Міністерство освіти і науки України

Чернівецький національний університет

імені Юрія Федьковича

Інститут фізико-технічних та комп'ютерних наук

Кафедра електроніки і енергетики

Електричні властивості фоточутливих гетероструктур *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe, виготовлених методом спрей-піролізу

Дипломна робота

Рівень вищої освіти - перший (бакалавр)

Виконав:
студент 4 курсу, групи 433
спеціальності 141–"Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка___
(назва спеціальності)
_____Меленчук Богдан Борисович___
(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 „___" _____ 2020 р.

зав. кафедри_____проф. Мар'янчук П.Д.

Чернівці – 2020

Анотація

Досліджені умови виготовлення методом спрей-піролізу тонких плівок SnS_2 на кристалічні підкладки *p*-InSe фоточутливих анізотипних гетероструктур *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe. За аналізом температурних залежностей прямих і зворотних *I-V*-характеристик визначені енергетичні параметри гетеропереходу та механізми формування струмів у гетероструктурі. Описана модель визначення висоти енергетичного бар'єру у структурах з високим опором базової області. Побудовано профіль енергетичної діаграми гетероструктури, яка добре узгоджується із спостережуваними експериментально електрофізичними явищами. Проаналізовані процеси утворення фотоструму у гетероструктурі.

Дипломна робота містить 45 сторінок, 22 рисунків, 17 літературних джерел.

ЗМІСТ

Вступ……4

Розділ І. Розділ 1. Аналіз способів виготовлення і властивостей гетеропереходів на основі CdTe ……..…6

1.1. Гетероструктури на основі моноселеніду індію *p*-InSe ……...6

1.2. Фотоелектричні властивості гетеро структур на основі InSe ……13

1.3. Особливості властивостей полікристалічних плівок для фоточутливих гетеропереходів ……16

1.4. Коефіцієнти оптичного пропускання і поглинання тонких плівок SnS_2.....19

Розділ ІІ. Експериментальні результати і їх обговорення……22

2.1 Методика виготовлення гетероструктури *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe……...22

2.2 Вольт-амперна характеристика гетероструктури *n*-SnS_2/*p*-InSe.…….24

2.3 Енергетична діаграма гетеро структури *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe…….....29

2.4 Зворотні струми у гетероструктурі *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe…….....32

2.5 **.** Фотоелектричні властивості гетероструктури *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe…...33

Висновки……..35

Список літератури……..36

Додаток: Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях …….38

Вступ

Тонкі плівки сульфідів олова (SnS, SnS_2, Sn_2S_3) характеризуються різним фазовим складом, який визначає їх основні фізичні властивості. Плівки дисульфіду олова SnS_2 з шириною забороненої зони $E_g \approx 2{,}45$еВ [1] придатні для виготовлення фронтального шару фотоприймачів на основі гетеропереходів. Плівка SnS_2 містить хімічні елементи Sn і S, які широко розповсюджені, мають невисоку собівартість і малотоксичні. З використанням плівок SnS_2 виготовляються і досліджуються фоточутливі гетероструктури *n*-SnS_2/*p*-SnS [2,3] і SnO_2/SnS_2 [4]. Також існують випрямляючі струм гетеропереходи *n*-SnS_2/*p*-Si [5].

При виготовленні плівок дисульфіду олова віддають перевагу низьковартісним невакуумним методам спей-піролізу хімічних розчинів солей Sn і S [5,6], спін-коутінгу органічних розчинників [7], CBD-методу [8]. Дані методи забезпечують необхідні режими осадження плівок сульфідів [9,10] з потрібними фізичними властивостями.

Моноселенід індію InSe за значенням ширини забороненої зони E_g = 1.2 еВ відноситься до придатних матеріалів для фотоелектричного перетворення енергії в наземних умовах. Шарувата структура кристалів InSe зі слабким Ван-дер-Ваальсівським зв’язком обумовлює зручність у виготовленні підкладок для гетероструктур і позбавляє операцій різання злитків на пластини та їх механічної і хімічної обробки. З використанням селеніду індію створені фоточутливі і діодні структури різних типів: на основі бар’єру Шотткі [11], p-n-переходи [12,13] і гетеропереходи [14-17].

Відомо про створення гетероструктур *n*-SnS_2/*p*-InSe методом посадки на оптичний контакт з виникненням інверсійного шару у *p*-InSe. При цьому необхідна наявність шаруватого кристалу SnS_2. Властивості гетероконтакту *n*-SnS_2/*p*-InSe в значній мірі залежать від методу виготовлення. Застосування спрей-піролізу плівок SnS_2 позбавляє необхідності вирощування об’ємного

матеріалу SnS_2. Метод супроводжується термічними процесами розкладу хлоридних солей на поверхні *p*-InSe із можливою зміною властивостей поверхні підкладок, що відображається на властивостях утвореного гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe.

У даній роботі представлені результати дослідження електричних властивостей і спектральної фоточутливості гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe, виготовленого методом спрей-піролизу тонких плівок дисульфіду олова на підкладках *p*-InSe.

Розділ 1. Аналіз способів виготовлення і властивостей гетеропереходів на основі CdTe

1.1. Гетероструктури на основі моноселеніду індію *p*-InSe

В роботі [14] приведені результати досліджень умов формування фоточутливих гетеропереходів TiN/p-InSe, приведена энергетична діаграма структур, на основі якої інтерпретовані їх электричні і фотоелектричні характеристики.

Для виготовлення структур використовуваи кристали моноселеніда індія *p*-типа, вирощені методом Бріджмена. Для отримання діркової провідності їх леговали домішкою кадмію в кількості 0,1% за масою. Визначені з холлівських вимірювань концентрація дірок і їх рухливість перепендикулярно осі симетрії С в InSe при температурі 295 Кстановили $p \approx 10^{14}$ см$^{-3}$ и $\mu_{pH} \approx 50$ см^2/(В · с).

Плівки TiN осілали на свіжосколену поверхню монокристалічного InSe (типорозміром 5 мм × 5 мм × 1 мм) в універсальній вакуумні установці Leybold-Heraeus L560 з допомогою реактивно-магнетронного розпилнггі мішені чистого титана в атмосфері суміші аргона і азота.

Підкладки кристалічного моноселеноїда індія розміщували над магнетроном з послідовним обертанням їх тримали для забезпечування однорідності плівок по товщині. Перед початком процесу напилення вакуумна камера відкачувалася до остаточного тиску $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Формування газової суміші аргона і азота в необхідні пропорції проходило з двох незалежних джерел в процесі напилення. Для видалення неконтрольованих забруднень використовувалось короткотривала травка бомбардуванням іонами аргона поверхності мішень-підкладка.

На протязі процеса напилення парціальний тиск в вакуумні камері становили 0,35 Па для аргона і 0,7 Па для азоту. Встановлена потужність магнетрона – 120 Вт. Напилення продовжувалось приблизно 15 хвилин при температурі підкладок приблизно 573 К. Для визначення електричних параметрів тонких

плівок, одночасно проводили їх напилення на сіталові підкладки. Отримані плівки TiN володіли *n*-типом провідності з концентрацією електронів $n = 2.0 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$.

Фронтальний електричний контакт до тонкої плівки TiN формували методом термічного напилення індію при температурі підкладки 373 К. Тиловий омічний контакт створювали використовуючи евтектичний сплав Ga-Sn.

ВАХ гетероструктур n-TiN / p-InSe досліджували за допомогою вимірювального комплексу SOLARTRON SI 1286, SI 1255. Спектри фоточутливості гетеропереходів досліджували при кімнатній температурі з використанням монохроматора МДР-3 з роздільною здатністю 2.6 нм / мм. Всі спектри нормувалися щодо кількості падаючих фотонів.

Енергетична діаграма досліджених анізотопних гетеропереходів n-TiN / p-InSe (рис.1.1) з використаних літературних джерел збудували в припущенні при відсутності заряду на границі поділу напівпровідників (модель Андерсона), використовуючи значення енергетичних параметрів матеріалів,: Eg (TiN) = 3.4 еВ, c (TiN) = 3.91еВ, Eg (InSe) = 1.2 еВ, c (InSe) = 3.6еВ.

Енергії рівнів Фермі щодо валентної зони в p-InSe (mp = 0.36 еВ) і зони провідності в n-TiN (mn = - 0.02 еВ) визначили використовуючи вирази для концентрації рівноважних носіїв заряду в невиродженних і виродженних напівпровідниках також враховуючи експериментальні дані досліджених значень концентрацій носіїв заряду:

$$p = 2(2\pi m_p kT/h^2)^{3/2} \exp(-(E_F - E_v)/kT), \qquad (1.1)$$

звідси:

$$E_F - E_v = \mu_p = kT \ln \frac{2(2\pi m_p kT)^{3/2}}{p}, \qquad (1.2)$$

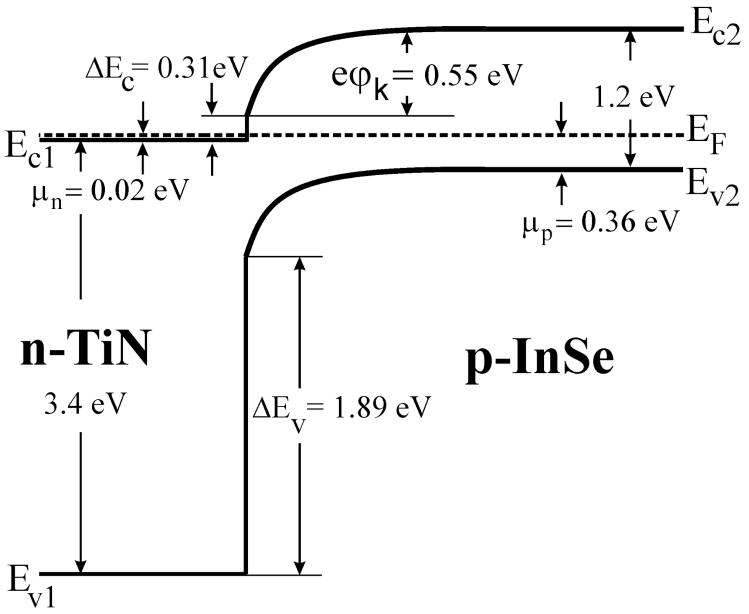


Рис.1.1. Енергетична діаграма анізотопного гетеропереходa n-TiN / p-InSe при нульовому зміщенні при відсутності енергетичних станів на межі поділу

$$F\text{-}E_c = \mu_n = (h^2/2m_n)(3/8\pi)^2 n^{2/3}, \qquad (1.3)$$

де mp - ефективна маса дірок, EF - енергетичне розміщення рівня Фермі, k-постійна Больцмана, h - постійна Планка.

Щоб побудувати енергетичну діаграмму структури треба врахувати, що через значно більшою провідності плівки TiN, збіднена на носії заряду область структури повністю зосереджена в p-InSe і в поверхневому шарі селеніду індію виникає викривлення зон .

Аналізуючи величину спорідненості до електрону і ширини забороненої зони матеріалів TiN та InSe певні розриви дозволених енергетичних зон становлять: ΔEc = 0.31 еВ, ΔEV = 1.89 еВ. Розрахована з використанням моделі Андерсона висота потенційного бар'єра, обумовленого контактною різницею потенціалів, дорівнює ejk = 0.55 еВ. На гетеропереході TiN / InSe енергетичний бар'єр для дірок (ΔEV + ejk = 2.44 еВ) істотно більший ніж для електронів (ΔEc + ejk = 0.86 еВ). Тому струми крізь гетероперехід формуються переважно за участю електронів зони провідності.

При прямих а також і зворотних напругах виміри ВАХ n-TiN / p-InSe вказують на випрямляючі властивості в отриманих анізотопних гетеропереходах. Якщо розміщувати в області просторового заряду в площині

шарів кристалів InSe, то струм буде протікати в перпендикулярному до цих площинах напрямку. Тоді за рахунок великої анізотропії провідності вздовж і поперек шарів послідовний опір Rs досліджуваних структур суттєво і його необхідно враховувати при аналізі електричних характеристик гетеропереходa n-TiN / p-InSe. Дійсно, певна з лінійних ділянок прямих гілок ВАХ, значення Rs становило 3.7 · 103 Ом і практично не залежало від температури. В такому випадку ВАХ при прямому зміщенні повинні описуватися виразом:

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

(1.4)

де V - напруга від зовнішнього джерела живлення, IRs - падіння напруги на послідовному опорі структури. Побудовані на основі виразу (1.4) ВАХ при прямих зсувах наведені на рис.1.2.

Екстраполюючи лінійні ділянки ВАХ до перетину з віссю напруг вирахували значення висоти потенційного бар'єра еφк. Також треба виділити, що експериментально вирахувана при Т = 295 К величина еφк = 1.57 еВ, якщо навіть урахувати розрив зон провідності (ΔЕс + ejk = 0,86 еВ), знабагато більше перевищує її розрахункове значення ejk = 0.55 еВ. Така неузгодженість може бути обумовлено появою на кордоні розділу n-TiN / p-InSe високоомного тонкого шару In2Se3, що утворився в результаті виготовлення структури на поверхні p-InSe нагріваючи підкладки до температур Т ≈ 573 К. Враховуючи тунельно-прозорий In2Se3 (Eg ≈ 1.45 еВ α-In2Se3 і Eg ≈ 2 еВ γ-In2Se3), що володіє діелектричними властивостями,

енергетична діаграма гетероструктури n-TiN / In2Se3 / p-InSe буде мати вигляд, на рис.1..

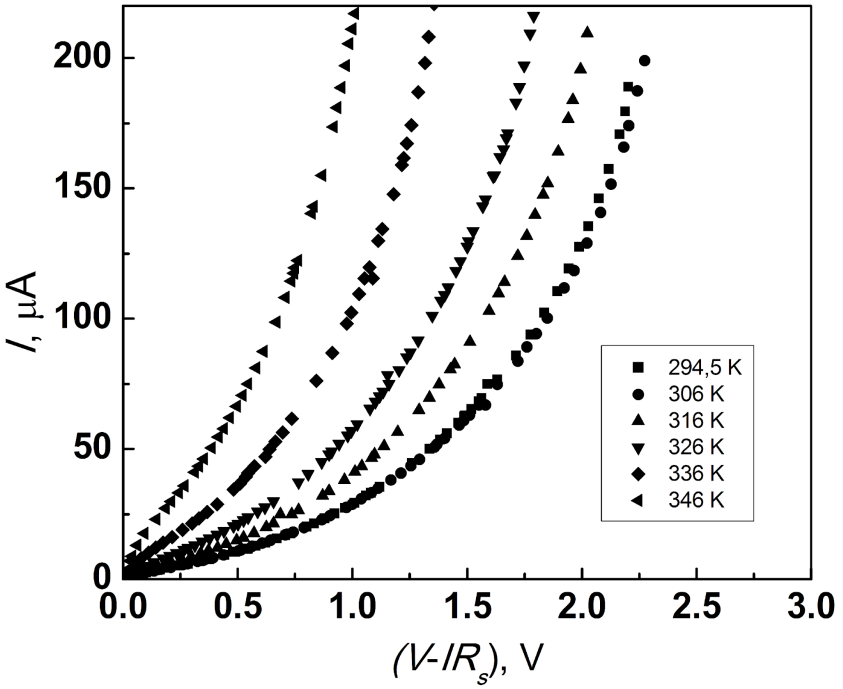


Рис.1.2. Прямі гілки ВАХ структури n-TiN / p-InSe при різних температурах, побудовані з урахуванням послідовного опору.

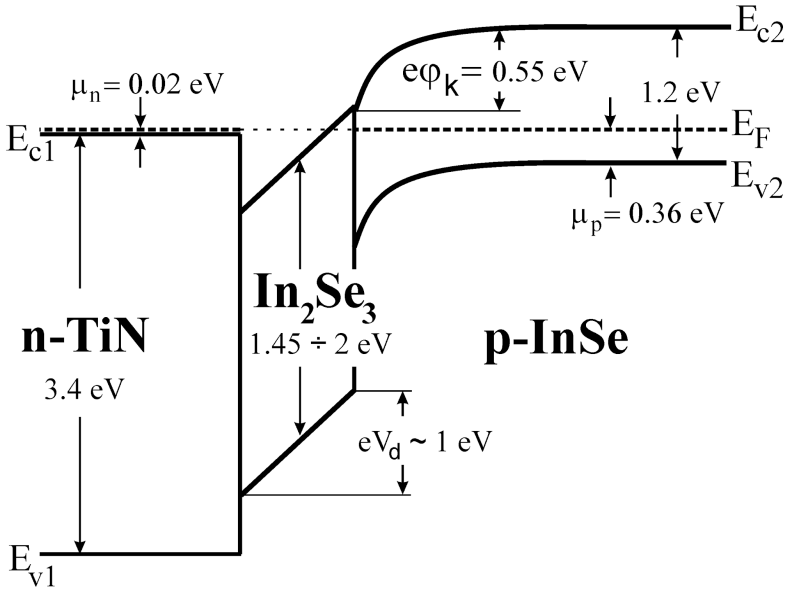


Рис.3. Енергетична діаграма гетероструктури n-TiN / In2Se3 / p-InSe

З урахуванням відсутності відмінностей спорідненості до електрону соленідів InSe і In2Se3 на кордоні розділу вказаних матеріалів не відбувається розрив зони провідності. Порівнюючи експериментальні досліджені значення висоти енергетичного бар'єру еφк = 1.57 еВ з розрахованим еφк = 0.55 еВ

передюачає те, що на високоомному шарі In2Se3 є різниця потенціалів ~ 1В. При зовнішньому зміщенні спад напруги розділяється між шаром In2Se3 і областю просторового заряду p-InSe, що приводить до високих значень контактної різниці потенціалів φк на ВАХ при спостереженні.

Аналізуючи прямі гілоки ВАХ структур n-TiN / p-InSe, які були побудовані в напівлогарифмічному масштабі, вказав на те що залежно lnI = f (V) в широкій області напруг (0.2 <V <1.5 В) можна інтерпретувати прямолінійними ділянками, експоненційна залежність струму від напруги (рис. 1.4).

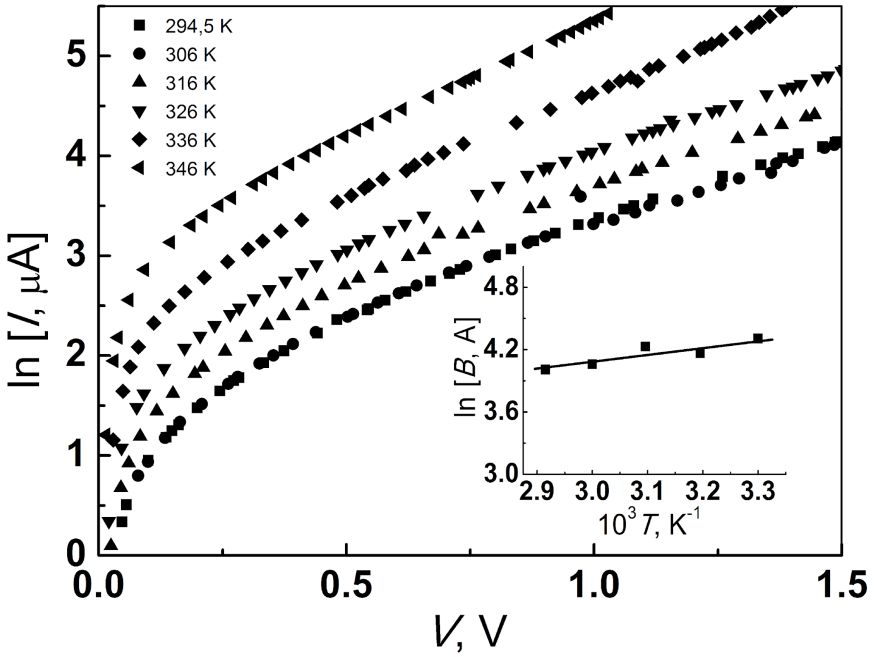


Рис.1.4. Прямі гілки ВАХ гетеропереходу n-TiN / p-InSe, побудовані в напівлогарифмічному масштабі при різних температурах

Як ми бачим на діаграмі є невеликий нахил досліджуваних залежностей lnI = f (V), його слабка залежність від температури і прояв при малих зовнішніх зсувах можемо припустити, що тунелювання є основним механізмом струму в досліджених структурах у всій області напруг існування бар'єру учасниками якого є рекомбінаційні центри на межі In2Se3 / p -InSe. Тоді прямі гілки ВАХ можна виразити:

$$I(V)=B\ exp[-\alpha(\phi_k - V)], \qquad (1.5)$$

де B - коефіцієнт, який не дуже залежить від напруги і температури, а - величина залежить від ефективної маси електронів в забороненій зоні, діелектричної проникності, рівноважної концентрації носіїв зяряда і форми бар'єру. Коефіцієнт а, певний з нахилу прямолінійних ділянок ВАХ, при Т = 295 К дорівнює 2.0 В-1. Величину коефіцієнта В отримуємо з виразу:

$$\ln B = \ln I0 + ajk, \quad (1.6)$$

,де lnI0 визначається шляхом екстраполяції прямолінійних ділянок ВАХ до перетину з віссю струмів. Вставка на рис.4. вказує на слабку залежність коефіцієнта В від температури.

Якщо є тунельний характер проходження струму при зворотній напрузі, тоді залежність I (V) для різкого гетероперехода описується наступним виразом:

$$I = a_0 \exp\left(\frac{b_0}{\sqrt{\varphi_k - eV}}\right) \quad I = a_0 \exp\left(\frac{b_0}{\sqrt{\varphi_0 - eU}}\right) \quad (1.7)$$

де a0 - параметр, що вирахувується ймовірністю заповнення енергетичних рівнів, з яких відбувається тунелювання, b0 -визначає зміну шидкості струму з напругою . Згідно зі слів (7) залежність I (V) в координатах lnIrev = f (φk - eV) -1/2 відображається тільки прямими лініями, що і бачимо в результатах експерименту в області зворотних напруг V> 0.5 В (рис.1.5).

Значення параметра a0 легко можна визначити продовженням прямолінійних ділянок зворотних ВАХ до перетину з віссю ординат. Як

видно з вставки на рис.1.5 його величина практично не залежить від температури.

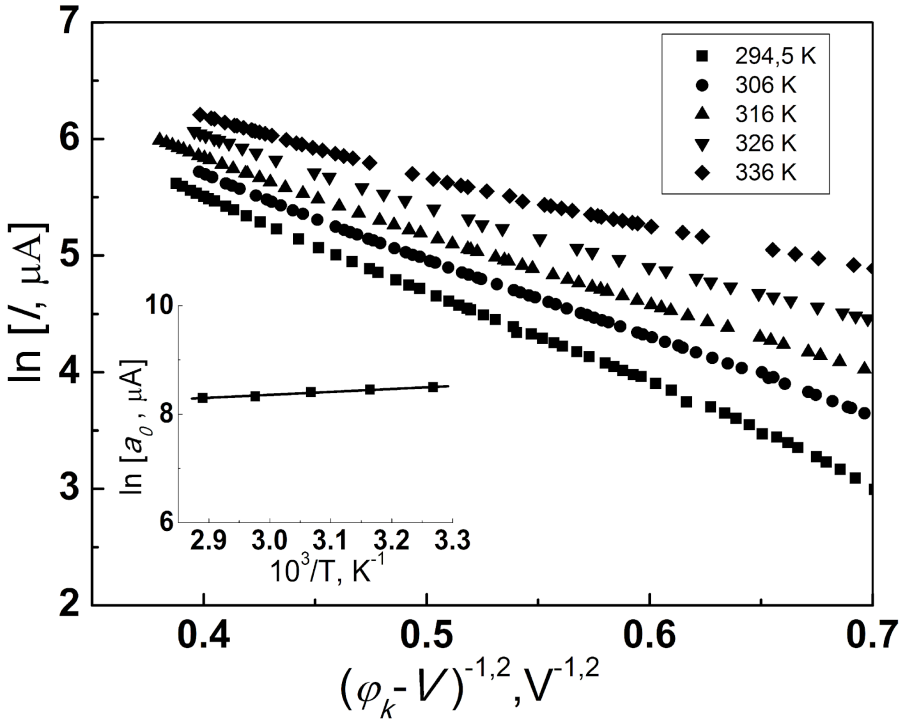


Рис.1.5. Зворотні гілки ВАХ структури n-TiN / p-InSe, побудовані в координатах lnIrev = f (φk - eV) -1/2 при різних температурах

Кількість електронів на енергетичних рівнях, з яких відбувається тунелювання, в температурах проведених вимірювань не буде змінюватися. Цим умовам задовільняють енергетичні рівні Cd, який знаходиться в міжслойному просторі p-InSe, розміщенні на глибині 0.58 ÷ 0.6 еВ від дна зони провідності. Тому, з урахуванням енергетичної діаграми структури, можна допустити, що зворотній струм в даному випадку формується т тунелюванням електронів з вказаних рівнів InSe крізь тунельно-тонкий шар In2Se3 в нітрид титану.

1.2. Фотоелектричні властивості гетеро структур на основі InSe

Особливість фізичних властивостей матеріалів, які є в складі гетероструктури n-TiN / In2Se3 / p-InSe відображаються на спектральної залежності відносної квантової ефективності фотоструму (рис.1.6).

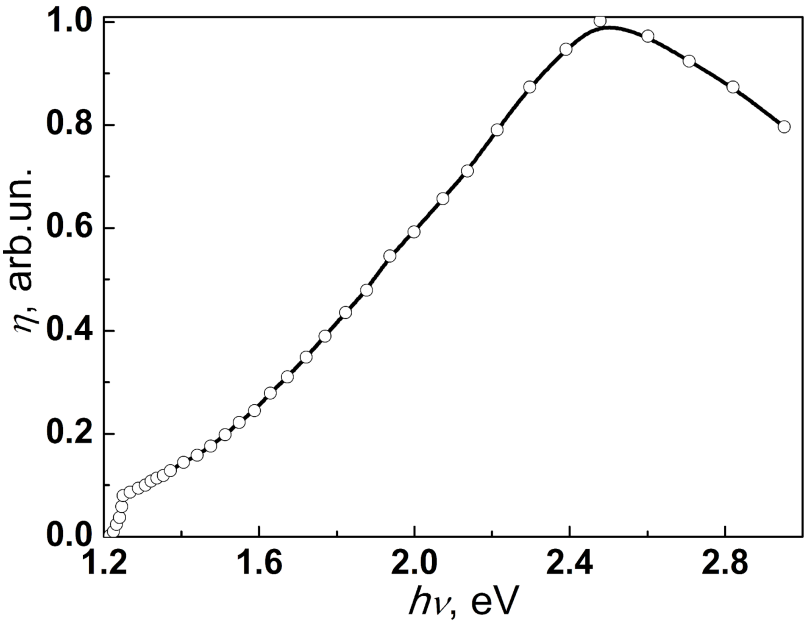


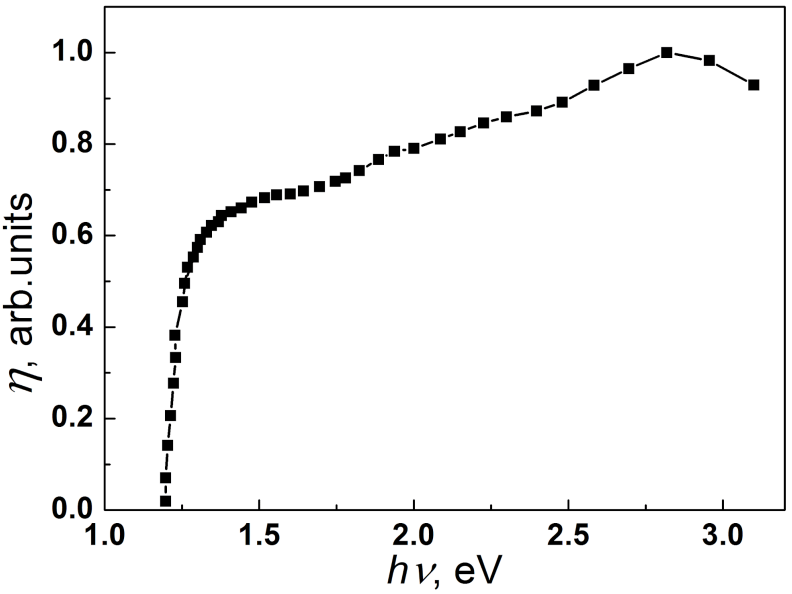
Рис.1.6. Спектральна залежність відносної квантової ефективності фотоструму

Довгохвильовий край фоточутливості при попаданні світла з боку широкозонного TiN відповідає значенню енергії 1.2 еВ, що зумовлено краєм фундаментального поглинання в p-InSe. Світлові канти які володіють енергією від hν ≈ 1.2 еВ до hν ≈ 1.5 еВ можуть створювати невеликі значення фотоструму, зумовленого утворення носіїв заряду в базовому матеріалі p-InSe, через велику кількість рекомбінації в цьому матеріалі за участю рівнів домішки кадмію в забороненій зоні. Атоми Cd в селеніді індію можуть утворювати глибокі акцепторні рівні які володіють енергією іонізації E a ≈ 0.45 еВ і, якщо проникають Cd в міжслоєвий простір кристала, - донорні рівні з E a ≈ 0.58 еВ.

Якщо опромінювати гетероструктури n-TiN / In2Se3 / p-InSe енергією квантів від hν ≈ 1.8 еВ до hν ≈ 2.8 еВ генерування носіїв заряду буде переважно в шарі In2Se3, в якому є електричне поле. Виконується миттєвий поділ електронів і дірок, тоді рекомбінаційні процеси не так сильно зменшують фотострум, як в обсязі базової області p-InSe. При цьому на спектральної залежності відносної квантової ефективності фотоструму (рис.1.6) спостерігається максимум при hν ≈ 2.5 еВ.

Якщо квантова енергія світла hν ≈ 3 еВ поглинання накопичується біля межі розподілу TiN / In2Se3 і при hν ≈ 3.4 еВ здійснюється в більшості у фронтальному шарі TiN. На спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоструму в високоенергетичної області спостерігається зменшення фотоструму, обумовлене рекомбінацією на кордоні TiN / In2Se3 і, в більшості, на фронтальній поверхні TiN.

Спектральна залежність квантової ефективності при опроміненні гетероструктури n-FeS2 / p-InSe з боку плівки FeS2 захоплює інтервал енергій фотонів 1.2 - 3.1 еВ з максимумом при 2.8 еВ (рис.1.7).



Рiс.1.7. Спектральна залежність відносної квантової ефективності гетеропереходa n-FeS2 / p-InSe

Довгохвильовий край фоточутливості відповідає енергії квантів 1.2 еВ і зумовлений краєм фундаментального поглинання в p-InSe. Плівка n-FeS2 є непрямозонних напівпровідників і поглинання випромінювання з енергією незначно перевищує ширину забороненої зони (Eg = 1.25 еВ) зумовлюється малим коефіцієнтом поглинання α ~ 103 см-1. При енергії квантів hν = 1.5 еВ коефіцієнт поглинання FeS2 α ≈10-4 см-1 і крізь плівку завтовшки d = 0.5 мкм до кордону гетеропереходa n-FeS2 / p-InSe проникає ~ 60% випромінювання. Прямі оптичні переходи з високим α ~ 105 см-1 в FeS2 можуть починатися

коли поглинаються кванти hν ~ 2.2 еВ. Якщо енергія випромінювання ~ 2.8 еВ, яка має максимум фоточутливості гетероструктури n-FeS2 / p-InSe, фотогенерація нерівноважних носіїв заряду вся зосереджена в плівці FeS2. Опромінення енергіями квантів hν> 2.8 еВ наближає область найбільш інтенсивної генерації електрон-діркових пар до фронтальної поверхні FeS2, яка має високу швидкість рекомбінації, тоді фоточутливість структур n-FeS2 / p-InSe знижується. Повна ширина спектра відносної квантової ефективності на напіввисоті δ1 / 2 дорівнює не менше 1.8.

1.3. Особливості властивостей полікристалічних плівок для фоточутливих гетеропереходів

Під час виробництва сонячних елементів в основі яких лежить процес гетеропереходу майже завжди полягає в тому, що на поверхню підкладки напівпровідника наносять тонку плівку іншого. Підкладка є або монокристалічною, або у вигляді тонкої напівпровідникової плівки, якою покривають скло або на інший дешевий у виробництві матеріал. В будь якому з цих двох випадків у гетероструктурі наявна тонка плівка, яка в більшості випадків є полікристалічною. Її склад являє собою окремі дрібні кристаліти (зерена), які зростаються між собою. Всередині кристаліту місцезнаходження атомів немає ріхниці від монокристалічної структури. На границі підвищення кількості зерен, в результаті різної орієнтації відмінних кристалітів, створюються ненасичені валентні зв'язки. Вони захоплюють носії заряду з об'єму кристалітів і заряджаються негативним або позитивним зарядом (рис.1.8,а). Електричне поле зосереджених на границі зерен зарядів утворює енергетичний бар'єр E_b для передислокації основних носіїв заряду з одного кристаліту в інший (рис.1.8,б). Існують такі види передислокації носіїв заряду через бар'єр: емісійний, тоді коли енергія електрона або дірки нормальна для руху над бар'єром E_b і тунелювання тоді, коли товщина меж зерен δ є малою.

Для ненасиченого валентного зв'язка можуть бути енергетичні рівні для електрона напівпровідника у забороненій зоні (рис.1.8,б), які дщислокуються на межі зерен. Коли у полікристалічному матеріалі створюються пари електрон-дірка частина фотогенерованих носіїв заряду захоплюється на межах зерен і рекомбінує. Таке явище є негативне для фотоперетворювачів і воно відсутнє в об'ємі монокристалічних матеріалів. Коли створюють у сонячних елементах при використанні полікристалічних плівок для того, щоб зменшети вплив рекомбінації на границях зерен більшу перевагу віддають матеріалам з максимальними розмірами кристалітів L.

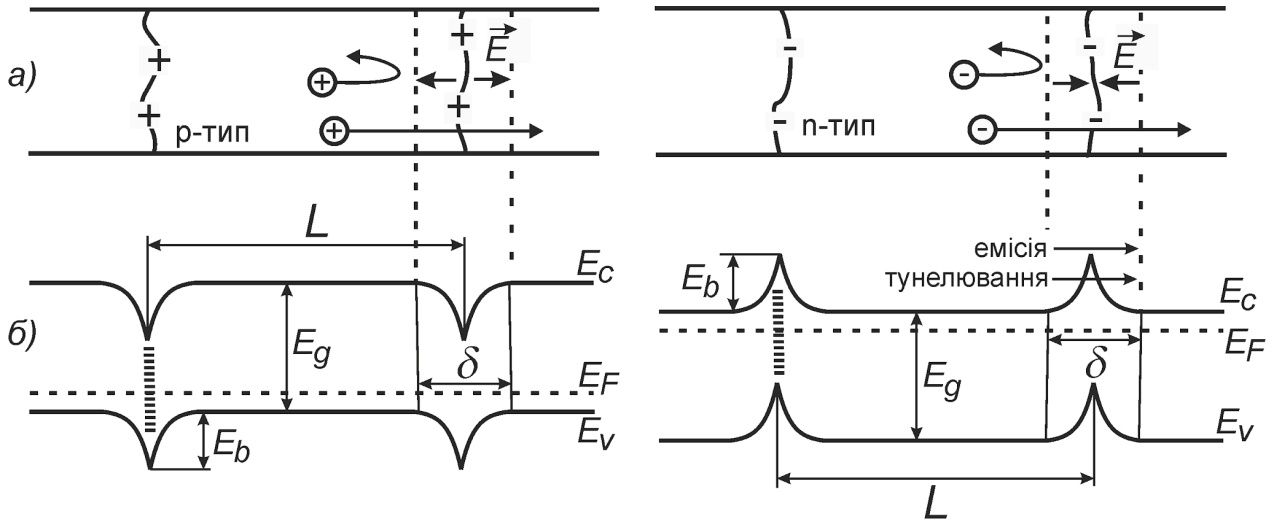


Рис.1.8. Зображення меж між зернами у полікристалічних плівках *p*- і *n*-типу провідності: E_b –бар'єр для дірок, L – середній розмір кристалітів; δ – товщина збідненої області

Якщо є присутність енергетичних бар'єрів для основних носіїв заряду на границі зерен, то це призводить до різниці електричних властивостей полікристалічних плівок від об'ємних монокристалічних матеріалів. Тоді коли товщина плівок які використовували для створення сонячного елемента менша від розмірів кристалітів, тоді можем побачити стовбцеподібну структуру тонких плівок (рис.1.9).Коки електричний перехід розділяє рух носіїв заряду до тилового контакту, то відбувається у базі сонячного елемента вздовж границь зерен і відрізняється опір плівки несуттєво від

монокристалічного матеріалу. Перпендикулярно до границь зерен відбувається рух розділених носіїв заряду у фронтальному шарі, тому полікристалічних плівках є більший опір порівняно з монокристалом.

Коли кристаліти значно менші від товщини плівок, вплив границь зерен на рух носіїв заряду проявляється як у базовій, так і в емітерній областях фотоперетворювача. Якщо зменшити розмір кристалітів, то знижується рухливість носіїв заряду та зростає питомий електроопір, що може стати причиною високого послідовного опору фотоперетворювача та зменшенням його ефективності.

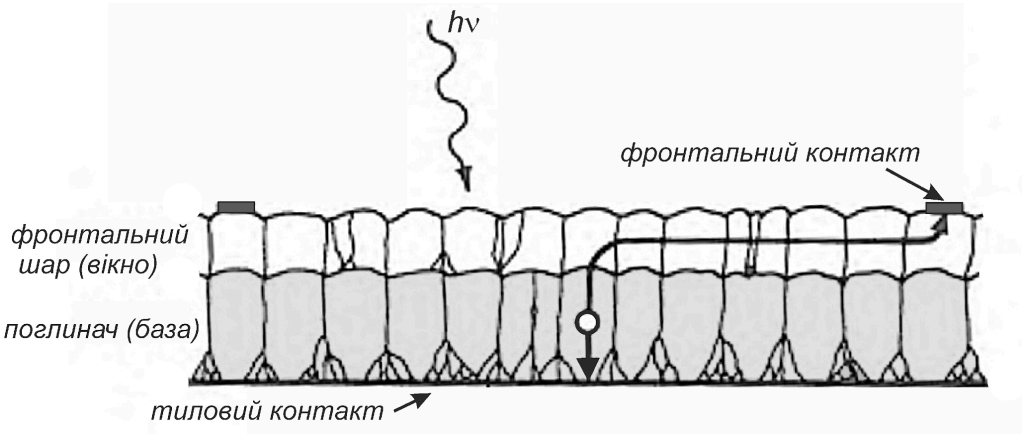


Рис.1.9. Вплив границь зерен на рух носіїв заряду у базовій і фронтальній областях фотоперетворювача

Коефіцієнт дифузії домішкових атомів з поверхні напівпровідникових плівок у їх об’єм більший на межах зерен порівняно з кристалітом. Це враховується при виробництві сонячних елементів, оскільки можуть виникати шунтування границями зерен окремих шарів структури. Матеріал фронтального шару (вікна) сонячного елемента внаслідок дифузії межами зерен базової області може проникнути до тилового контакту або при нанесенні металевого фронтального контакту атоми металу можуть продифундувати межами зерен крізь фронтальний шар (вікно) і призвести до шунтування гетеропереходу.

При збільшені розмірів кристалітів можна знизити втрати у полікристалічних сонячнихелементах і пасивації електричної активності меж

зерен, серед яких найпоширенішою є термообробка полікристалічних плівок у різних газових середовищах.

1.4. Коефіцієнти оптичного пропускання і поглинання тонких плівок SnS_2

Коефіцієнт оптичного пропускання *T* досліджуваних зразків тонких напівпровідникових плівок SnS_2 визначеної методом багатопроменевої інтерференції товщини *d* і показником заломлення зсвітла, який дорівнює *n,* за відсутності явища інтерференції внаслідок багатократного відбивання світла від поверхонь розділу повітря-плівка і плівка-скло описується формулою:

$$T = \frac{(1-R)^2\left[1+\left(\frac{\lambda\alpha}{4\pi n}\right)^2\right]}{e^{\alpha d}-R^2e^{-\alpha d}} T = \frac{(1-R)^2\left[1+\left(\frac{\lambda\alpha}{4\pi n}\right)^2\right]}{e^{\alpha d}-R^2e^{-\alpha d}}. \tag{1.8}$$

Із врахуванням співвідношення, яке існує між показником заломлення n та коефіцієнтом екстинкції (*k)* і визначається нерівністю $n^2 >> k^2$ виконується наступна умова: $(\alpha\lambda/4\pi n) < 1$. Тоді формула, яка використовується для коефіцієнта пропускання *T* набуває наступного вигляду:

$$T = \frac{(1-R)^2e^{-\alpha d}}{1-R^2e^{-2\alpha d}} T = \frac{(1-R)^2e^{-\alpha d}}{1-R^2e^{-2\alpha d}}. \tag{1.9}$$

Коефіцієнт оптичного поглинання при відомих товщині плівки d і коефіцієнті відбивання R можна розрахувати згідно формули:

$$\alpha = \frac{1}{d} ln\left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^2}{4T^2} + R^2}\right]$$

$$\alpha = \frac{1}{d} ln\left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^2}{4T^2} + R^2}\right]. \tag{1.10}$$

Як правило, результати оптичних досліджень коефіцієнта поглинання аналізуються з використанням співвідношеня:

$$\alpha = \frac{\alpha_0(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \alpha = \frac{\alpha_0(h\nu - E_g)^n}{h\nu}, \quad (1.11)$$

де α_0 – константа, n – константа, яка визначається типом оптичного переходу електронів з валентної зони у зону провідності. Для прямих оптичних переходів значення n = ½.

Тонкі напівпровідникові плівки дисульфіду олова, які виготовлені з 0.1 М (полярність розчину) водних розчинів двох солей: чотирихлористого олова $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ та тіосечовини $(NH_2)_2CS$, при невисоких температурах піролізу (розкладу під впливом температури) 250 °C ≤ T_S ≤ 350 °C володіють характерним для бінарної сполуки SnS_2 жовто-коричневим кольором. Задовільну структурну якість мають тільки ті плівки SnS_2, які отримуються при температурах 250 і 300 °C. Спектральна залежність (залежність від довжини хвилі випромінювання) коефіцієнта пропускання T представлена на рис.1.10.

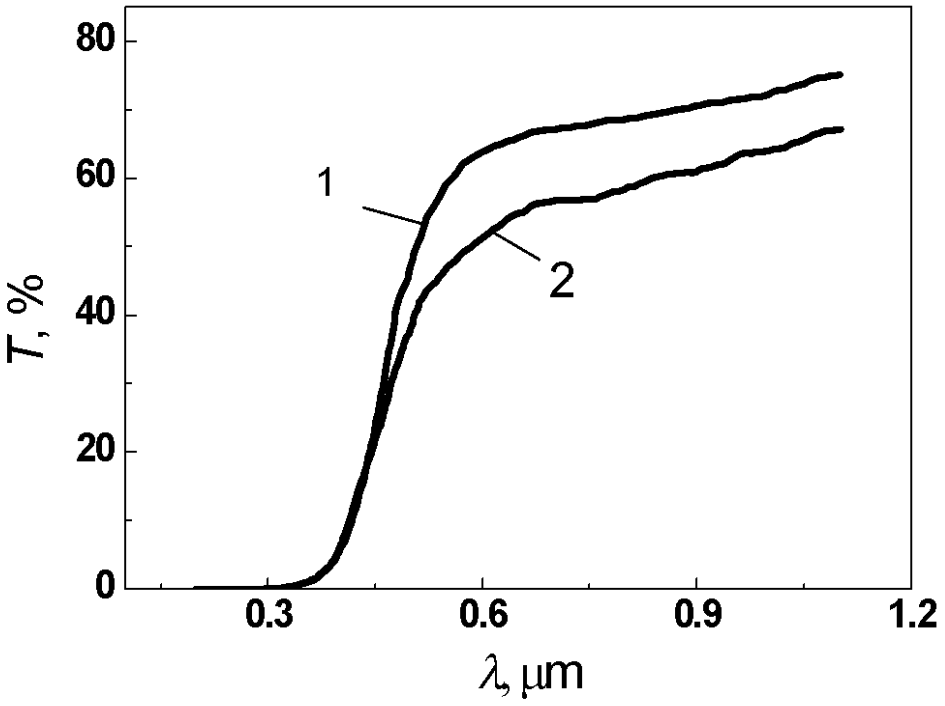


Рис.1.10. Спектральна залежність коефіцієнта оптичного пропускання плівок дисульфіду олова, виготовлених методом спрей-піролізу солей чотирихлористого олова $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ та тіосечовини $(NH_2)_2CS$ ([Sn]:[S] = 1:3)

При однаковому заченні товщини плівок ($d \approx 0{,}3$ мкм) у діапазоні пропускання електромагнітного випромінювання плівки дисульфіду олова SnS_2 мають вищий коефіцієнт пропускання світла ($T \approx 60 \div 70\%$) порівняно із плівками моносульфіду олова SnS. Лінійна екстраполяція прямолінійних відрізків залежності $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ до значення коефіцієнта оптичного поглинання, яке дорівнює нулю (рис.1.11) дозволяє визначити оптичну ширину забороненої зони для напівпровідникових плівак SnS_2, яка дорівнює E_g = 2,4 еВ при температурі підкладок при спрей-піролізі T_S = 300 °С і дорівнює E_g = 2,56 еВ – для температури T_S = 250 °С.

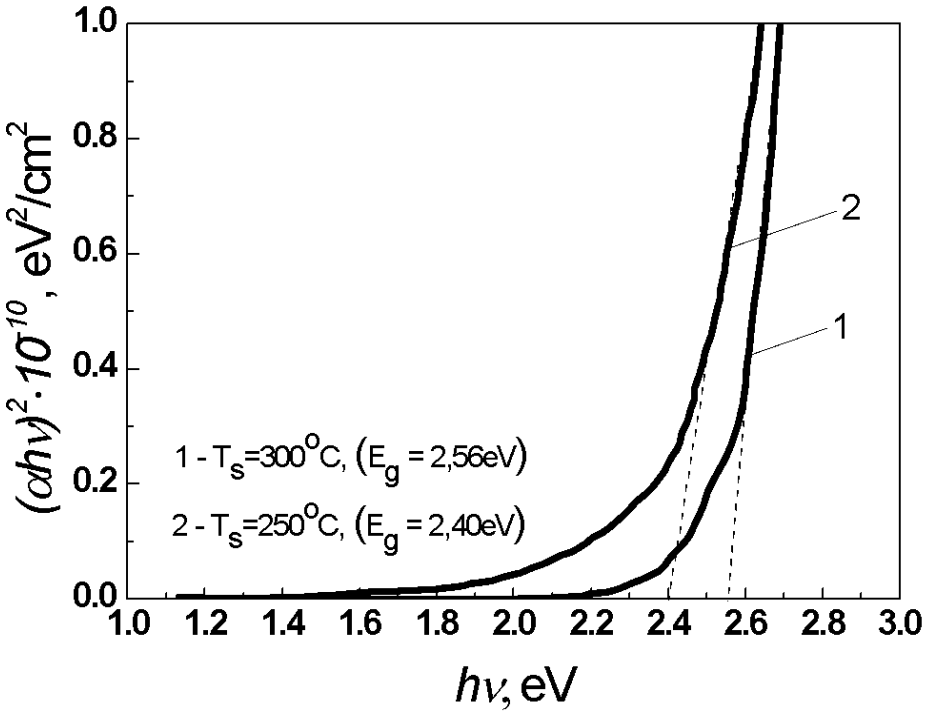


Рис.1.11. Спектральна залежність коефіцієнта оптичного поглинання у координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ плівок дисульфіду олова, отриманих методом спрей-піролізу солей чотирихлористого олова $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ і тіосечовини $(NH_2)_2CS$ ([Sn]:[S] = 1:3)

Висока ширина забороненої зони SnS_2 сприяє використанню даних плівок у гетероструктурах в якості фронтального шару. При цьому збільшується кількість випромінювання, яке проникає до активно поглинаючого напівпровідника базової області.

Розділ 2. Експериментальні результати і їх обговорення

2.1. Методика виготовлення гетероструктури *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe

Для одержання структур *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe використали які були вирощені методом Бріджмена кристали селеніду індію *p*-типу провідності. Для діркової електропровідні здійснювалося легування домішкою Cd (0.1 % за масою). За даними дослідження ефекту Холла концентрація носіїв заряду становила $p \approx 10^{14}$ cm^{-3} і їх рухливість перпендикулярно до вісі симетрії C в InSe при температурі 295 K дорівнювала $\mu_{pH} \approx 50$ cm^2/(V · s).

Гетеротруктури *n*-SnS_2/*p*-InSe виготовлялися нанесенням плівок SnS_2 товщиною ~ 0.3 – 0.4 μm на поверхню нагрітих до температури T_S = 350 °C підкладок *p*-InSe методом спрей-піролізу (рис.2.1) за атмосферного тиску 0.1 M водних розчинів солей tin(IV) chloride pentahydrate $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ і thiourea $(NH_2)_2CS$. При піролізі формується бінарна сполука дисульфіду олова SnS_2 *n*-типу з електропровідністю $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-1}$ Ω^{-1}·cm^{-1} та шириною забороненої зони E_g = 2.4 eV. З врахуванням невисокої рухливості електронів у полікристалічних плівках $\mu = 2.43 \cdot 10^{-3}$ cm^2·V^{-1}·s^{-1} концентрація вільних носіїв заряду у плівках SnS_2 становить $n \approx 2.7 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}.

При зіткненні краплин аерозолю у процесі пульверизації за допомогою пульверизатора (рис.2.2) із поверхнею підкладки *p*-InSe розпорошені частинки набувають форми сплющеного диска. Геометричні розміри цього диска знаходяться в залежності від швидкості краплин та їх розміру (або об'єму). Значний вплив на конфігурацію прекурсорів має температура підкладки і баланс енергій між кінетичною енергією аерозольних частинок

рідини на поверхні росту та енергією, яка витрачається на теплові процеси на поверхні росту. Процес нанесення плівок методом спрей-піролізу складається з таких стадій:

1) Розплющування аерозольних краплинок на підкладці *p*-InSe;

2) Піролітична (внаслідок дії температури) хімічна реакція між елементами, які утворилися в результаті розкладання первинних сполук солей і розчинника;

3) Випаровування летучого розчинника;

4) повторення вказаних процесів за умови надходження на підкладку *p*-InSe нових аерозольних краплин, які містять компоненти плівки SnS_2.

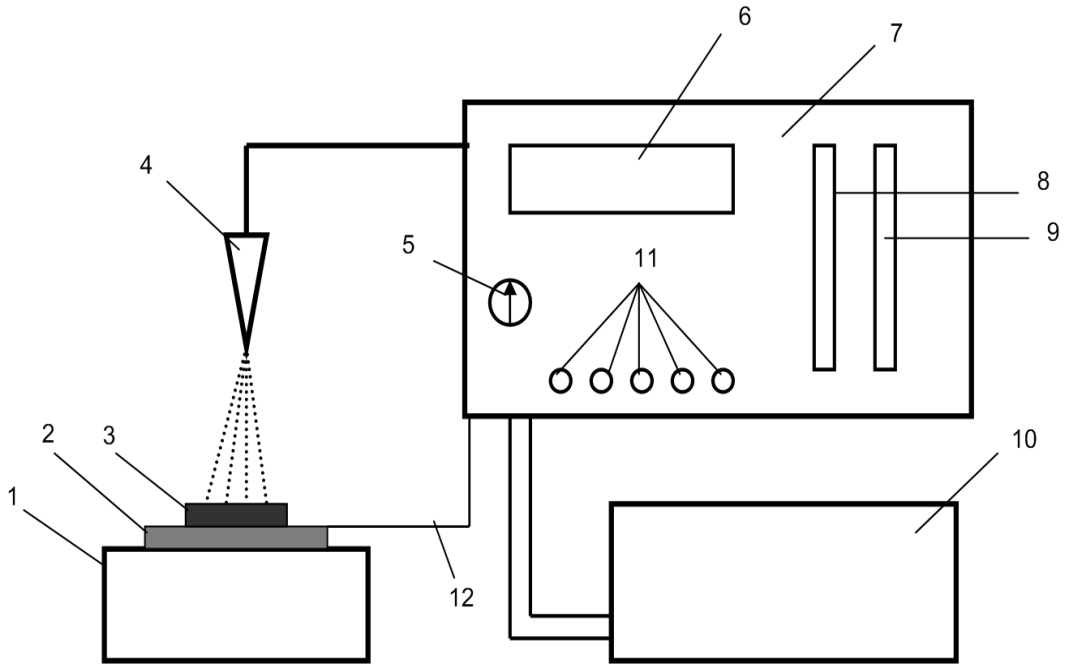


Рис. 2.1. Блок – схема установки для вирощування тонких плівок SnS_2 методом пульверизації з наступним піролізом (або спрей-піролізом):

1 – електроплита потужністю ~ 500 Вт; 2 - хімічно-стійкий (кремнієвий) диск діаметром 10 см для розміщення підкладинок *p*-InSe ; 3 – підкладинки *p*-InSe; 4 – пневматичний пульверизатор; 5 – вибір паузи у процесі пульверизації; 6 – терморегулятор на основі термопари хромель-алюмель (ХА); 7 – блок реле і перемикачів режимів; 8 – ротаметр

швидкості подавання газу, який може використовуватися для додаткового обдування підкладки інертним газом; 9 – ротаметр для газу, який використовується для розпорошення рідини пульверизатором; 10 – компресор, якимй забезпечує тиск до 1 атм.; 11 – перемикачі та регулятори для встановлення режимів температури і пульверизації; 12 – термопара ХА.

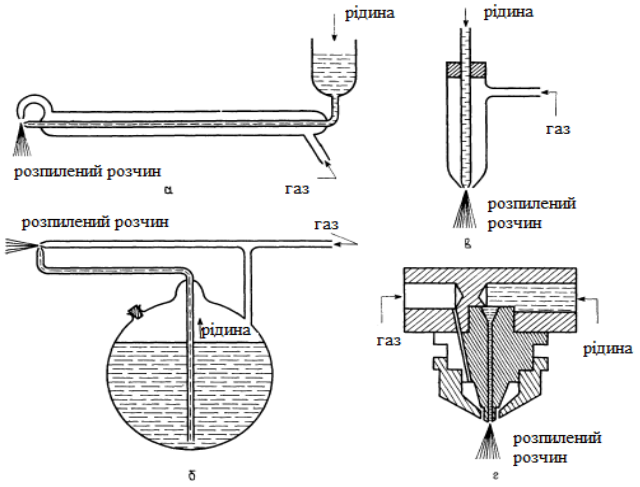


Рис. 2.2. Схема скляного пульверизатора, який використовується генерації аерозолю при одержанні напівпровідникових тонких плівок

Контакти до базового матеріалу *p*-InSe і до плівки *n*-SnS_2 були створені з допомогою струмопровідної пасти в основі якої є срібло. *I-V*-характеристика гетероструктур *n*-SnS_2/*p*-InSe були досліджені на вимірювальному комплексі SOLARTRON SI 1286, SI 1255 при температурах в межах $243 < T < 333$ K. Спектри фоточутливості гетеропереходів були виміряні при кімнатній температурі на монохроматорі МДР-3 з розрізною здатністю 2.6 нм/мм. Для спектрів було здійснено нормування щодо потоку фотонів.

2.2. Вольт-амперна характеристика гетероструктури *n*-SnS_2/*p*-InSe

Дослідження *I-V*-характеристик в інтервалі напруг $-3\ V < V < 3\ V$ при температурах від $T = 243$ К до $T = 333$ К вказували на здатність гетероструктури *n*-SnS_2/*p*-InSe випрямляти струм (рис.2.3). Пряме зміщення гетеропереходу відповідало прикладанню позитивного потенціалу до базової області *p*-InSe, зворотне зміщення – позитивному потенціалу на плівці *n*-SnS_2.

Струм у базовій області *p*-InSe гетероструктури *n*-SnS_2/*p*-InSe протікає у перпендикулярному напрямку відносно площини шарів кристалу. Це обумовлює виникнення у структурі значного послідовного опору R_s. При прямому зміщенні, внаслідок зменшення опору електричного переходу вся зовнішня напруга, починаючи з певного значення, прикладається до високоомної базової області *p*-InSe. В цьому випадку виникає обмеження струму областю просторового заряду (SCL – space charge limit).

Струм через space charge limit (квадратичний закон) визначається виразом [19]:

$$I_{SCL} = \frac{9\varepsilon_S \varepsilon_0 V^2}{8L^3}, \qquad (2.1)$$

де L – товщина space charge limit області, ε_S – діелектрична проникність напівпровідника.

У випадку існування у структурі space charge limit згідно (2.1) *I-V*-характеристика при прямих зміщеннях у координатах $lnI = f(lnV)$ є лінійною з кутом нахилу $tg\beta = m = 2$. У досліджуваній гетероструктурі *n*-SnS_2/*p*-InSe space charge limit область проявляється за прямих напруг $V > 0.6$ V при $T = 243$ K (рис.2.4).

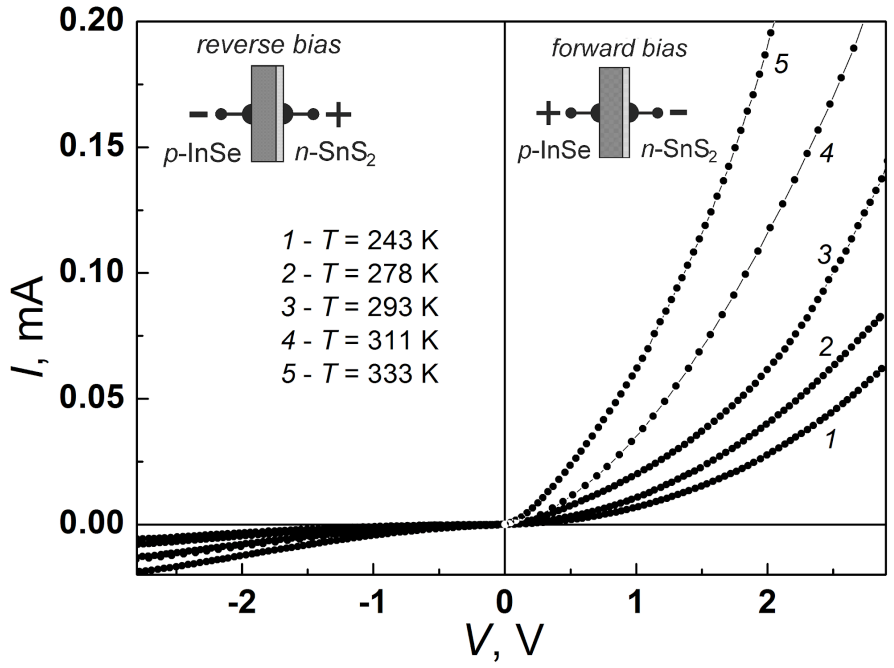


Рис.2.3. *I-V*-характеристики гетероструктури *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe в температурному діапазоні від T =243 K до T = 333 K

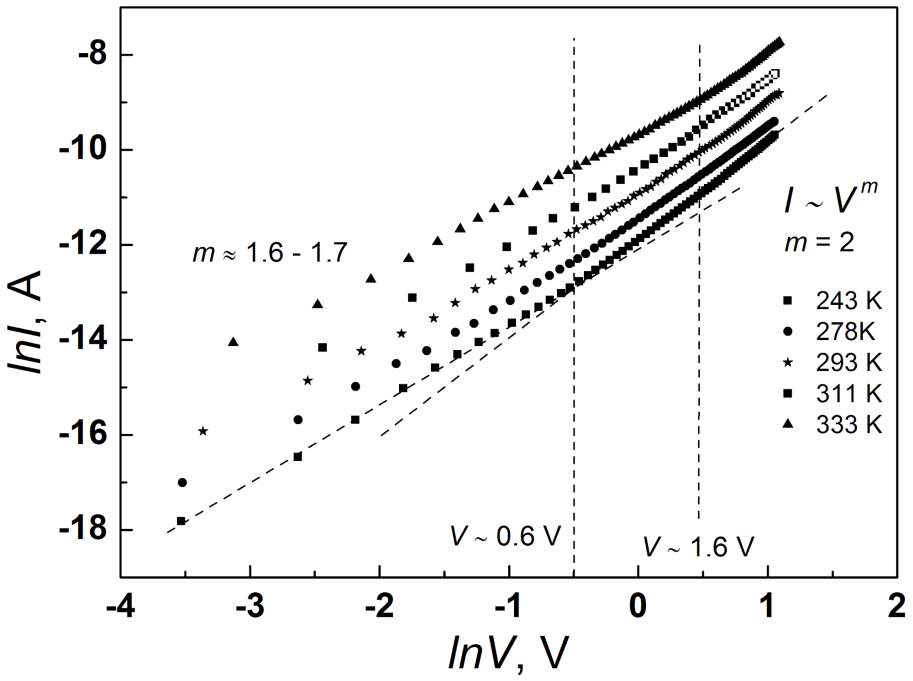


Рис..2.4. Space charge limit механізм утворення прямого струму гетероструктури *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe при напругах V > 0.6 V (T = 243 K) та при V > 1.6 V (T = 333 K)

При збільшенні температури зменшується опір базової області *p*-InSe і для виникнення достатньої напруженості електричного поля space charge limit

області необхідна більша пряма напруга. На *I-V*-характеристиках гетероструктури *n*-SnS_2/*p*-InSe при T = 333 K space charge limit спостерігається при більшому прямому зміщенні V > 1.6 V (рис.2.4). У області менших прямих напруг, при яких у координатах $lnI = f(lnV)$ значення m = 1.6 – 1.7, механізми формування прямого струму визначаються енергетичним бар'єром на гетеропереході *n*-SnS_2/*p*-InSe.

Для з'ясування механізму утворення прямого струму крізь енергетичний бар'єр гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe проводився аналіз *I-V*-характеристики у координатах $lnI = f(V)$ у діапазоні напруг $3kT/q < V <$ 1.6 V (рис.2.5). В температурному інтервалі T = 243 – 333 K залежності $lnI = f(V)$ характеризуються незалежним від температури нахилом $d(lnI)/dV$. При використанні для опису *I-V*-характеристик виразу:

$$I(V) = I_s \exp\left(\frac{qV}{AkT}\right), \qquad (2.2)$$

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

коефіцієнт неідеальності змінюється в межах $3.5 < A < 20$. Високі значення A у подібних до досліджуваних структур гетеропереходах *p*-Ge/*n*-Si (A = 24.9 – 29.4) є результатом тунельного або тунельно-рекомбінаційного механізмів протікання носіїв заряду крізь бар'єр висотою φ_B, які описуються виразом:

$$I(V) = BN_t \exp[-A_0 (\phi_B - V)], \qquad (2.3)$$

де B – постійна, N_t – концентрація пасток в забороненій зоні, A_0 – величина, яка залежить від концентрації домішок N у напівпровіднику, з якого здійснюється тунелювання:

$$A_o = \frac{4}{3\text{□}}\left(\frac{m_0 \varepsilon_S}{N}\right)^{1/2}. \qquad (2.4)$$

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

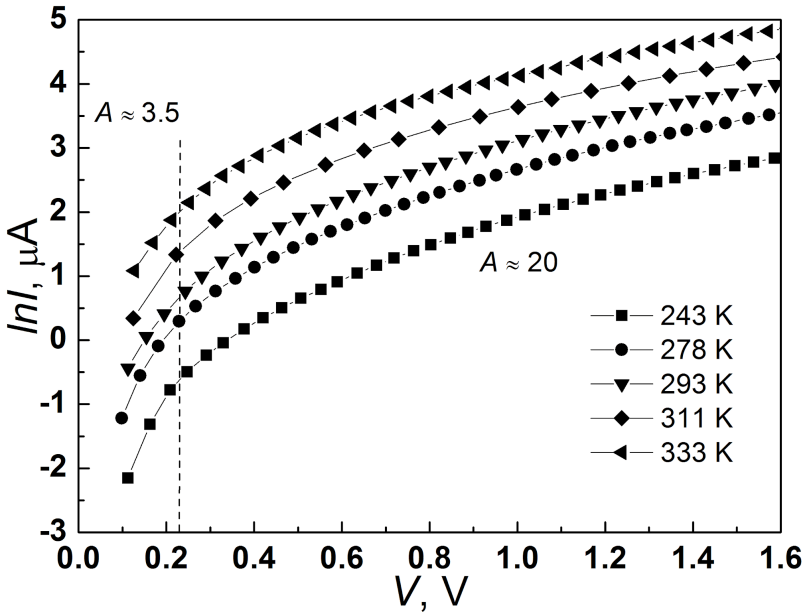


Рис.2.5. Прямі гілки *I-V*-характеристик гетероструктури *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe в координатах *ln(I) = f(V)*

З урахуванням спаду напруги на послідовному опорі базової області напруга на електричному переході дорівнює $V - IR_S$ і вираз (2.3) набуває вигляду:

$$I(V)=BN_t\, exp[-A_0(\phi_B - V + IR_S)]. \qquad (2.5)$$

Логарифмування виразу (2.5) і диференціювання за напругою дає формулу для аналізу механізмів формування прямого струму:

$$\frac{d(\ln I)}{dV} = -A_0\left(\frac{d(\varphi_B - V)}{dV} + \frac{dI \cdot R_S}{dV}\right). \qquad (2.6)$$

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

У випадку, коли спад напруги на електричному переході більший за спад напруги на послідовному опорі $(\varphi_B - V) >> IR_S$, зовнішня напруга прикладена до електричного переходу і формулу (2.6) можна записати у вигляді:

$$\frac{d(\ln I)}{dV} = -A_0\left(\frac{d(\varphi_B - V)}{dV}\right). \qquad (2.7)$$

У випадку зменшення опору електричного переходу $(\varphi_B - V) \to 0$ залежність (6) *d(ln(I))/dV = f(dI/dV)* є лінійною з нахилом до осі абцис $A_0 \cdot R_S$.

На рис.2.6. показаний графік залежності *d(ln(I))/dV = f(dI/dV)* для прямих гілок *I-V*-характеристики гетероструктури *n*-SnS_2/*p*-InSe. Дана залежність характеризується двома лінійники ділянками. При малих швидкостях зміни струму від напруги *dI/dV* величина *d(ln(I))/dV* стрімко зменшується внаслідок зниження опору електричного переходу. Коли опір переходу стає меншим за послідовний опір, то динаміка зміни величини *d(ln(I))/dV* уповільнюється і визначається послідовним опором.

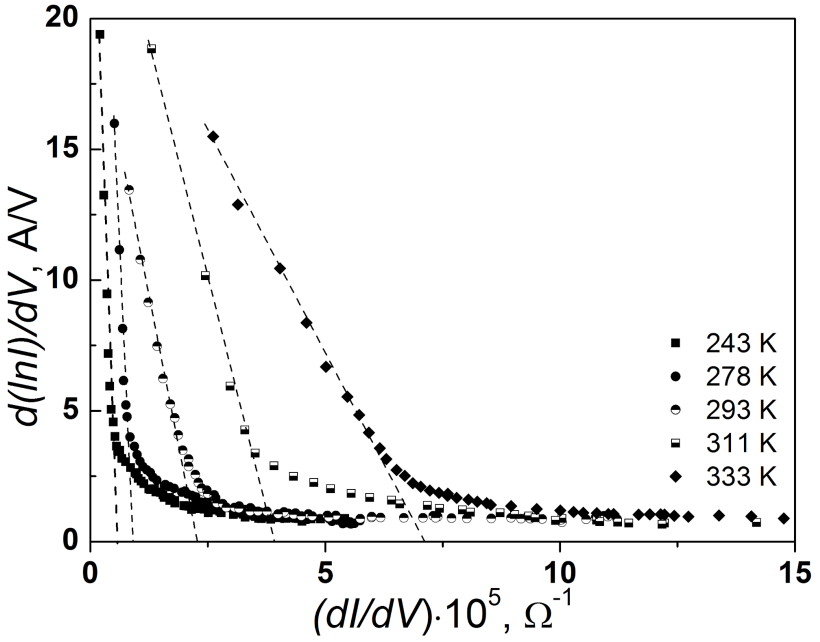


Рис.2.6. Прямі гілки *I-V*-характеристик гетероструктури *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe в координатах *d(ln(I))/dV = f(dI/dV)*

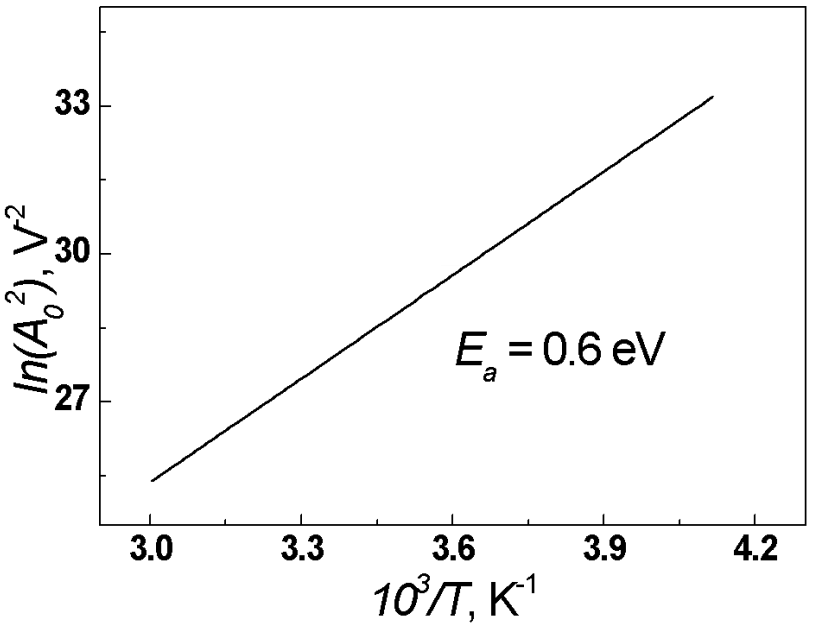


Рис.2.7. Визначення енергії активації E_a у плівці SnS_2 $I(U) = I_s \exp(\frac{e(U-IR_s)}{AkT})$

Згідно (2.7) екстраполяцією лінійних ділянок $d(ln(I))/dV \rightarrow 0$ можна знайти значення dI/dV при якому $(\varphi_B - V) = 0$, тобто $\varphi_B = V$. Значення напруги на гетеропереході, яке відповідає даним dI/dV екстраполяції при різних температурах, не залежало від температури і дорівнювало $V = \varphi_B = 0.5$ V. Це вказує що при малих прямих зміщеннях (до 0.5 V) струм у гетероструктурі n-SnS_2/p-InSe утворюється шляхом тунелювання крізь енергетичний бар'єр висотою $q\varphi_B \approx 0.5$ eV, величина якого не залежить від температури.

2.3. Енергетична діаграма гетеро структури n-SnS_2/In_2Se_3/p-InSe

Для детальнішого аналізу електричних властивостей гетеропереходу n-SnS_2/p-InSe використовувалася енергетична діаграма (рис.2.8), яка передбачає існування на межі поділу напівпровідників енергетичного бар'єру із незалежною від температури висотою. Для побудови енергетичної діаграми використовувалися значення спорідненості до електрона $\chi(SnS_2) = 4.9$ eV і

χ(InSe) = 4.55 – 4.6 еВ та ширини забороненої зони $E_g(SnS_2)$ = 2.4 eV і E_g(InSe) = 1.2 еВ. Використана величина $E_g(SnS_2)$ відповідає експериментальному значенню, яке властиве плівкам отриманим при спрей-піролізі за температур T_S = 350 °C, при яких виготовлялися гетеропереходи n-SnS_2/p-InSe. При виготовленні гетероструктур методом спрей-піролізу у ряді випадків внаслідок нагрівання спостерігається зміна фазового складу поверхні підкладок. У роботі [14] аналізується вплив тунельно-тонкого шару In_2Se_3 на властивості гетеропереходу на основі p-InSe. Енергетичні параметри In_2Se_3 E_g ≈ 1.7 eV і χ = 4.44 eV добре узгоджуються із виникненням енергетичного бар'єра висотою $q\varphi_B \approx 0.5$ eV, який експериметрально спостерігається на межі гетероконтакту n-SnS_2/p-InSe.

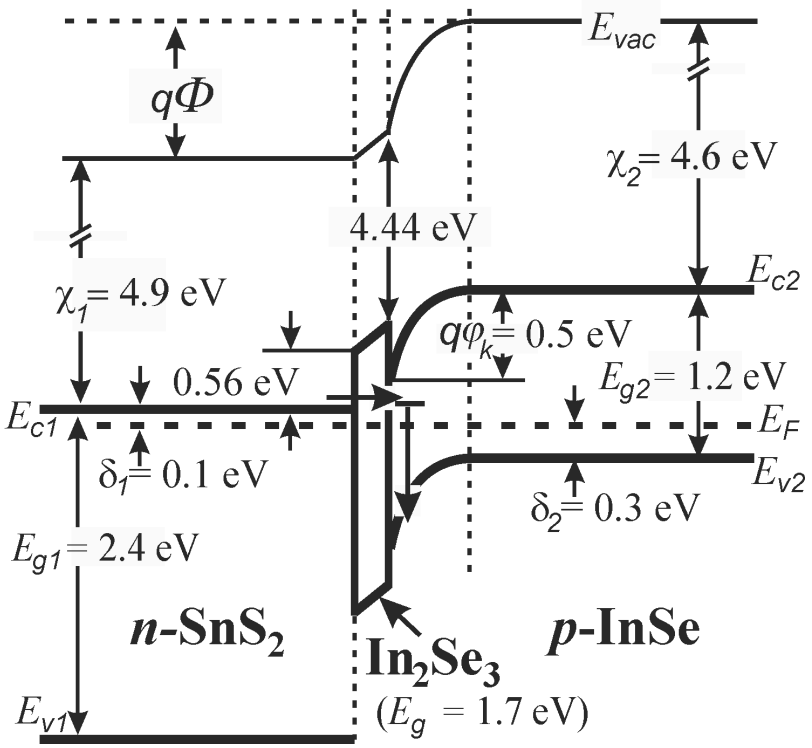


Рис.2.8. Енергетична діаграма гетероструктури n n-SnS_2/In_2Se_3/p-InSe (T = 300 K) з енергетичним бар'єром $q\varphi_B$ = 0.56 eV , висота якого не залежить від температури

Розташування рівня Фермі в заборонених зонах відносно дна зони провідності для n-SnS_2 (δ_1 = 0.1 еВ) і стелі валентної зони p-InSe (δ_2 = 0.3 еВ) були визначені з виразів для концентрації рівноважних носіїв заряду

невироджених напівпровідників. При формуванні гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe внаслідок різниці робіт виходу електронів ($\chi_2 + E_{g2} - \delta_2$) – ($\chi_1 + E_{g1}$) = 0.5 eV утворюється контактна різниця потенціалів φ_k = 0.5 V, яка, згідно розрахунків, зосереджена у приконтактній області *p*-InSe.

Механізм тунелювання електронів з дна зони провідності *n*-SnS_2 крізь бар'єр висотою $q\varphi_B$ = 0.56 eV (рис.2.8) на рівні у забороненій зоні *p*-InSe , які розташовані на віддалі 0.3 eV 0.4 eV від дна зони провідності добре узгоджується з природою виникнення даних рівнів. Вони пов'язані із вакансіями аніонів у InSe, які при застосуванні методу спрей-піролізу виникають внаслідок нагрівання підкладки. Альтернативні до тунельно-рекомбінаційного механізми утворення струму, зображеного на рис.5, погано узгоджуються з експериментальними даними. За відсутності шару In_2Se_3 захоплення електронів станами на межі поділу і тунелювання у валентну зону передбачає залежність висоти бар'єру $q\varphi_k$ від температури, що не спостерігається. Незалежна від температури висота бар'єру на межі гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe може існувати внаслідок розриву зони провідності, але вона значно менша $\chi_1 - \chi_2$ = 0.3 eV за експериментально спостережувану.

Тунельна прозорість *W* бар'єра висотою $q\varphi_B$ = 0.56 eV, яка розрахована згідно співвідношення:

$$D = \int_0^1 exp\left[-\frac{4\pi\delta\sqrt{2m^*E_b}}{h}\sqrt{1-\xi}\right]d\xi \quad W = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\cdot d\cdot\sqrt{2m^*\varphi_B}\right), \tag{2.8}$$

змінюється від $W \approx 1$ при товщині плівки In_2Se_3 d = 0.3 nm до $W \approx 0.05$ при d = 0.6 nm. Тобто, експериментально спостережувана здатність тунелювання відбуватиметься при товщині плівки In_2Se_3 d = 0.3 – 0.6 nm.

Залежність від температури кута нахилу лінійних ділянок на рис.2.6, які використовувалися для визначення висоти енергетичного бар'єра $q\varphi_B \approx 0.5$ eV на гетеропереході *n*-SnS_2/*p*-InSe, пов'язана із збільшенням концентрації електронів у *n*-SnS_2 (2.4). Побудова залежності $ln(A^2) = f(10^3/T)$ дозволяє

визначити енергію активації електропровідності E_a у плівці (рис.2.7). Отримане значення E_a = 0.6 eV добре узгоджується відомими даними як для об'ємного, так і для тонкоплівкового напівпровідника SnS_2.

2.4. Зворотні струми у гетероструктурі *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe

Зворотні гілки *I-V*-характеристик гетеропереходу *n*-SnS_2/*p*-InSe при температурах T = 243 – 333 К у досліджуваному діапазоні зворотних напруг напруг – 3 V < V < 0 V описується виразом для тунельного струму:

$$I = a_0 \exp\left(- b_0 (\varphi_B - V)^{-1/2}\right), \qquad (2.9)$$

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

Згідно (2.9) в координатах $lnI = f(\varphi_B - V)^{-1/2}$ *I-V*-характеристика є лінійною (рис.2.9). При напругах – 3 V < V < 0 V зворотний струм у гетероструктурі *n*-SnS_2/*p*-InSe формується тунелюванням електронів з дна зони провідності і енергетичних станів забороненої зони $E_{C2} - E_F$ = 0.3 – 0.4 eV *p*-InSe у зону провідності *n*-SnS_2 крізь енергетичний бар'єр утворений In_2Se_3.

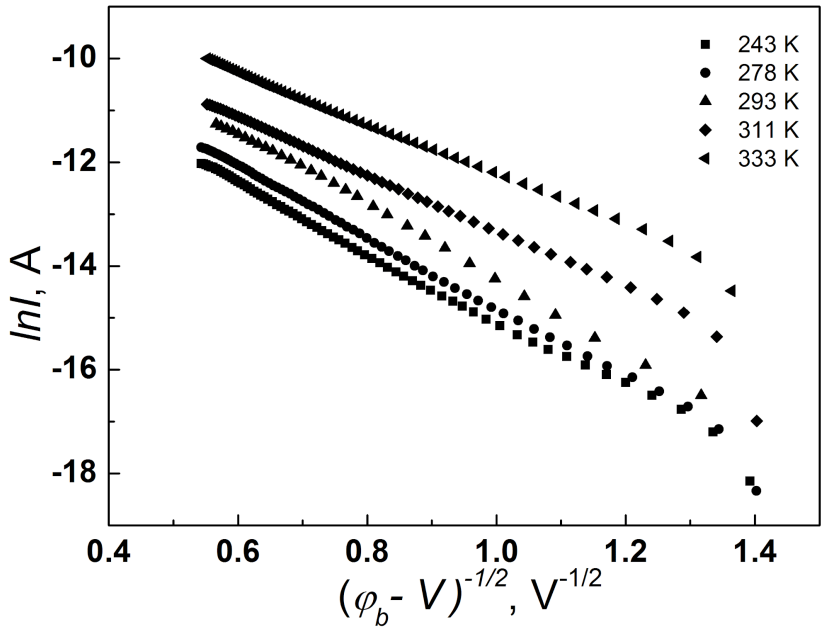


Рис.2.9. *I-V*-характеристики гетероструктури *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe при зворотному зміщенні при різних температурах *T*

2.5. Фотоелектричні властивості гетероструктури *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe

Спектральна залежність квантової ефективності опроміненої зі сторони плівки SnS_2 гетероструктури *n*-SnS_2/*p*-InSe знаходиться в інтервалі енергій фотонів 1.2 – 3.2 eV з максимумом при 1.7 eV (рис.2.10). Довгохвильовий край фоточутливості при $h\nu$ = 1.2 eV обумовлений краєм фундаментального поглинання в *p*-InSe. Розділення фотогенерованих у *p*-InSe електронів відбувається крізь тунельно-тонкий бар'єр In_2Se_3 (*1* на рис.2.11). Тонкі плівки *n*-SnS_2 є полікристалічними, внаслідок чого край власного поглинання розмитий через часткове поглинання на границях зерен порівняно з монокристалічними матеріалами. При енергіях $h\nu < E_g$ = 2.4 eV) частина випромінювання поглинається на границях зерен. При цьому, світло яке здатне поглинатися у *p*-InSe не проникає у базову область через поглинання у *n*-SnS_2 без утворення неосновних носіїв заряду – дірок, які формують фотострум (*2* на рис.2.11).

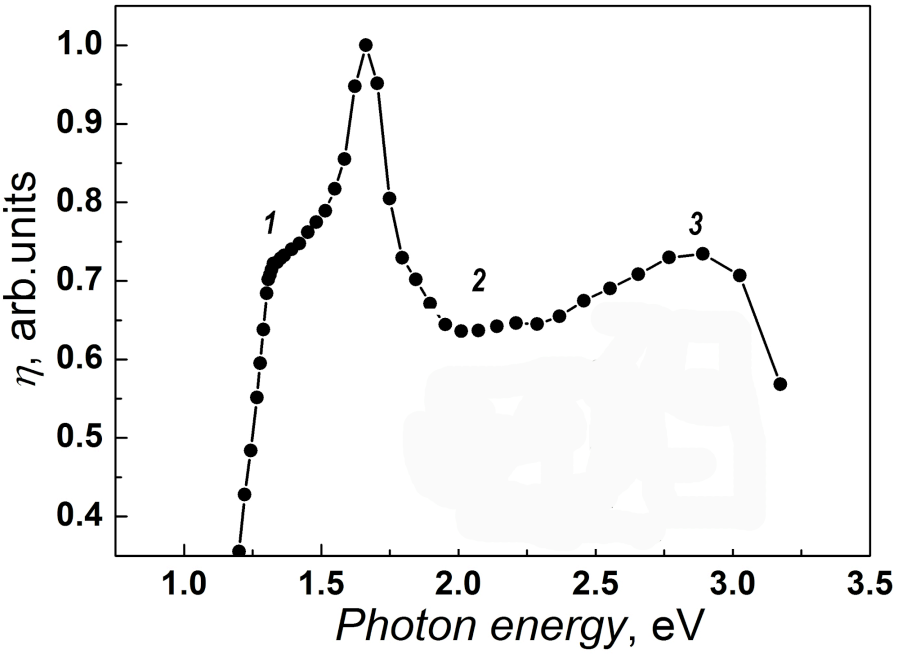


Рис.7. Спектральна залежність відносної квантової ефективності гетеропереходу *n*-SnS_2/In_2Se_3/*p*-InSe

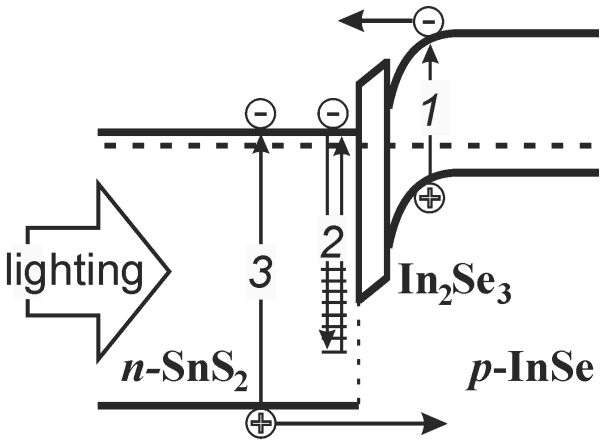


Рис.2.11. Генерація (1, 3) під дією освітлення у гетероструктурі n-SnS_2/In_2Se_3/p-InSe і рекомбінація (2) у плівці SnS_2

На спектральній характеристиці спостерігається зниження фоточутливості (область *2*, рис.2.10). При енергії квантів $h\nu > 2.4$ еВ у плівці n-SnS_2 генеруються вільні неосновні носії заряду, які дифундують до гетеропереходу і формують струм. Фоточутливість при цьому збільшується (область *3*, рис.2.10). Ширина спектру відносної квантової ефективності на напіввисоті $\delta_{1/2}$ дорівнює ~ 1.8.

Висновки

1. Методом спрей-піролізу плівок SnS_2 на поверхні *p*-InSe які були отримані фоточутливі гетероструктури *n*-SnS_2/*p*-InSe. Діодні властивості структур визначаються різницею енергетичних параметрів *n*-SnS_2 і *p*-InSe та енергетичним бар'єром тунельно-тонкого шару In_2Se_3 із незалежною від температури висотою $q\varphi_B \approx 0.5$ eV.
2. При прямих зміщеннях $V < 0.6$ V ($T \approx 290$ K) основним механізмом проходження струму є тунелювання електронів з дна зони провідності *n*-SnS_2 крізь бар'єр на стани у забороненій області *p*-InSe з наступною рекомбінацією з дірками валентної зони. Швидкість наростання з тунельного струму від напруги при підвишені температури збільшується через зростання концентрації електронів у зоні провідності *n*-SnS_2. При прямих напругах $V > 0.6$ V ($T \approx 290$ K) спад зовнішньої напруги зосереджується на високоомній базовій області *p*-InSe і реалізується механізм space charge limit. При підвищенні температури напруга прояву space charge limit збільшується до $V = 1.6$ V ($T \approx 330$ K).
3. Зворотний струм у діапазоні досліджуваних напруг -3 V $< V < 0$ V у гетероструктурі *n*-SnS_2/*p*-InSe формується тунелюванням електронів з дна зони провідності і енергетичних станів забороненої зони $E_{C2} - E_F = 0.3 - 0.4$ eV *p*-InSe у зону провідності *n*-SnS_2 крізь енергетичний бар'єр утворений In_2Se_3.
4. Широкий спектр квантової ефективності гетероструктур *n*-SnS_2/*p*-InSe 1.2 – 3.2 еВ сприяє перспективі їх використання як фотоприймачів за умови зниження нефотоактивного поглинання світла у плівці *n*-SnS_2.

Список літератури

[1] Y. Huang, E. Sutter, J.T. Sadowski, M. Cotlet, O.L.A. Monti, D.A. Racke, M.R. Neupane, D. Wickramaratne, R.K. Lake, B.A. Parkinson, P. Sutter, Tin Disulfide—An Emerging Layered Metal Dichalcogenide Semiconductor: Materials Properties and Device Characteristics, ACS Nano. 8 (2014) 10743–10755.

[2] A. Sánchez-Juárez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, Fabrication of SnS_2/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition, Thin Solid Films. 480–481 (2005) 452–456.

[3] 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.

[4] 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.

[5] 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.

[6] M.R. Fadavieslam, A study of the structural, optical, and electrical properties of SnS_2:Cu optical semiconductor thin films deposited by the spray pyrolysis technique, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 28 (2017) 2392–2400.

[7] T. Řičica, L. Střižík, L. Dostál, M. Bouška, M. Vlček, L. Beneš, T. Wágner, R. Jambor, SnS and SnS_2 thin films deposited using a spin-coating technique from intramolecularly coordinated organotin sulfides: Spin-coating deposition from organotin sulfides, Applied Organometallic Chemistry. 29 (2015) 176–180.

[8] S. Gedi, V.R. Minnam Reddy, B. Pejjai, C. Park, C.-W. Jeon, T.R.R. Kotte, Studies on chemical bath deposited SnS_2 films for Cd-free thin film solar cells, Ceramics International. 43 (2017) 3713–3719.

[9] I. G. Orletskii, P. D. Mar'yanchuk, E. V. Maistruk, M. N. Solovan, V. V. Brus, Low-temperature spray-pyrolysis of FeS_2 films and their electrical and optical properties // Physics of the Solid State – 2016. – V.58, №1. – P. 37 – 41.

[10] I.G. Orletskii, M.N. Solovan, F. Pinna, G. Cicero, P.D. Mar'yanchuk, E.V. Maistruk, E. Tresso, Structural, optical, and electrical properties of Cu_2SnS_3 thin films produced by sol gel method, Physics of the Solid State. 59(4), 2017, 801–807.

[11] A. Segura, J.P. Guesdon, J.M. Besson, A. Chevy, Photovoltaic effect in InSe - Application to Solar Energy Conversion, Rev. Phys. Appl. (Paris). 14 (1979) 253–257.

[12] V.A. Khandozhko, Z.R. Kudrynskyi, Z.D. Kovalyuk, Effect of low-temperature annealing on the quality of InSe layered single crystals and the characteristics of n-InSe/p-InSe heterojunctions, Semiconductors. 48 (2014) 545–550.

[13] A. Segura, J.P. Guesdon, J.M. Besson, A. Chevy, Photoconductivity and photovoltaic effect in indium selenide, Journal of Applied Physics. 54 (1983) 876–888.

[14] I. G. Orletsky, M. I. Ilashchuk, V. V. Brus, P. D. Marianchuk, M. M. Solovan, Z. D. Kovalyuk. Electrical and Photoelectric Properties of the TiN/*p*-InSe Heterojunction // Semiconductors – 2016. – V.50, №3. – P. 334 – 338.

[15] 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.

[16] V.N. Katerynchuk, Z.R. Kudrynskyi, V.V. Khomyak, I.G. Orletsky, V.V. Netyaga, Electrical and photoelectric properties of n-CdO-p-InSe anisotype heterojunctions, Semiconductors. 47 (2013) 943–946.

[17] Tkachuk, I.G., Orletsky, I.G., Kovalyuk, Z.D., Marianchuk, P.D., Electrical properties of photosensitive heterostructures n-FeS_2/p-InSe, Functional Materials, 25,№3, (2018). P.463-470.

ДОДАТОК:

ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

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.

Методологічною основою охорони праці є системний підхід, який забезпечує комплексне вивчення проблеми з урахуванням усіх взаємозв'язків і взаємовпливів. При використанні системного підходу в першу чергу формується мета й виробничі критерії оптимізації. Перед цим необхідно оцінити стан охорони праці в галузі, тому що корисна діяльність людини завжди пов'язана з потенційною небезпекою.

Тому завданням охорони праці є виключення шкідливого й небезпечного впливу факторів виробничого середовища на людину або зведення цього впливу до мінімуму.

У процесі аналізу стану охорони праці визначаються кількісні значення факторів, які характеризують умови праці, що порівнюються з їх нормативними значеннями. Аналіз починається з виявлення потенційно небезпечних і шкідливих факторів для даної галузі, поділу всього виробничого процесу або системи на "підсистеми" з метою визначення їх взаємного впливу.

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.

Під умовами праці розуміють сукупність факторів виробничого середовища, які впливають на здоров'я і працездатність людини в процесі 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.

Шкідливі й небезпечні фактори поділяються на чотири групи:

- фізичні (рухомі машини й механізми, падаючі предмети, коливання температури, підвищення шуму, вібрація, випромінення, електричний струм, гострі краї обладнання, робота на висоті тощо);

- хімічні (хімічні речовини);

- біологічні (бактерії, віруси, гриби); психофізіологічні (фізичні навантаження і нервово-психічні перевантаження).

Аналіз показує, що основними причинами виробничого травматизму в галузі є такі:

- організаційні - відсутність або низька якість проведення інструктажу, порушення вимог охорони праці, відсутність контролю, невчасний ремонт або заміна несправного обладнання, незабезпечення санітарно-гігієнічних вимог тощо;

- технічні - невідповідність вимогам охорони праці або несправність виробничого обладнання, інструмента та засобів захисту;

- психофізіологічні - помилкові дії внаслідок втоми працюючих, монотонність праці, хвороби, необережність. Звідси випливає, що першочерговими напрямами профілактики виробничого травматизму в галузі є:

- аналіз причин травматизму;

- визначення найбільш травмонебезпечних ділянок та робочих місць і встановлення за ними постійного контролю;

- забезпечення високої дисципліни праці, шляхом призначення відповідних працівників відповідальними за стан охорони праці на всіх рівнях управління галуззю;

- впровадження автоматизованої системи управління охороною праці в галузі;

- підвищення рівнів навчання, атестації, інструктажів згідно з розробленим положенням про навчання працівників охорони праці в галузі;

- виконання комплексних заходів усіх структурних підрозділів щодо досягнення встановлених норм безпеки, гігієни праці та виробничого середовища, підвищення рівня охорони праці, запобігання випадкам виробничого травматизму, професійних захворювань і аварій.

Для зменшення втомленості і створення комфортних умов праці необхідно організовувати:

- раціональний режим праці і відпочинку (тривалість робочого дня, вихідні дні, обідні перерви, технічна перерва, відпустка);

- кабінети професійної діагностики, де здійснюється перевірка працівників на відповідність їх фізіологічних, психологічних і антропометричних показників характеру робіт;

- періодичні медогляди;

- естетику виробництва; робочі місця, обладнання, інструменти;

- нормальний психологічний клімат. Недотримання вищезазначених вимог або порушення їх призводять до травматизму.

Захист від ураження електричним струмом

Аналіз травматизму свідчить, що більше половини елекгротравм 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.

Блокування є надійним і ефективним засобом захисту від дотику й застосовується при роботі з підвищеною небезпекою: електроустановки радіопідприємств, радіолінійних станцій, телецентрів, підприємств проводового зв'язку, радіо- і телевізійних передавачах. Системи блокування мають бути побудовані за принципом самоконтролю, тобто в нормальному стані схема повинна перебувати під струмом. Про порушення в схемі свідчать датчики, які працюють на розрив мережі, тобто установка автоматично вимикається.

Радіотехнічні пристрої з напругою вищою за 350 В, які не мають дистанційного управління, можуть мати одне електричне блокування з блок-контактами, що безпосередньо розривають мережу первинної обмотки анодного трансформатора. На радіопередавальних станціях живлення блокування здійснюється від загальних шин передавача через окремий ізолюючий трансформатор, до якого заборонено під'єднувати інших споживачів, переважно напругою 110 В. За принципом дії блокування поділяються на електричне, механічне, комбіноване.

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.