. За таких умов при проникненні у напівпровідник з E_{g2} кванти з енергією $h\nu \geq E_{g1}$ не рекомбінують, а миттєво розділяються електричним полем гетеропереходу. Генерація пар електрон-дірка у широкозонному фронтальному шарі гетеропереходу є небажаною, тому що супроводжується їх рекомбінацією на фронтальній поверхні сонячного елемента. Тому в якості широкозонного матеріалу гетеропереходу прагнуть вибрати напівпровідник зі щонайбільшою

шириною забороненої зони, в якому, в ідеальному випадку, не генеруються сонячним спектром електрон-діркові пари.

На металургійній межі контакту напівпровідників, які утворюють гетероперехід, внаслідок ненасичених валентних зв'язків (рис.3.4,а) виникають локальні енергетичні стани всередині забороненої зони (рис.3.4,б). За їх участю відбувається рекомбінація фотогенерованих носіїв заряду. Виникнення локалізованих на гетеропереході енергетичних станів пов'язане з невідповідністю параметрів кристалічних граток напівпровідників a_1 і a_2. Невідповідність постійних граток $\Delta a = a_1 - a_2$ на початковій стадії формування гетеропереходу, коли один матеріал наноситься н інший, виправляється шляхом виникнення пружних деформацій на межі поділу. Кількість ненасичених валентних зв'язків на одиниці площі гетеропереходу дорівнює:

$$N_S = \frac{1}{a_1^2} - \frac{1}{a_2^2}.$$

$$\Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \quad (1.1)$$

Якщо постійні граток відрізняються на 5%, тобто при $a_1 \approx a_2 = a$, $\Delta a/a$ =0,05 і a = 0,5 нм то число рекомбінаційних центрів на гетеропереході буде дорівнювати $N_S = 4 \cdot 10^{17}$ м$^{-2}$.

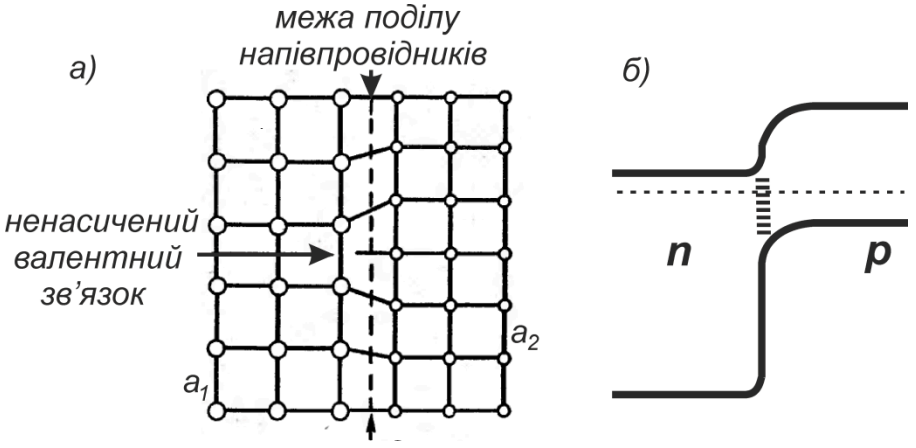


Рис.1.4. Виникнення ненасиченого валентного зв'язку на границі поділу двох кристалів з різними значеннями постійних гратки (а) і локалізовані енергетичні стани на гетеропереході (б)

Присутність великої кількості рекомбінаційних центрів на межі поділу напівпровідників приводить до того, що частина фотогенерованих носіїв

заряду замість розділення і створення різниці потенціалів між протилежними областями рекомбінує на гетеропереході. При цьому зменшується напруга холостого ходу.

Розділ ІІ. Експериментальна частина

2.1. Розрахунок енергетичної діаграми гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe

Основними енергетичними параметрами матеріалів, які визначають властивості гетеропереходів є (рис.2.1): E_{g1} і E_{g2} – ширина забороненої зони контактуючих напівпровідників; χ_1 і χ_2 – спорідненості до електрона; A_n і A_p – роботи виходу електронів; δ_n і δ_p – глибина залягання рівня Фермі відносно зони основних носіїв заряду у забороненій зоні напівпровідників.

Ширина забороненої зони E_g і спорідненість до електрона χ характеризується для кожного напівпровідника конкретним значенням. Робота виходу електронів A і глибина залягання рівня Фермі δ залежать від типу провідності напівпровідника і його електричних властивостей. Для одного і того ж матеріалу A і δ можуть бути різними, тому їх розраховують. Роботи виходу електронів A_n і A_p для напівпровідників *n*- і *p*-типу дорівнюють:

$$A_n = \chi_1 + \delta_n \; ; \; A_n = \chi_2 + \left(E_{g2} - \delta_p\right). \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \qquad (2.1)$$

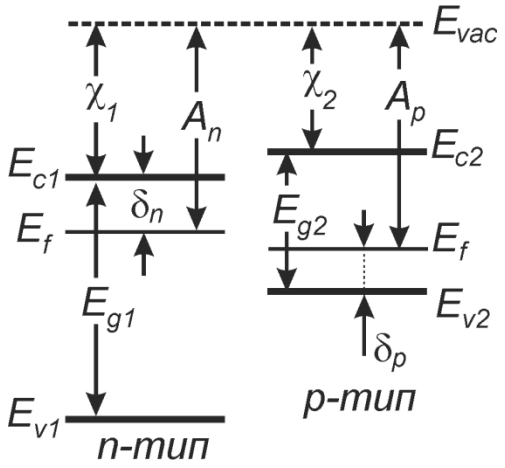


Рис.2.1. Енергетичні параметри напівпровідників

Глибина залягання рівня Фермі у забороненій зоні напівпровідників може бути знайдена за даними про вимірювання питомого опору (наприклад

чотиризондовим методом). Для напівпровідників *n*- і *p*-типу питомий електроопір дорівнює:

$$\rho_n = \frac{1}{q\mu_n n}; \quad \rho_p = \frac{1}{q\mu_p p}, \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, (2.2)$$

де μ_n і μ_p – рухливості електронів і дірок, n і p – їх концентрації, які для невироджених напівпровідників визначаються виразами:

$$n = N_C \exp(-\frac{\delta_n}{kT}); \quad p = N_V \exp(-\frac{\delta_p}{kT}), \quad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, (2.3)$$

де N_C і N_V – ефективне значення густини станів у дозволених зонах, T – температура.

З врахуванням (2.2) і (2.3) вирази для розрахунку глибини залягання рівня Фермі у забороненій зоні напівпровідників *n*- і *p*-типу мають вигляд:

$$\delta_n = kT \cdot \ln(q\mu_n \rho N_C); \qquad \delta_p = kT \cdot \ln(q\mu_p \rho N_V). \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x},$$

(2.4)

На рис.2.2 показані енергетичні діаграми двох анізотипних гетеропереходів, які сформувалися в результаті дифузії електронів з широкозоного E_{g1} напівпровідника з меншою роботою виходу електронів $A_1 = \chi_1 + \delta_1$ у вузькозонний E_{g2} напівпровідник з більшою роботою виходу $A_1 = \chi_1 + E_{g2} - \delta_2$ ($A_1 < A_2$). Основною відмінністю даних гетеропереходів є присутність на межі розділу напівпровідників енергетичного піка у зоні провідності (рис.2.2,б), який виникає через співвідношення спорідненоостей електрона $\chi_1 < \chi_2$. На гетеропереході з співвідношенням $\chi_1 > \chi_2$ (рис.2.2,а) пік відсутній. Після генерації світлом неосновних носіїв заряду у вузькозонному напівпровіднику з E_{g2}, вони дифундують до гетеропереходу і розділяються вбудованим електричним полем – електрони з *p*-напівпровідника збираються у *n*-напівпровідник. Енергетичний бар'єр у вигляді піка в зоні провідності перешкоджатиме розділенню неосновних нерівноважних носіїв заряду. Зменшення кількості розділених носіїв заряду призводить зо зменшення фотоструму сонячних елементів. Тому при створенні фотоперетворювачів на основі гетеропереходів віддають перевагу гетеропереходам з енергетичною

діаграмою, подібною до рис.2.2,а, на якій немає перешкод для руху електронів з *p*-області у напівпровідник *n*-типу.

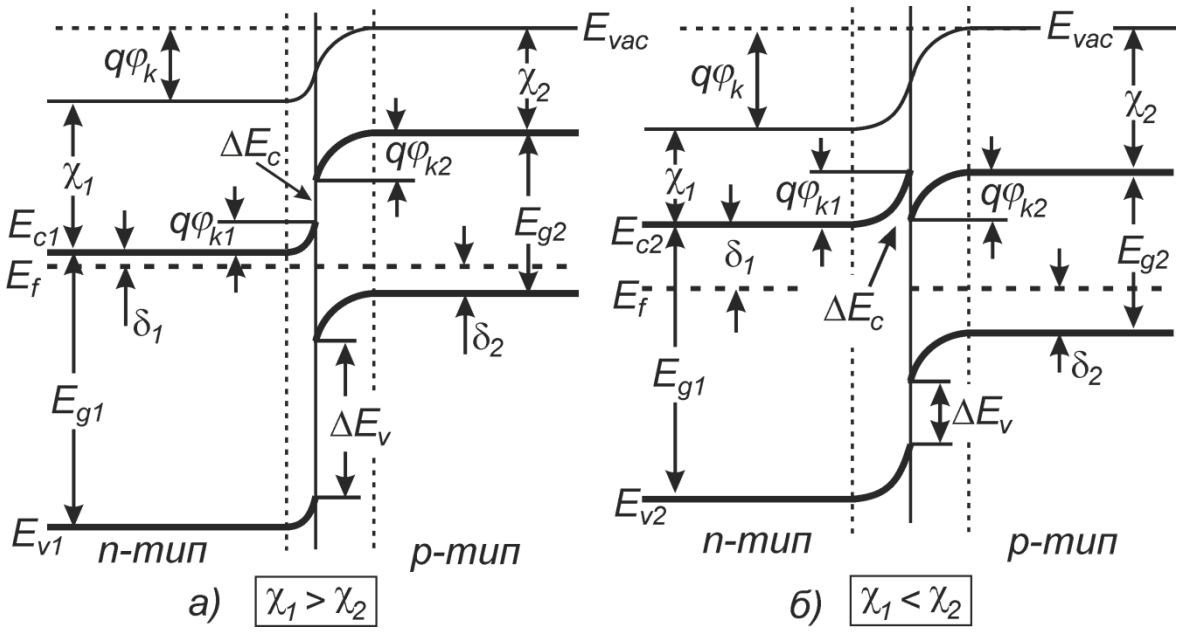


Рис.2.2. Енергетичні діаграми гетеропереходів без перешкод для розділення фотогенерованих носіїв заряду (а) і з бар'єром у зоні провідності для електронів (б) [12]

Висота потенціального бар'єру $q\varphi_k$, яка обумовлена контактною різницею потенціалів на гетеропереході, складається з висоти бар'єру у широкозонному $q\varphi_{k1}$ і вузькозонному $q\varphi_{k2}$ напівпровідниках:

$$q\varphi_k = q\varphi_{k1} + q\varphi_{k2}. \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \qquad (2.5)$$

Абсолютне значення розриву зони провідності ΔE_C залежить від співвідношення спорідненостей до електрона напівпровідників:

$$\Delta E_C = \chi_1 - \chi_2. \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \qquad (2.6)$$

Абсолютна величина розриву валентної зони ΔE_V визначається співвідношеннями спорідненостей до електрона та враховує різницю заборонених зон напівпровідників, які утворюють гетероперехід:

$$\Delta E_V = (\chi_1 + E_{g1}) - (\chi_2 + E_{g2}). \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \quad (2.7)$$

Висота потенціального бар'єру $q\varphi_k$, яка розрахована з енергетичних параметрів напівпровідників для гетеропереходу, зонна діаграма якого зображена на рис.2.2,а, дорівнює:

$$q\varphi_k = E_{g2} - \delta_1 - \delta_2 - \Delta E_C \,. \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \qquad (2.8)$$

Для гетеропереходу з енергетичним бар'єром у вигляді піка в зоні провідності (рис.2.2,б):

$$q\varphi_k = E_{g2} - \delta_1 - \delta_2 + \Delta E_C \,. \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \qquad (2.9)$$

Як і у випадку гомопереходів (п.1.4), для отримання максимальної напруги холостого ходу U_{XX} сонячних елементів на основі гетеропереходів необхідні високі значення контактної різниці потенціалів φ_k. Згідно (2.8) і (2.9) збільшення ширини забороненої зони E_{g2} вузькозонного напівпровідника, який бере участь у формуванні гетеропереходу, сприятиме росту φ_k і U_{XX}. Більші значення φ_k і U_{XX} будуть спостерігатися при максимальному легуванні обох напівпровідників (максимальних концентраціях донорів N_d і акцепторів N_a), які утворюють гетероперехід. При цьому зменшуються глибини залягання рівнів Фермі у заборонених зонах δ_1 і δ_2:

$$\delta_1 = kT \cdot \ln\left(\frac{N_C}{N_d}\right); \qquad \delta_2 = kT \cdot \ln\left(\frac{N_C}{N_a}\right), \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \ (2.10)$$

так, як у температурній області виснаження домішок концентрації носіїв заряду $n = N_d$ і $p = N_a$.

Розрив зони провідності ΔE_C у випадку відсутності енергетичного бар'єра для електронів у вигляді піка негативно впливає на величину контактної різниці потенціалів. В цьому випадку ΔE_C зменшує φ_k (2.8). Для одержання високих значень напруги холостого ходу сонячних елементів на таких гетеропереходах необхідно щоб $\Delta E_C \to 0$.

Для гетеропереходів з піком у зоні провідності ΔE_C збільшує контактну різницю потенціалів (3.9). Але цей позитивний вплив із збільшенням φ_k і U_{XX}

супроводжується у сонячних елементах значним зменшенням фотоструму, так як пік перешкоджає розділенню неосновних носіїв заряду.

У випадку гетеропереходу з широкозонним (E_{g1}) напівпровідником *p*-типу і вузькозонним (E_{g2}) *n*-типу енергетичний бар'єр у вигляді піку для дірок виникає при умові:

$$(\chi_1 + E_{g1}) < (\chi_2 + E_{g2}). \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, (2.11)$$

В цьому випадку вплив розриву валентної зони ΔE_V на величину контактної різниці потенціалів аналогічний, як у гетеропереходах з E_{g1} – *n*-типу і E_{g2} – *p*-типу. Якщо енергетичний пік у валентній зоні не виникає (немає перешкод для розділення дірок), то зі збільшенням ΔE_V зменшується контактна різниця потенціалів:

$$q\varphi_k = E_{g2} - \delta_1 - \delta_2 - \Delta E_V. \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, (2.12)$$

За присутнього піку у валентній зоні:

$$q\varphi_k = E_{g2} - \delta_1 - \delta_2 + \Delta E_V. \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, (2.13)$$

При конструюванні сонячних елементів на основі гетеропереходів віддають перевагу контактам з відсутніми енергетичними бар'єрами (піками) на межі поділу матеріалів. Якщо вибирають для гетеропереходу напівпровідники, які утворюють такі бар'єри, то застосовують різноманітні конструктивні заходи для зменшення та уникнення їх впливу.

Для проведення аналізу електричних властивостей анізотипного гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe була побудована енергетична діаграма (рис.2.1). Дана модель може застосовуватися при відсутності енергетичних станаів на межі двох напівпровідників та при збереженні основних енергетичних параметрів (спорідненості до електрона χ та значення ширини забороненої зони E_g) на межі гетеропереходу. Дана модель є моделлю Андерсона). Для визначення параметрів енергетичної діаграми були використані значення спорідненості до електрона $\chi(SnS_2)$ = 4.9 еВ [13] і χ(InSe) = 4.55 – 4.6 еВ [14] та ширин заборонених зон E_g(InSe) = 1.2 еВ [14] і $E_g(SnS_2)$ = 2.4 еВ [13], яка відповідає експериментальному значенню за умов спрей-піролізу

(температура піролізу T_S = 250 °C) при створенні гетеропереходів n-SnS_2/p-InSe.

Енергія рівня Фермі в заборонених зонах напівпровідників відносно дна зони провідності для n-SnS_2 (δ_1 = 0.1 еВ) і стелі валентної зони p-InSe (δ_2 = 0.3 еВ) визначалися з відомих виразів для концентрації рівноважних основних носіїв заряду невироджених напівпровідників:

$$E_C - E_F = \delta_1 = kT \cdot \ln\left(\frac{2}{n} \cdot \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2}\right)^{3/2}\right), \qquad (2.14)$$

$$E_F - E_V = \delta_2 = kT \cdot \ln\left(\frac{2}{p} \cdot \left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2}\right)^{3/2}\right), \qquad (2.15)$$

де $m_n = 0.545 \cdot m_0$ [13], $m_p = 0.5 \cdot m_0$ – ефективні маси електронів у SnS_2 і дірок у InSe, відповідно, n і p – концентрації основних носіїв заряду у n-SnS_2 і p-InSe, E_F – положення рівня Фермі в забороненій зоні.

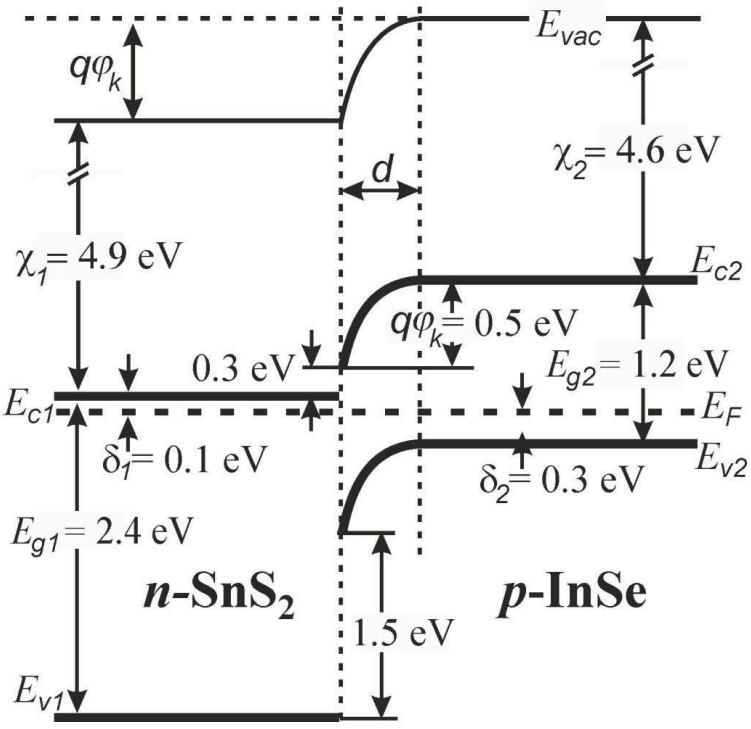


Рис.2.3 Енергетична діаграма гетеропереходу n-FeS_2/p-InSe (T = 300 K)

Розподіл області просторового заряду (ОПЗ) між напівпровідниками на гетеропереході визначався розрахунком товщини збіднених на основні носії заряду областей в FeS_2 та InSe з використанням виразів [15]:

$$d_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 N_A \varepsilon_n \varepsilon_p \varphi_k}{qN_D\left(\varepsilon_n N_D + \varepsilon_p N_A\right)}}, \qquad (2.16)$$

$$d_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 N_D \varepsilon_n \varepsilon_p \varphi_k}{qN_A\left(\varepsilon_n N_D + \varepsilon_p N_A\right)}}, \qquad (2.17)$$

де q – заряд електрона, ε_0 – діелектрична постійна ($8.85\cdot10^{-12}$ Ф·м$^{-1}$), ε_n = 1.9 і $N_D = n = 1.8\cdot10^{17}$ см$^{-3}$ – відносна діелектрична проникність концентрація донорів у SnS_2, ε_p = 10.9 и $N_A = p = 10^{14}$ см$^{-3}$ – діелектрична проникність і концентрація акцепторів у InSe, $q\varphi_k$ – висота потенціального бар'єра обумовленого контактною різницею потенціалів. Розраховані значення d_n и d_p дорівнюють $2.9\cdot10^{-9}$ м і $4.37\cdot10^{-6}$ м, відповідно. Співвідношення товщини збіднених областей $d_p >> d_n$ вказує за зосередження ОПЗ гетеропереходу n-SnS_2/p-InSe в напівпровіднику p-InSe.

Згідно розрахунку енергетичної діаграми гетеропереходу n-SnS_2/p-InSe енергетичний бар'єр $q\varphi_k$ = 0.5 еВ. Формування прямого і зворотного струму відбувається переважно за участю електронів зони провідності.

2.2. Аналіз ВАХ гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe при прямих зміщеннях

Присутність у гетероструктурах послідовного опору R_S призводить до омічних (електричних) втрат перетворення енергії. За проходження струму I у зовнішньому колі (навантаженні) частина напруги, яку утворює p-n-перехід при освітленні, буде спадати на зосередженому всередині послідовному опорі R_S ($U_S = I\cdot R_S$). На під'єднаних до навантаження контактах фотоперетворювача спостерігатиметься зменшена на величину $I\cdot R_S$ напруга. Вплив зосередженого послідовного опору R_S на ВАХ освітленого фотоприймача проілюстрований на рис.1.15. На еквівалентній схемі (рис.1.16,а) фотоперетворювач

представлений як паралельне з'єднання генератора постійного струму та діода (модель ідеального сонячного елемента), до яких послідовно увімкнений опір R_S .

ВАХ опору R_S у координатах $I = f(U)$ – пряма лінія (закон Ома), котангенс кута нахилу φ якої є значенням R_S:

$$R_S = \frac{U}{I} = ctg\varphi \quad . \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \qquad (2.18)$$

Більшим значенням кута φ відповідає менший послідовний опір R_S. При R_S = 0 кут $\varphi = 90^o$. ВАХ опору при $R_S = 0$ – вертикальна лінія, яка збігається з віссю струмів.

ВАХ ідеального гетеропереходу (рис.1.16,б) перетинає осі струмів і напруг під прямим кутом. При послідовному увімкненні до такого елемента *CE* опору R_S будь-якому струму крізь них I (горизонтальні пунктирні лінії рис.1.16,б) відповідатиме спад напруги U, який дорівнює (рис.1.16,а):

$$U = U_{Rs} + U_{CE} \quad . \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \qquad (2.19)$$

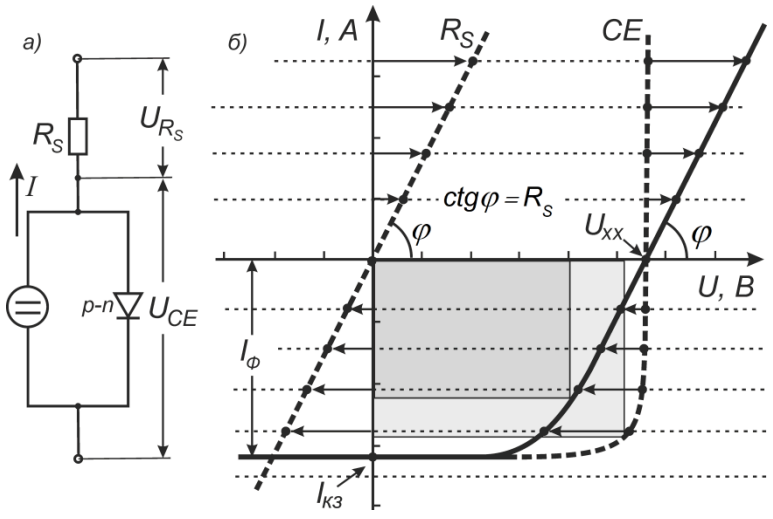


Рис.2.4. Еквівалентна схема освітленого гетероструктури

з послідовним опором R_S (а) і вплив R_S на ВАХ (б)

На результуючій ВАХ фотоперетворювача з послідовним опором R_S при довільному струмі I всі точки ВАХ ідеального гетеропереходу зміщуються по горизонталі на величину $I \cdot R_S$. При $I > 0$ – зміщення точок ВАХ управо ($+I \cdot R_S$). При $I < 0$ – вліво ($- I \cdot R_S$). У випадку $I = I_{K3}$ зміщення дорівнює $- I_{K3} \cdot R_S$. При $I < I_{K3}$ спад напруги на ідеальному гетеропереході прямує до - ∞, тому прямолінійна ділянка ВАХ у третьому квадранті залишається без змін. Послідовний опір R_S не впливає на значення напруги холостого ходу U_{XX}, тому що в режимі холостого ходу крізь R_S не протікає струм.

Для визначення послідовного опору R_S реальних гетеропереходів часто використовують відношення приросту напруги ΔU до приросту струму ΔI в околі точки U_{XX}:

$$R_S = \left(\frac{\Delta U}{\Delta I} \right)_{Uxx} = ctg\varphi \quad . \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \qquad (2.20)$$

Присутність послідовного опору призводить до зниження максимальної вихідної потужності (рис.2.4,б - прямокутні області вписані у ВАХ четвертого квадранту). Зменшується коефіцієнт заповнення ВАХ FF.

Послідовний опір впливає на темнову ВАХ сонячного елемента (рис.2.5). При $R_S > 0$ зменшується кут нахилу до осі напруг прямолінійної ділянки ВАХ у першому квадранті. Значення послідовного опору неосвітленого фотоперетворювача може бути оцінене на лінійній ділянці за співвідношенням $R_S = \Delta U / \Delta I$ (рис.2.5). Іноді значення послідовного опору, отримані з темнової ВАХ, перевершують величину R_S при освітленні. Це пов’язано зі зміною опору напівпровідникового матеріалу при освітленні. З появою фотогенерованих носіїв заряду опір зменшується.

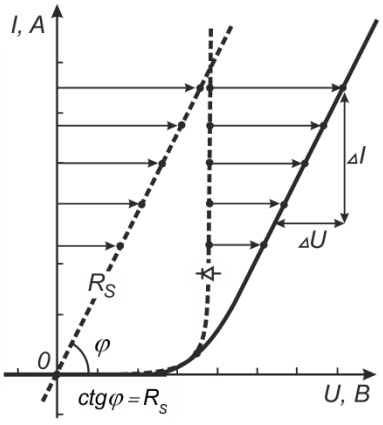


Рис.2.5. Вплив послідовного опору R_S на темнову ВАХ: $R_S = \Delta U/\Delta I = ctg\varphi$

У реальних приладах електричний перехід може бути зашунтованим опором, величина якого не дорівнює нескінченості. Необхідність введення послідовного (або шунтуючого) опору R_P пов'язана з присутністю на переході різноманітних мікрозакорочувань струму. Вони можуть проявлятися у вигляді:

а) провіднних мікроділянок на торцях сонячного елемента, де *p*-*n*-перехід виходить назовні приладу. Наприклад, при попаданні на перехід частинок металу при металізації;

б) незначного проникнення атомів металу при металізації крізь тонкий фронтальний шар до площини *p*-*n*-переходу;

в) присутність атомів металів або провідних сполук на на межі поділу напівпровідників через недостатнє очищення підкладки перед формуванням гетеропереходу;

г) взаємопроникнення матеріалів різних шарів у тонкоплівкових сонячних елементах, коли товщина всього елемента може складати лише ~1 мкм.

Еквівалентна схема фотоперетворювача, який містить шунтуючий опір R_P (без послідовного опору, $R_S = 0$) показана на рис.2.6,а).

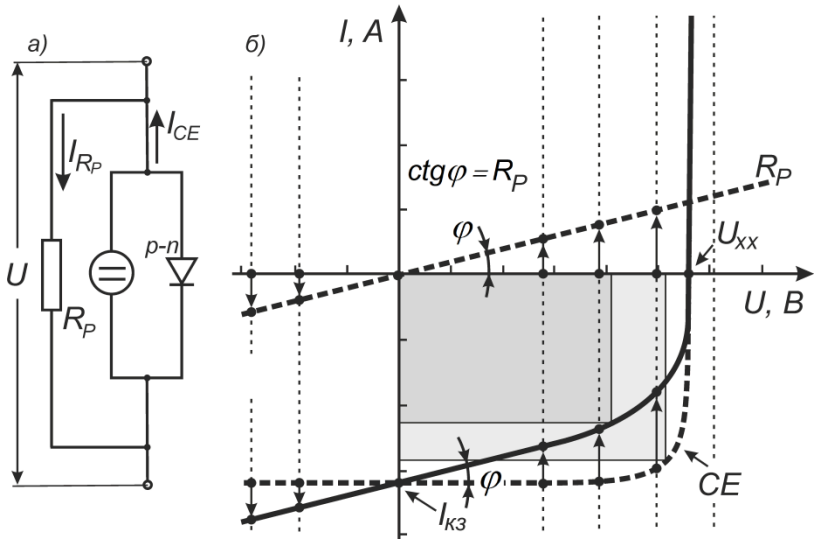


Рис.2.6. Еквівалентна схема освітленого гетеропереходу з паралельним (шунтуючим) опором R_P (а) і вплив R_P на ВАХ (б)

Як і у випадку послідовного опору R_S, котангенс кута нахилу φ прямої лінії, яка є ВАХ паралельного опору R_P, визначає його величину:

$$R_P = \frac{U}{I} = ctg\varphi \quad . \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \qquad (2.21)$$

Меншим кутам φ відповідають більші (ліпші для фотоперетворювача) значення паралельного опору R_P. При R_P = 0 (φ = 90°) буде повне закорочування сонячного елемента. ВАХ фотоперетворювача в такому випадку – вертикальна лінія, яка збігається з віссю струмів.

При паралельному увімкненні R_P та ідеального сонячного елемента *CE*, будь-якому спаду напруги на них U (вертикальні пунктирні лінії (рис.1.19,б) відповідатиме струм I, який дорівнює сумі струмів (рис.1.19,а):

$$I = I_{Rp} + I_{CE} \quad . \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \quad (2.22)$$

На результуючій ВАХ фотоперетворювача з паралельним опором R_P при довільній напрузі U всі точки ВАХ ідеального сонячного елемента *CE*

зміщуються по вертикалі на величину U/R_S. При $U > 0$ – зміщення точок ВАХ вверх ($+U/R_S$). При $U < 0$ – вниз ($-U/R_S$). У випадку $U = U_{XX}$ зміщення дорівнює $-U_{XX}/R_S$. При $U > U_{XX}$ струм крізь ідеальний *CE* прямує до $+\infty$, тому лінійна ділянка ВАХ у першому квадранті залишається без змін. Паралельний опір R_P не впливає на значення струму короткого замикання $I_{КЗ}$, тому що в режимі короткого замикання спад напруги на R_P дорівнює нулю.

Для визначення шунтуючого опору R_P реальних гетеропереходів використовують відношення приросту напруги ΔU до приросту струму ΔI в околі точки $I_{КЗ}$:

$$R_P = \left(\frac{\Delta U}{\Delta I}\right)_{Iкк} = ctg\varphi \quad . \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \text{ (2.23)}$$

Недостатньо великий шунтуючий опір у приладах знижує максимальну вихідну потужність (рис.2.6,б). Зменшується коефіцієнт заповнення ВАХ *FF*. За достатньо великих значень шунтуючий опір не впливає на U_{XX}, але за досить малого R_P напруга холостого ходу може зменшуватися.

ВАХ гетероструктур *n*-SnS_2/*p*-InSe, яка досліджена в температурному діапазоні від 243 К до 333 К при напругах від -3 В до 3 В показі на рис.2.7.

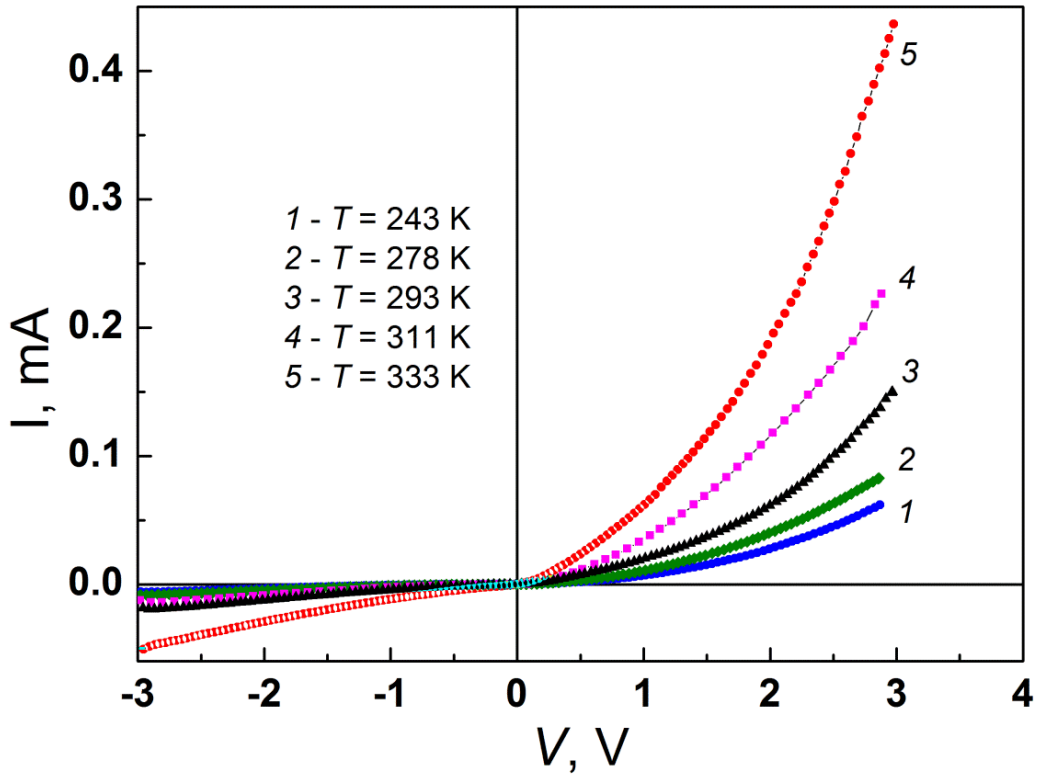


Рис.2.7. ВАХ гетероструктур *n*-SnS_2/*p*-InSe в температурному діапазоні від 243 К до 333 К при напругах від -3 В до 3 В

Через присутність значного послідовного опору при прямих зміщеннях близьких до 3 В спостерігаються малі значення струму близько декількох сотень мікроампер у залежності від температури.

Для коректного аналізу процесів на гетеропереходах, які створені на матеріалах із високим питомим опором визначається напруга V_0 прикладена безпосередньо до ОПЗ переходу без складової зменшення напруги на послідовному опорі бази $I \cdot R_S$. При цьому ВАХ за прямого зміщення описуються виразом:

$$I(V) = I_s \exp\left(\frac{e(V - IR_s)}{AkT}\right), \qquad (2.25)$$

$$I(U) = I_s \exp\left(\frac{e(U - IR_S)}{AkT}\right)$$

де V – загальна напруга, яка прикладена до гетероструктури, IR_s – зменшення напруги на послідовному опорі гетероструктури, A – коефіцієнт неідеальності (або ідеальності) ВАХ.

Типова екстраполяція «прямолінійних» ділянок прямих гілок ВАХ гетероструктур n-SnS_2/p-InSe до осі напруг для визначення висоти потенціального бар'єра є некоректною (рис.2.8), оскільки при напругах більших 1,2 В струм крізь структуру не описується омічною залежністю і обмежується областю просторового заряду, яка виникає у об'ємі p-InSe (рис.3). В цьому випадку струм описується законом Мотта-Герні:

$$I(V) = \frac{9\varepsilon\varepsilon_0\mu_p V^2}{8L^3}, \qquad (2.26)$$

$$I(U) = I_s \exp\left(\frac{e(U - IR_s)}{AkT}\right)$$

де ε – діелектрична проникність селеніду індію, μ_p – рухливість дірок в InSe, L – товщина ОПЗ в InSe. За оцінкою товщина L відповідає товщині використовуваної підкладки для виготовлення гетероструктур (до 1 мм).

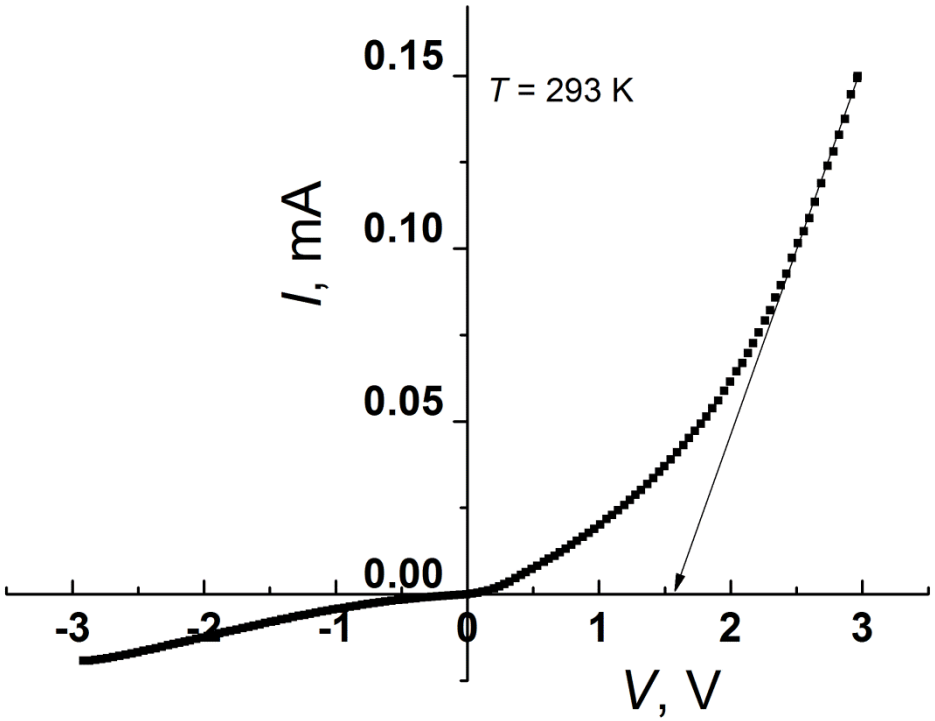


Рис.2.8. Завищені значення висоти потенціального бар'єру через обмеження прямого струму ОПЗ в об'ємі InSe

Тому для аналізу ВАХ гетероструктур *n*-SnS_2/*p*-InSe за виразом для визначення послідовного опору та уникнення його впливу необхідно використовувати прямі гілки ВАХ до напруг, які не перевищують 1,2 В (рис.2.9.).

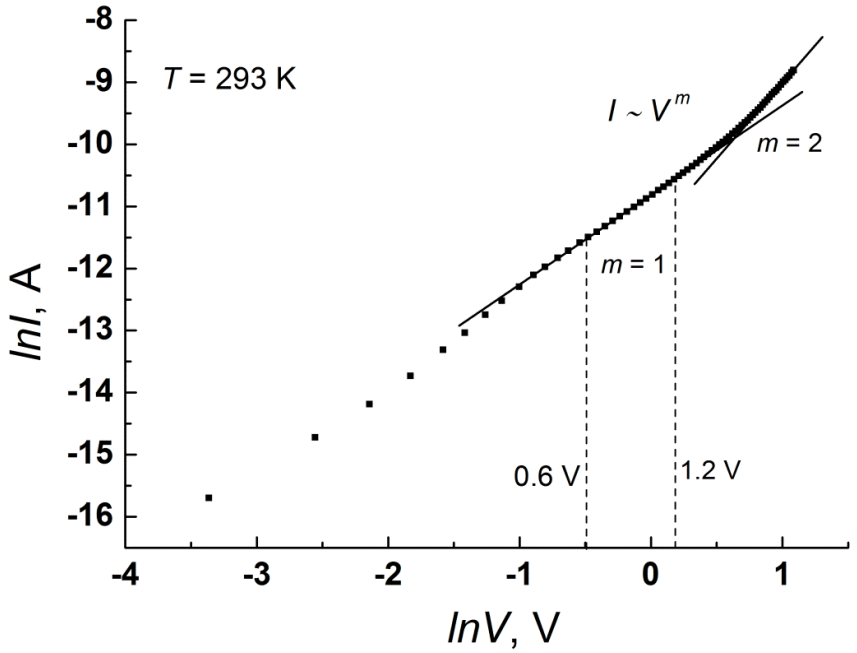


Рис.2.9 Обмеження прямого струму гетероструктур *n*-SnS_2/*p*-InSe при V > 1.2 В областю просторового заряду. В діапазоні напруг 0.6 – 1.2 В – омічна залежність струму від напруги

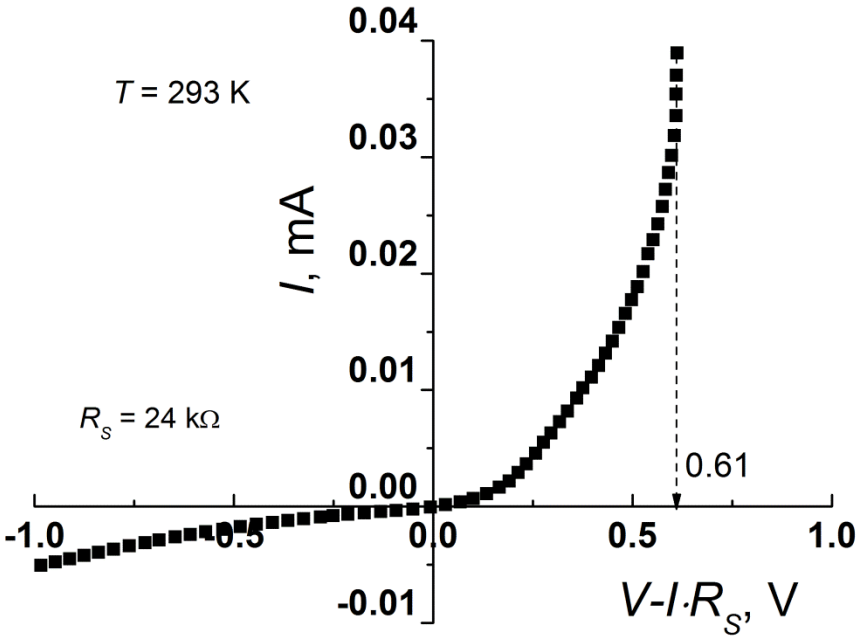
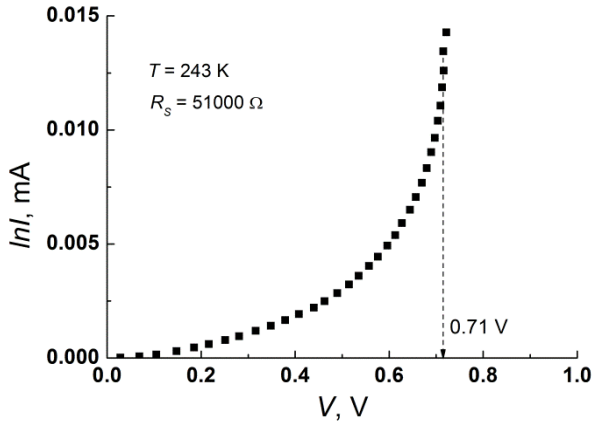
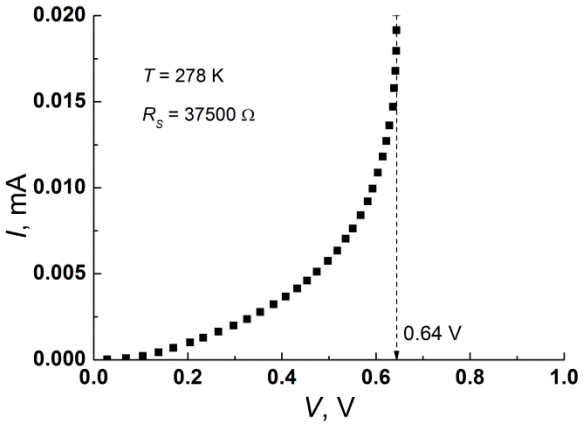


Рис.2.10 Визначення висоти потенціального бар'єра на гетеропереході *n*-SnS_2/*p*-InSe при T = 293 K

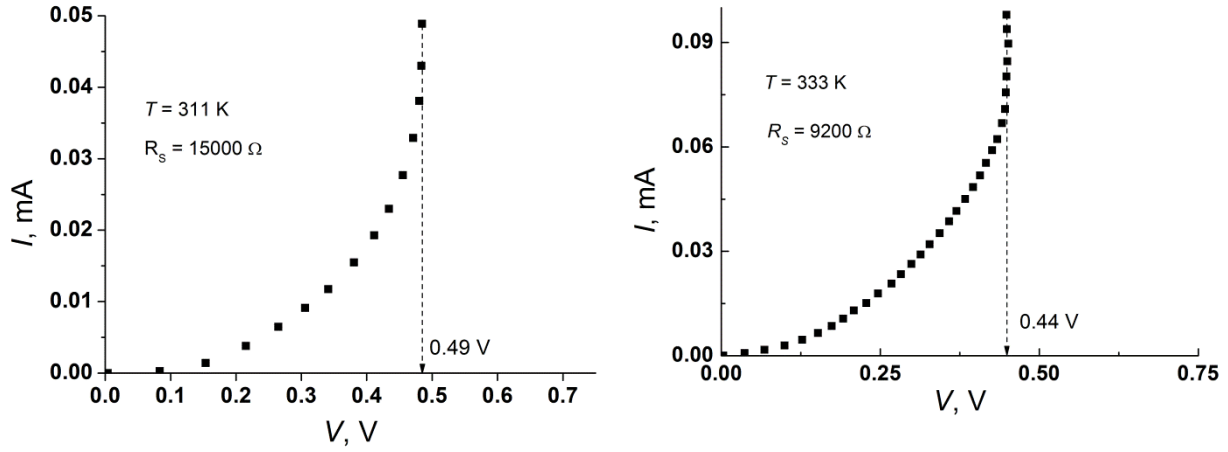
Здійснивши аналіз ВАХ, який подібний приведеному для температури T = 293 K отримані ВАХ гетероструктури *n*-SnS_2/*p*-InSe із вирахуваним значенням послідовного опору (рис.2.11, а - г) для різних температур.



а)



б)



в) г)

Рис. 2.11. Визначення висоти потенціального бар'єра гетероструктури *n*-SnS_2/*p*-InSe при різних температурах

Виключення впливу послідовного опору дозволило коректно визначити величину контактної різниці потенціалів φ_k на гетеропереході *n*-SnS_2/*p*-InSe шляхом екстраполяції вертикальних (виконується умова $R_s \rightarrow 0$) прямолінійних ділянок прямої ВАХ. Температурна залежність $\varphi_k = f(T)$ показана на рис.2.12. Експериментально визначена швидкість зміни висоти потенціального бар'єра з температурою у діапазоні T = 243 – 333 К дорівнює $d(q\varphi_k)/dT = 3.15 \cdot 10^{-3}$ еВ/К.

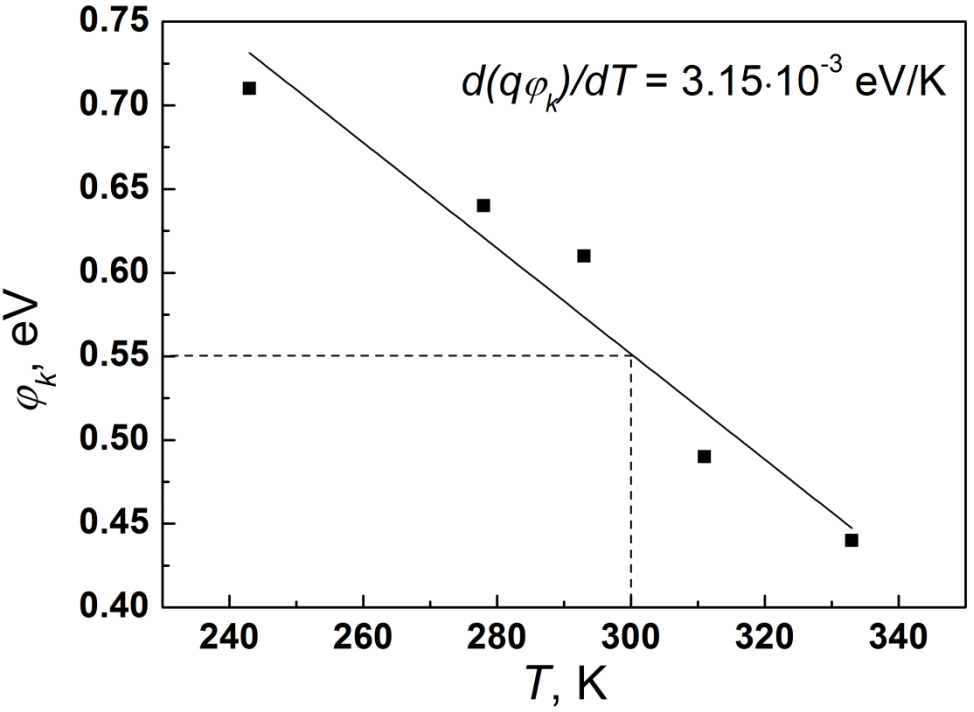


Рис.2.12. Температурна залежність висоти потенціального бар'єра на гетеропереході *n*-SnS_2/*p*-InSe

З аналізу енергетичної діаграми висота потенціального бар'єра $q\varphi_{k0}$ обумовленого контактною різницею потенціалів і її залежність від температури визначається співвідношенням:

$$q\varphi_k(T) = E_{g2}(T) - kT \cdot \ln\left(\frac{N_C N_V}{n \cdot p}\right) - \Delta E_C \quad . \qquad (2.27)$$

Для визначення механізмів формування прямих струмів гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe використовувалася ВАХ побудована в напівлогарифмічному масштабі $lnI = f(V\text{-}IR_s) = f(V_0)$ (рис.2.13). При прямих зміщеннях $3kT < qV_0 <$ 0.15. В нахил до осі напруг залежностей $lnI = f(V_0)$ характеризується коефіцієнтом неідеальності ВАХ $A \approx 2$.

При прямих напругах $0.2 < V_0 < 0.6$ В залежності $lnI = f(V_0)$, які отримані в температурному інтервалі T = 243 – 333 К характеризуються коефіцієнтом $A \approx 8$. Такі досить високі значення A спостерігаються в гетеропереходах з подібним до *n*-SnS_2/*p*-InSe енергетичним профілем зонної діаграми [15] і є результатом формування прямих струмів переходом електронів на стани в забороненій зоні на межі гетеропереходу та подальшим їх тунелюванням у валентну зону напівпровідника *p*-типу провідності.

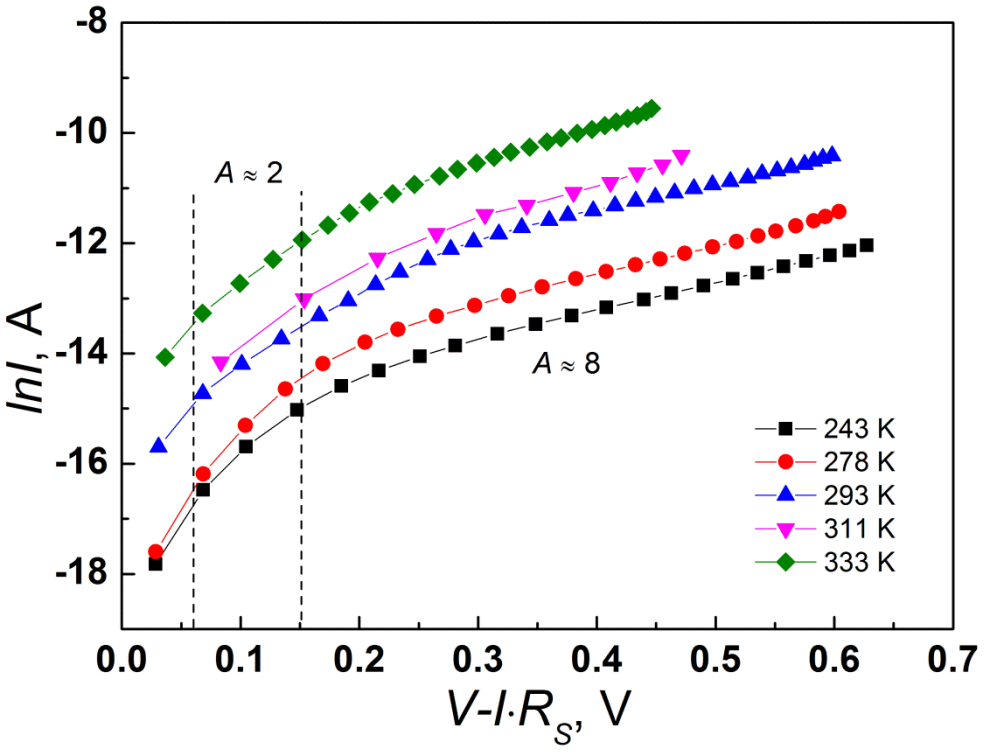


Рис.2.13. Прямі гілки ВАХ гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe в напівлогарифмічних координатах при різній температурі *T*

2.3. Механізми формування зворотного струму на гетеропереході *n*-SnS_2/*p*-InSe

При зворотних напругах ВАХ гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe описується виразом:

$$I_{rev}^{t} = a_0 \exp\left(-b_0\left(\varphi_k{}^{\exp} - V\right)^{-1/2}\right), \qquad (2.28)$$

де a_0 – параметр, який визначається ймовірністю заповнення електронами енергетичних рівнів з яких відбувається тунелювання, b_0 – визначає швидкість зміни струму від напруги.

Згідно (2.28) ВАХ в координатах $lnI^{t}_{rev} = f(\varphi_k^{exp} - V)^{-1/2}$ є лінійною (рис.2.14).

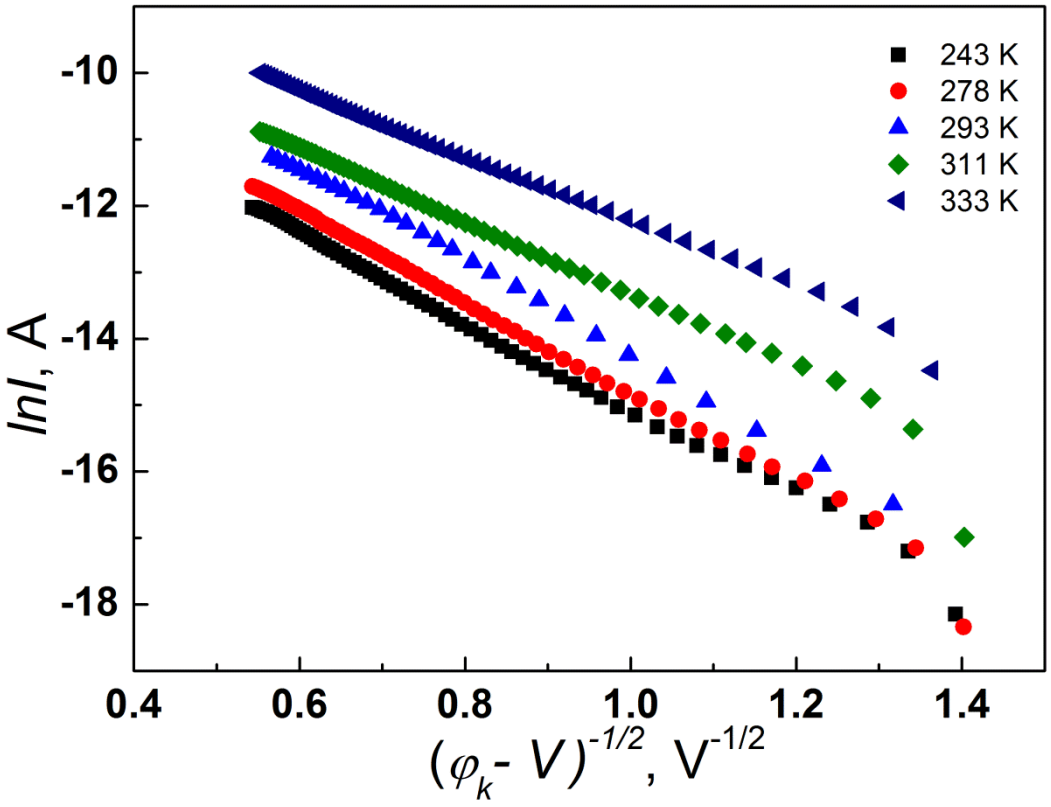


Рис.2.14. ВАХ гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe при зворотному зміщенні при різних температурах *T*

Тунелювання носіїв заряду при зворотному зміщенні відбувається з енергетичних станів всередині забороненої зони селеніду індію (в області просторового заряду) в зону провідності дисульфіду сірки.

2.4. Спектральна характеристика гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe

Процес утворення нерівноважних носіїв заряду в напівпровідниках при освітленні характеризують швидкістю оптичної генерації – кількістю носіїв заряду які генеруються в одиниці об'єму за одиницю часу під дією світла. За перпендикулярного падіння променів на поверхню напівпровідника або сонячного елемента площею *S* (рис.1.9) і проникнення крізь неї потоку квантів світла Ф(0) [1/(м^2·с)], їх кількість з глибиною розповсюдження *x* у

кристалі $\Phi(x)$ експоненційно зменшується через власне поглинання за законом Бугера-Ламберта:

$$\Phi(x)\cdot S = \Phi(0)\cdot S\cdot \exp(-\alpha\cdot x), \qquad \Phi(x) = \Phi(0)\bullet S\bullet e^{-\alpha x}, \qquad (2.29)$$

де α – коефіцієнт поглинання [см$^{-1}$].

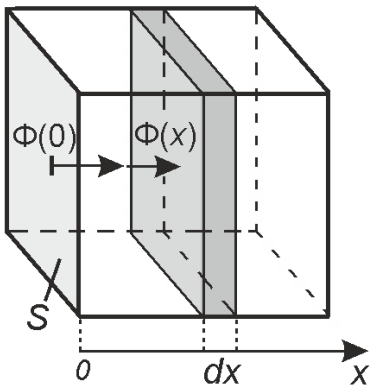


Рис.2.15. Потік квантів світла всередині напівпровідника (фотоперетворювача). Φ(0) становить частину загального потоку Φ, який потрапляє на поверхню. Із урахуванням коефіцієнта відбивання R: $\Phi(0) = (1\text{-}R)\cdot\Phi$

На відстані dx (рис.2.15) кількість квантів світла зменшується на величину, яка отримується диференціюванням виразу (2.29):

$$-d\Phi(x)\cdot S = (\Phi(0)\cdot S\cdot\alpha\cdot\exp(-\alpha\cdot x))\cdot dx \;.\; \Phi(x) = \Phi(0)\bullet S\bullet e^{-\alpha x}, \qquad (2.30)$$

Вираз (2.30) фактично визначає кількість квантів, які поглинаються за одиницю часу в об'ємі $S\times dx$. Розділення (2.30) на цей об'єм дає значення кількості квантів світла, які поглинаються в одиниці об'єму за одиницю часу:

$$-d\Phi(x)/dx = \Phi(0)\cdot\alpha\cdot\exp(-\alpha\cdot x) \;.\; \Phi(x) = \Phi(0)\bullet S\bullet e^{-\alpha x}, \qquad (2.31)$$

Якщо поглинений квант генерує одну пару електрон-дірка (квантовий вихід $\beta = 1$), то вираз визначає швидкість оптичної генерації:

$$g(x) = \Phi(0)\cdot\alpha\cdot\exp(-\alpha\cdot x) \;.\; \Phi(x) = \Phi(0)\bullet S\bullet e^{-\alpha x}, \qquad (2.32)$$

З урахуванням відмінного від одиниці квантового виходу β:

$$g(x) = \beta \cdot \Phi(0) \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot x) \quad . \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \qquad (2.33)$$

Швидкість оптичної генерації не є постійною величиною і залежить від глибини проникнення світла у фотоперетворювач та коефіцієнта поглинання α. При аналізі процесів у сонячних елементах, які пов'язані з генерацією нерівноважних носіїв заряду, часто використовують нормоване значення світлового потоку (приведене до одиничного значення) Ф(0) = 1 і записують вираз (1.15) у вигляді:

$$g(x) = \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot x) \quad . \qquad \Phi(x) = \Phi(0) \bullet S \bullet e^{-\alpha x}, \qquad (2.34)$$

Коефіцієнт поглинання α характеризує глибину $x = 1/\alpha$ від поверхні проникнення світла, за якої світловий потік зменшується у $e = 2{,}7$ разів. Згідно (1.11) α залежить від енергії квантів світла $h\nu$:

$$\alpha = \frac{B^2\left(h\nu - E_g\right)^n}{h\nu} \quad \alpha = \frac{B^2\left(h\nu - E_g\right)^n}{h\nu}, \qquad (2.35)$$

де B - константа, n - константа, яка залежить від типу оптичного переходу. Для прямих переходів n = ½, для непрямих – n = 2. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання $\alpha = f(h\nu)$ напівпровідникових плівок SnS_2, які застосовуються для створення світлочутливих гетеро структур т- SnS_2/p-InSe, показана на рис.2.15. Значення коефіцієнта поглинання варто враховувати при виборі потрібної товщини фотоактивного напівпровідника сонячного елемента. Оскільки на глибині $x = 1/\alpha$ поглинається більша частина випромінювання, то часто для визначеності вважають, що на відстані від поверхні $x = 1/\alpha$ поглинається все випромінювання. Необхідна товщина фотоактивного шару d визначається співвідношенням $d = 1/\alpha$.

Розподіл швидкості оптичної генерації електрон-діркових пар з глибиною проникнення світла у сонячний елемент, який розраховується згідно виразу (2.35), показаний на рис.2.16. Для прямозонних напівпровідників характерні значення $\alpha = 10^4 – 10^5$ см$^{-1}$ у широкому спектрі

енергій сонячного випромінювання. Цей спектр утворює пари електрон-дірка у тонкій приповерхневій області глибиною від 1 до 4 мкм (рис.2.16).

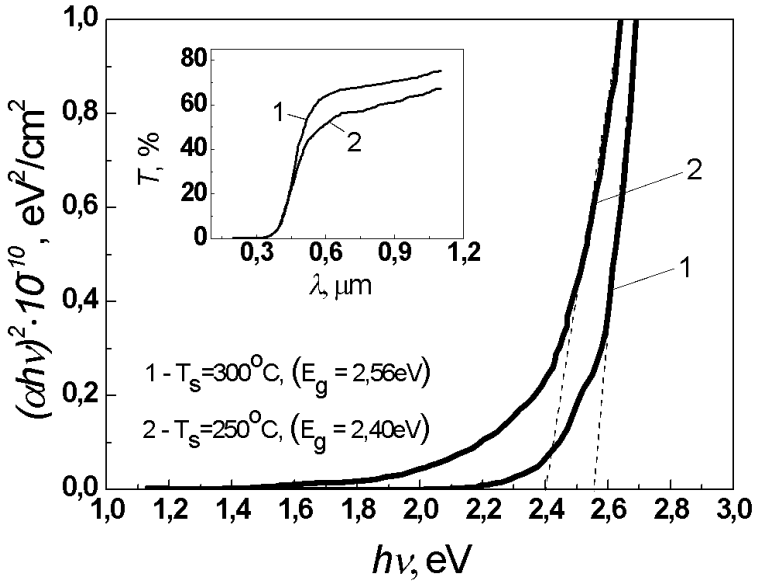


Рис.2.16. Спектральні характеристики коефіцієнтів оптичного пропускання T (вставка) і поглинання тонких плівок SnS_2, які наносяться спрей піролізом солей $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ і $(NH_2)_2CS$ на поверхню підкладок p-InSe

Короткохвильове випромінювання з енергією більше 2 еВ ($\alpha \approx 10^5$ см$^{-1}$) не проникає у фотоперетворювач глибше 1 мкм. При $\alpha = 10^3$ см$^{-1}$ генерація носіїв заряду під дією світла більш рівномірна за товщиною сонячного елемента. Такий розподіл нерівноважних носіїв заряду характерний непрямозонному напівпровіднику – кремнію. Проте навіть у сонячних елементах на основі c-Si фіолетове й ультрафіолетове випромінювання ($h\nu >$ 2,5 еВ, $\alpha = 10^4 - 10^5$ см$^{-1}$) поглинається у тонкій приповерхневій області.

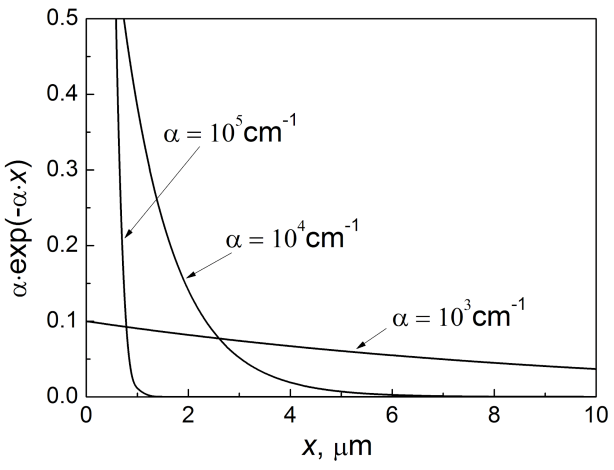


Рис.2.17. Генерація електрон-діркових пар на різній глибині від поверхні ($x = 0$)

Удосконалення фотоперетворювачів на основі матеріалів з високим коефіцієнтом поглинання досягають різноманітними варіантами пасивації фронтальної поверхні, якій характерна висока рекомбінація та суміщенням областей найінтенсивнішої генерації нерівноважних носіїв заряду з місцем розташування вбудованого електричного поля.

Графік спектральної залежності квантової ефективності за умови освітлення гетероструктури n-SnS_2/p-InSe з боку плівки SnS_2 вказує на фото чутливість в інтервалі енергій квантів світла від 1.2 до 3.1 еВ із максимумами при ~1.7 еВ та ~ 2.8 еВ (рис.8).

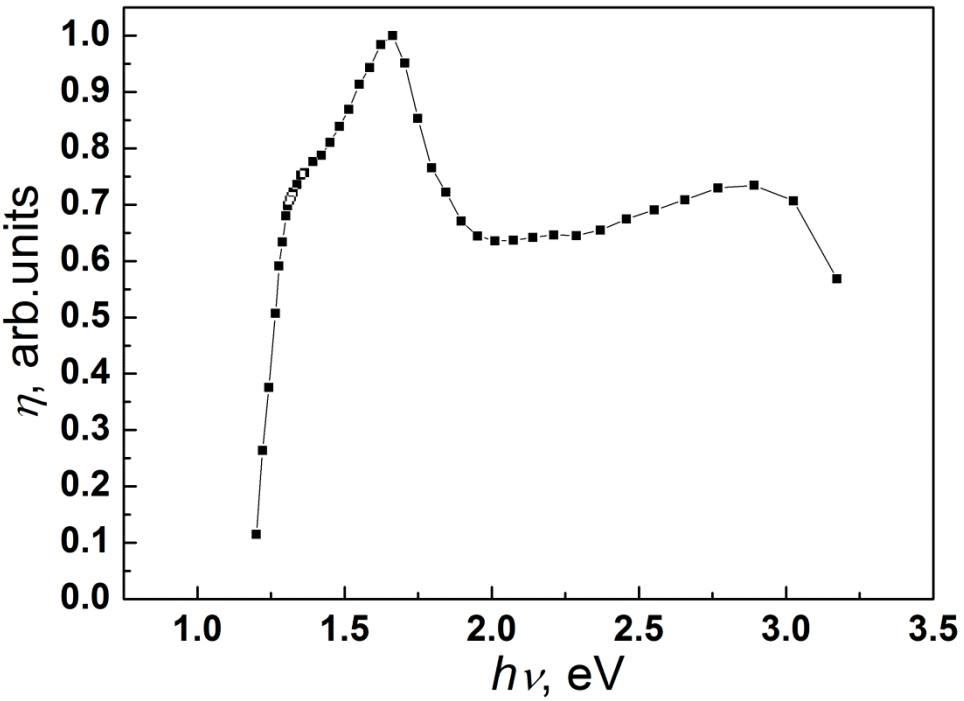


Рис.2.18. Залежність відносної квантової ефективності гетеропереходу n-SnS_2/p-InSe від енергії квантів світла

Довгохвильовий край фоточутливості відповідає енергії квантів 1.2 еВ і обумовлений краєм фундаментального поглинання в p-InSe. Нанесена на p-InSe плівка n-SnS_2 пропускає світло з енергіями квантів які менші ширини забороненої зони (E_g = 2.4 еВ) до підкладки селеніду індію. Прямі оптичні

переходи з високим $\alpha \sim 10^5$ см$^{-1}$ у SnS_2 розпочинаються при поглинанні квантів $hv \sim 2.5$ еВ. При енергії випромінювання ~ 2.8 еВ, яка відповідає другому максимуму фоточутливості гетероструктури n-SnS_2/p-InSe фотогенерація нерівноважних носіїв заряду зосереджена у плівці SnS_2. За опромінення енергіями квантів $hv > 2.8$ еВ область найінтенсивнішої генерації електрон-діркових пар наближається до фронтальної поверхні SnS_2, для якої характерна висока швидкість рекомбінації. При цьому фоточутливість структур n-SnS_2/p-InSe зменшується.

Висновки

Методом спрей-піролізу тонких плівок SnS_2 на нагрітій поверхні пластин *p*-InSe виготовлені фоточутливі гетеропереходи *n*-SnS_2/*p*-InSe. Електричні властивості гетероструктур визначаються енергетичним бар'єром $q\varphi_к$ = 0.61 еВ (при T = 293 К) для носіїв заряду у зоні провідності на на межі гетеропереходу. Через різницю спорідненостей до електрона контактуючих матеріалів загальна висота бар'єру більша від контактної різниці потенціалів на величину 0.3 еВ. ОПЗ гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe утворюється внаслідок різниці робіт виходу електронів з матеріалів без участі заряджених станів на межі поділу. При прямих зміщеннях до 0.15 В струм через гетероперехід протікає внаслідок рекомбінації в приконтактній області зі сторони *p*-InSe. При прямих напругах V > 0.15 В механізм проходження струму являє собою тунелювання електронів у валентну зону *p*-InSe з пасток на межі гетеропереходу. Зворотний струм утворюється тунелюванням електронів із енергетичних рівнів в ОПЗ забороненої зони *p*-InSe. Спектр квантової ефективності гетероструктур *n*-SnS_2/*p*-InSe охоплює діапазон енергій 1.2 – 3.1 еВ і сприяє перспективі їх застосування в якості фотоприймачів енергії випромінювання за умови удосконалення шляхом зменшення послідовного опору.

Список літератури

1. С.И. Драпак, В.Б. Орлецкий, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга, В.Д. Фотий, Зонная диаграмма фоточувствительной структуры Sn-p-InSe, Письма в ЖТФ. 29 (2003) 86–94.
2. В.А. Хандожко, З.Р. Кудринский, З.Д. Ковалюк. Влияние температурного отжига на качество слоистых монокристаллов InSe и характеристики гетеропереходов n-InSe – p-InSe. ФТП, 48(4) 564 – 569 (2014).
3. В.Н. Катеринчук, М.З. Ковалюк. p-n-гомоненные InSe-фотодиоды. ФТП, 25(5) 954 – 957 (1991).
4. И.Г. Орлецкий, М.И. Илащук, В.В. Брус, П.Д. Марьянчук, М.М. Солован, З.Д. Ковалюк. Электрические и фотоэлектрические свойства гетероструктур TiN/p-InSe, ФТП 50(3) 339 – 343 (2016).
5. Z.R. Kudrynskyi, Z.D. Kovalyuk, V.M. Katerynchuk, V.V. Khomyak, I.G. Orletsky, V.V. Netyaga, Fabrication and Characterization of Photosensitive n-CdO/p-InSe Heterojunctions, Acta Physica Polonica A. 124 (2013) 720–723.
6. В.Н. Катеринчук, З.Р. Кудринский, В.В. Хомяк, И.Г. Орлецкий, В.В. Нетяга, Электрические и фотоэлектрические свойства анизотипных гетеропереходов n-CdO- p-InSe, ФТП. 47 (2013) 935–938.
7. A. Sánchez-Juárez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, Fabrication of SnS2/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition, Thin Solid Films. 480–481 (2005) 452–456.
8. A. Degrauw, R. Armstrong, A.A. Rahman, J. Ogle, L. Whittaker-Brooks, Catalytic growth of vertically aligned SnS/SnS_2 p–n heterojunctions, Materials Research Express. 4 (2017) 094002.
9. G.M. Kumar, F. Xiao, P. Ilanchezhiyan, S. Yuldashev, T.W. Kang, Enhanced photoelectrical performance of chemically processed SnS_2 nanoplates, RSC Advances. 6 (2016) 99631–99637.

10. H. Chen, M. Gu, X. Pu, J. Zhu, L. Cheng, Fabrication of SnO_2@SnS_2 heterostructure with enhanced visible light photocatalytic activity, Materials Research Express. 3 (2016) 065002.
11. I.G. Orletskii, P.D. Maryanchuk, E.V. Maistruk, M.N. Solovan, D.P. Koziarskyi, V.V. Brus, Modification of the properties of tin sulfide films grown by spray pyrolysis, Inorganic Materials. 52 (2016) 851–857.
12. Конструювання та технологія виготовлення сонячних елементів: Навчальний посібник/ І.Г. Орлецький – Чернівці: Чернівецький нац. ун-т, 2017. – 183 с.
13. L.A. Burton, D. Colombara, R.D. Abellon, F.C. Grozema, L.M. Peter, T.J. Savenije, G. Dennler, A. Walsh, Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn_2S_3 , and SnS_2, Chemistry of Materials. 25 (2013) 4908–4916.
14. F. Yan, L. Zhao, A. Patanè, P. Hu, X. Wei, W. Luo, D. Zhang, Q. Lv, Q. Feng, C. Shen, others, Fast multicolor photodetectors based on graphene-contacted p-GaSe/n-InSe van der Waals heterostructures, Nanotechnology, 28(27) (2017) 02534.
15. А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1975) гл. 2, с. 53.

Додаток А

ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

А1.Системний підхід до охорони праці, профілактика травматизму на виробництві

Під безпекою розуміють такий стан умов праці, при якому виключена можливість дії на людину шкідливих і небезпечних виробничих факторів.

Основним об'єктом охорони праці є робоче місце - простір, в якому може знаходитись людина при виконанні виробничо-технологічних функцій. Будь-який технологічний процес реалізується через систему робочих місць.

Робоче місце - основна підсистема виробничого процесу. У результаті аналізу умов функціонування різних підсистем складається перелік потенційно небезпечних і шкідливих факторів галузі і розраховується їх вплив з урахуванням рівня значущості фактора (часу дії, кількості людей, характеру наслідків); визначаються завдання, які забезпечують виконання цілей, що сформульовані на першому етапі.

При виборі оптимального за критерієм безпеки варіанта виробничого процесу необхідно враховувати, що головним у роботі з охорони праці є соціальний ефект, який виявляється в збереженні й зміцненні здоров'я,

підвищенні ступеня задоволення працею, зміцненні трудової дисципліни, підвищенні престижу ряду професій, зростанні виробничої активності, формуванні відношення до праці.

Дослідження умов праці показали, що факторами виробничого середовища в процесі праці є:

- санітарно-гігієнічні умови, що визначають зовнішнє середовище в робочій зоні: мікроклімат, механічні коливання, випромінення, температура, освітлення тощо, як результат дії обладнання, сировини, матеріальних і технологічних процесів, які застосовуються;

- психофізіологічні елементи: робоча поза, фізичне навантаження, нервово-психологічне напруження та інші, які обумовленні самим процесом праці;

- естетичні елементи: оформлення виробничих приміщень, обладнання, робочі місця, інструменти тощо;

- соціально-психологічні елементи – складові характеристики психологічного клімату.

Зазначені фактори з точки зору дії на людину поділяються на:

- активні - ті, що містять у собі енергетичний ресурс (кінематична енергія, термічні, електричні, електромагнітні, хімічні, біологічні фактори);

- активно-пасивні - ті, що активізуються за рахунок енергії людини або стану обладнання (гострі нерухомі елементи, нерівні або з малим тертям поверхні тощо);

- пасивні - ті, що діють посередньо, побічно (корозія, недостатня міцність, підвищені навантаження).

При організації умов праці необхідно також враховувати дію на працюючих небезпечних і шкідливих виробничих факторів, які можуть призвести до травмування або погіршення стану здоров'я.

А2. **Захист від ураження електричним струмом**

Аналіз травматизму свідчить, що більше половини електротравм спостерігаються при дотику до струмоведучих частин обладнання. Застосування тільки захисних технічних засобів не може створити умови повної безпеки при монтажі, експлуатації та ремонті обладнання. Це можливо лише тоді, коли до цих засобів додаються організаційні засоби (інструкція, навчання, перевірка знань).

Усі захисні засоби можна умовно поділити на дві групи.

Перша група забезпечує захист від ураження електричним струмом працівників у випадку дотику до струмоведучих частин: контроль за станом ізоляції, блокування й захисні огородження, оптимальне розташування обладнання, сигналізація, маркування, попереджувальні плакати, захист від

переходу високої напруги до низької, застосування малих напруг 12; 36; 42 В, застосування індивідуальних захисних засобів.

Друга група забезпечує захист від ураження електричним струмом при дотику до корпусів електроустановок у випадку пробою ізоляції: захисне заземлення, занулення, захисне вимкнення, подвійна ізоляція, застосування

розділювальних трансформаторів.

Електроізоляція струмоведучих частин.Фізична суть ізоляції як захисного заходу полягає в обмеженні струму в тілі людини до безпечної величини. Як правило, електротехнічне обладнання має робочу ізоляцію, яка повинна витримувати граничнодопустимі механічні, електричні й теплові навантаження. Для запобігання пошкодження ізоляції необхідно не тільки в процесі експлуатації, але й при введенні і ремонті електрообладнання проводити її перевірку. На підприємствах зв'язку проводиться замірювання ізоляції електродвигунів, трансформаторів, масляних вимикачів, роз'єднувачів, комплексних розподільних пристроїв, конденсаторних установок, вторинних мереж, електропроводки до 1000 В, акумуляторних батарей, заземлюючих пристроїв, кабельних ліній.

Основними приладами вимірювання в установках до 1000 В є: в мережах змінного струму - мегометри, в мережах постійного струму - вольтметри. Для постійного контролю ізоляції використовують прилади захисного вимкнення, реле вимикання, прилади контролю ізоляції.

Огородження, розміщення на недоступній висоті, блокування, сигналізація безпеки і маркування відносяться до методів зменшення небезпечних факторів. Захисні огородження мають бути стійкими, як суцільними, так і сітчастими, у вигляді ящиків, шаф і закриватися на замок. Постійні (суцільні) огородження застосовують на електротехнічному обладнанні, а сітчасті - в генераторних.

Для захисту від дотику струмоведучі частини розміщуються на недоступній висоті, всередині приміщення 3,5 м, назовні - 6 м.

Електроблокування. Здійснюється розривання електричної мережі спеціальними датчиками, які встановлені на огородженнях, кожухах. Блокконтакти під'єднуються до кола живлення або керування пускової апаратури - магнітного пускача. У трифазній мережі блокування ставиться в кожній фазі напруги, а при однофазному живленні - у кожному проводі живлення. Струми, які проходять через блокувальні контакти, не повинні перевищувати 100 А. Електроблокування легко реалізується. Воно чутливе, надійне, малогабаритне, здійснює самоконтроль, але легше розблоковується, бо залежить від стану електросхеми. Тому обладнання підвищеної

потужності в установках з напругою вищою за 1000 В повинно мати два види блокування: електричне і механічне.

Механічне блокування застосовується в рубильниках, пускачах, автоматизованих вимикачах і при цьому подача напруги можлива тільки при закритому замку або защіпці, які механічно зв'язані з вимикачем. Механічне блокування застосовують в однокорпусних потужних електро- і радіоустановках зі струмами навантаження вищими за 100 А.

Для зняття залишкових зарядів при блокуванні встановлюються додаткові заземлювачі, які заземлюють від'єднані струмоведучі частини одночасно з дією блокувальних контактів: електромагнітні замикачі й розрядні опори.

Зняття залишкових зарядів повинно застосовуватись в установках з напругою вищою за 250 В, в яких існують:

- фільтри джерел живлення;
- лінії, що формуються штучно;
- накопичувальні ємності.

Сигналізація не є засобом безпосереднього захисту, але вона звертає увагу, дозволяє своєчасно застосувати засоби безпеки або попередити неправильні дії персоналу (світлова, звукова, приладна).

Існують такі види сигналізації:

- сигналізація положення, коли подана або, навпаки, відсутня напруга;
- оперативна (вказує на послідовність виконання робіт);
- попереджувальна (повідомляє про перебої в роботі);
- аварійна;
- вказівна.

Як пристрої сигналізації застосовуються контрольно- вимірювальні прилади, реле, звукові зумери, дзвінки, сирени, різнокольорові лампочки (для установок з напругою вищою за 250 В - червоні), датчики та регулятори температури, тиску.

Маркування (попереджувальні написи, розмічування, фарбування) окремих частин обладнання має велике значення для забезпечення безпеки праці. Як правило, розподільні пристрої й щитки, кабелі і вводи повинні маркуватись.

Особливе значення має маркування в електротехнічних установках радіопідприємств і телецентрів, де існує велика кількість електромереж із різними напругами на струмах різного роду (змінний, постійний). Для розпізнавання фаз шини змінного струму при вертикальному розташуванні фарбуються: верхня фаза "А" - у жовтий колір, середня фаза "В" - у зелений,

нижня фаза "С" - у червоний; при горизонтальному розташуванні шин у жовтий колір фарбується найвіддаленіша від персоналу фаза "А", у зелений - середня "В" і в червоний - найближча до персоналу фаза "С". Нульові типи фарбуються в білий колір при ізольованій нейтралі, в чорний - при заземленій нейтралі.

При постійному струмові плюсова шина - червона, мінусова - синя, заземлювальна траса - чорного кольору.

При напрузі 8-12 В і при опорі тіла людини 1 кОм струм, який проходить через людину, не перевищує 1-1,5 мА, що безпечно для людини. Тому для виробничої мети в приміщеннях із підвищеною небезпекою для переносного електроінструменту застосовується напруга 42 В; в особливо небезпечних приміщеннях 36 В; у переносних електросвітильниках - 12 В.

Джерелом малої напруги найчастіше є знижувальні трансформатори. Застосування автотрансформаторів заборонено тому, що мережа низької напруги в цьому випадку виявляється електрично зв'язаною з мережею високої напруги, що в знижувальних трансформаторах буває тільки при пошкодженні ізоляції між обмотками. У мережах трифазного струму напругою вищою за 1000 В з ізольованою нейтраллю захист від можливого

переходу напруги з високовольтної на низьковольтну обмотку здійснюється за допомогою пробивного запобіжника, який встановлений у нейтралі або фазі з боку нижчої напруги в режимі з ізольованою нейтраллю мережі. З напругою більшою від 1000 В і заземленою нейтраллю мережі з напругою до 1000 В необхідне заземлення вторинної обмотки.

У мережах із напругою до 1000 В для захисту мережі низької напруги від переходу на неї високої в трансформаторах необхідно заземлювати корпус і один кінець вторинної обмотки.

Крім заземлення вторинної обмотки, застосовують заземлений екран, розташований між первинною і вторинною обмотками, який при пошкодженні ізоляції приймає на себе замикання. Для зменшення небезпеки ураження струмом застосовують також електричний поділ мережі на невеликі ділянки, що зменшує ємність фаз відносно землі й підвищує опір ізоляції. Застосовується воно в установках до 1000 В при підвищеній небезпеці.