

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Silikātu materiālu institūts

Līga Grase

Doktora studiju programmas “Materiālzinātne” doktorante

FĀŽU PĀREJAS Sn_xS_y PLĀNAJĀS KĀRTIŅĀS UN TO ĪPAŠĪBAS

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:
profesors *Dr. habil. sc. ing.*
GUNDARS MEŽINSKIS
profesors *Dr. habil. phys.*
ARTŪRS MEDVIDS

RTU Izdevniecība
Rīga 2017

Grase L. Fāžu pārejas Sn_xS_y plānajās
kārtiņās un to īpašības. Promocijas darba
kopsavilkums. – Rīga: –
RTU Izdevniecība, 2017. – 29 lpp.

Iespiests saskaņā ar RTU Promocijas
padomes “P-18” 2017. gada
29. septembra lēmumu, protokols Nr. 9.

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2017. gada 15. decembrī plkst. 15.00 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesore *Dr. habil. phys.* Baiba Bērziņa
Latvijas Universitāte, Latvija

Profesors *Dr. phys.* Edmunds Tamanis
Daugavpils Universitāte, Latvija

Profesors *Dr. habil. phys.* Steponas Ašmontas
Viļņas Fizikālo zinātņu un tehnoloģiju centrs, Lietuva

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Līga Grase (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 46 attēli, trīs tabulas, viens pielikums, kopā 84 lappuses. Literatūras sarakstā ir 110 nosaukumi.

PATEICĪBA

Izsaku vissirsnīgāko pateicību promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem profesoram *Dr. habil. sc. ing.* Gundaram Mežinskim par nodrošinājumu ar mūsdienīgām zinātniskajām iekārtām un iespēju strādāt ar tām, sniegtajiem padomiem promocijas darba izstrādē, iespēju piedalīties *SEM-FIB-ASM* apmācību skolā (Stambula, Turcija) un *CERN* mācību braucienā (Ženēva, Šveice) un profesoram *Dr. habil. phys.* Artūram Medvidam par vērtīgajām diskusijām, jauniegūtajām zināšanām lāzera apstrādes jomā, kā arī par iespēju piedalīties un sagatavošanu starptautiskajai konferencei *Inter-Academia 2015* (Hamamatsu, Japāna), kā rezultātā tika iegūts apbalvojums “Labākās prezentācijas balva jaunaļiem pētniekiem”.

Liels paldies kolēģiem no Sumi Valsts universitātes (Ukraina), *Dr. Volodymyr Kosyak* un *Andrii Voznyi* par nodrošināšanu ar pētāmajiem paraugiem – SnS_2 plānajām kārtiņām un līdzdalību pētījumu veikšanā un rezultātu interpretācijā un daudzajām vērtīgajām diskusijām.

Izsaku pateicību Viļņas Fizikālo zinātņu un tehnoloģiju centra profesoram *Dr. Algirdam Selskim* par sadarbību un iespēju veikt nozīmīgus pētījumus ar *FIB-FESEM* iekārtu, kā arī par iespēju apmainīties ar zināšanām un pieredzi, strādājot ar augstas izšķirtspējas elektronu mikroskopiem.

Vēlos izteikt pateicību arī Tehniskās fizikas institūta un Silikātu materiālu institūta darbiniekiem, jo īpaši esmu ļoti pateicīga *Dr. phys.* Pāvelam Onufrijevam par apmācību darbam ar impulsa *Nd:YAG* lāzeru un vērtīgajām diskusijām par lāzera mijiedarbību ar dažādiem materiāliem un Mārim Rundānam par vērtīgām diskusijām saistītām ar Sn_xS_y pētāmā materiāla struktūru. Paldies arī Janai Vecstaudžai par RDA mērtījumiem.

Visbeidzot vēlos izteikt pateicību manai ģimenei par iedrošinājumu un atbalstu.

SATURS

IZMANTOTIE SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI	6
DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS	7
LITERATŪRAS APSKATS	9
EKSPERIMENTU METODOLOĢIJA	12
1. SnS ₂ plāno kārtiņu iegūšana	12
2. SnS ₂ plāno kārtiņu atdedzināšana vakuuma krāsnī	12
3. SnS ₂ plāno kārtiņu apstarošana ar otrās harmonikas <i>Nd:YAG</i> lāzeru	12
4. Plāno kārtiņu SnS ₂ pirms un pēc apstrādes īpašību pētījumi	12
5. Voltampēru raksturlīkņu mērījumi	13
REZULTĀTI	14
1. Iegūto SnS ₂ plāno kārtiņu īpašību raksturošana	14
2. Termiski inducēta SnS ₂ – SnS fāžu pāreja pēc atdedzināšanas vakuuma krāsnī	15
3. Fāžu pārejas SnS ₂ plānajās kārtiņās pēc apstarošanas ar lāzera starojumu	18
Fāžu pārejas veidošanās mehānisms Sn _x S _y plānajās kārtiņās	23
Voltampēru raksturlīknes	23
4. Metāliskās kārtiņas Sn veidošanās uz SnS ₂ -SnS virsmas	24
VISPĀRĪGIE SECINĀJUMI	25
DARBA APROBĀCIJA	26
LITERATŪRAS SARAKSTS	27

IZMANTOTIE SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI

- CSS – tuvā attāluma sublimācija (*close spaced sublimation*)
 T_s – substrāta temperatūra
 T_e – iztvaicētāja temperatūra (*evaporator*)
 T_w – sienīņu temperatūra (*walls*)
ITO – indija-alvas oksīds (*indium-doped tin oxide*)
FESEM – lauka emisijas skenējošais elektronu mikroskops (*field emission scanning electron microscope*)
FIB – fokusēts jonu stars (*focused ion beam*)
ASM – atomspēka mikroskops
RDA – rentgenstaru difrakcijas analīze
EDS – izkliedēto rentgenstaru enerģijas spektroskopija
RS – Ramana spektroskopija
IS – infrasarkanais starojums
OM – optiskais mikroskops
RMS – vidējā kvadrātiskā vērtība (*root mean square*)
FWHM – difrakcijas maksimuma pilns platums pie pusintensitātes (*full width at half maximum*)
 λ – viļņa garums, nm
 α – absorbcijas koeficients, cm^{-1}
 R – pīķu intensitāšu attiecība
 δ – Sn/S attiecība
Nd:YAG – ar neodīmu leģēts itrija alumīnija granāts (*neodmium doped yttrium aluminium garnet*)
 τ – impulsa ilgums, ns
COD – kristalogrāfijas atvērtā datubāze (*crystallography open database*)
SILAR – secīga jonu slāņa adsorbcija un reakcija (*successive ionic layer adsorption and reaction*)
 I – intensitāte, MW/cm^2
 V_{Sn} – alvas vakances
 V_{S} – sēra vakances
 Sn_i – alvas starpmezglu atoms
 S_i – sēra starpmezglu atoms
CIGS – $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$
CZTS – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
 F – pielietotais spēks uz piemaisījuma atomiem temperatūras gradienta ietekmē
 Q^* – atoma vai vakances pārnese siltums
 x – koordināta virzienā no pusvadītāja virsmas uz tā tilpumu
 N – piemaisījuma atomu koncentrācija
 E_a – aktivācijas enerģija

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Sn_xS_y binārajiem savienojumiem ir augsts potenciāls, lai tos varētu izmantot optoelektronikā. Savienojumam SnS_2 piemīt n-tipa vadītspēja, un tas ir daudzsoļošs fotodetektoru un “loga” slāņu saules elementu (ar iespēju aizvietot CdS) materiāls, pateicoties tā augstajam lādiņnesēju kustīgumam un plašajam aizliegtās zonas platumam 2,24 eV [1]. Turklāt SnS ir p-tipa vadītspējas pusvadītājs, un tam piemīt unikālas īpašības, kas nodrošina tā iespējamo lietojumu saules elementos kā absorbējošajam slānim, tādējādi aizstājot tradicionālos CdTe un CIGS savienojumus. Šīs īpašības ietver optimālu, saules starojuma spektra maksimumam atbilstošu aizliegtās zonas platumu 1,1 eV [2], [3] un augstu gaismas absorbcijas koeficientu [4]. Turklāt saules elementu, kuru pamatā ir SnS materiāls, teorētiskā efektivitāte sasniedz 24 % [5], [6]. Citas svarīgas Sn_xS_y savienojumu priekšrocības ir to zemās izmaksas, plaša pieejamība zemes garozā un netoksicitāte. Neraugoties uz šiem faktiem, SnS saules elementu maksimālā sasniegtā efektivitāte ir tikai 4,4 % [7]. Arī Masačūsetsas Tehnoloģiju universitātē tika sasniegts ievērojams progress saules elementu efektivitātē, kuru pamatā ir SnS materiāls [8]. Zemais efektivitātes rādītājs ir izskaidrojams ar Sn_xS_y struktūras neviendabīgumu, jo veidojas sekundārās fāzes un pastāv dažādu tipu defekti.

Bināro Sn_xS_y savienojumu divdimensionālā struktūra paver ceļu to lietojumam arī nanoelektronikā. Pēdējā laikā SnS_2 tiek aktīvi pētīts kā pamatslānis ātrdarbības fotodetektoriem analogiski kā WS_2 un MoS_2 .

Lāzera tehnoloģija varētu sniegt jaunu impulsu augstas veiktspējas ierīču attīstībai, kuru pamatā ir Sn_xS_y savienojumi. Tā dod iespēju paveikt specifiskus uzdevumus, kas attiecināmi uz jaunu struktūru veidošanu no binārajiem savienojumiem, kas nevar tikt paveikti ar tradicionāliem paņēmieniem, tādiem kā termiskā atdedzināšana krāsnī vai augšanas apstākļu optimizācija. Lāzera tehnoloģija ir spēcīgs rīks, kas ļauj uzlabot kristāla kvalitāti stipri nesakārtotām polikristāliskām kārtiņām, kā arī ierosināt fāžu pāreju pusvadītāju savienojumos [9]. Sn_xS_y savienojumu sekundāro fāžu veidošanās kontrole ir ļoti svarīgs uzdevums, jo SnS_2 var tikt viegli pārveidots par SnS un pretēji, mainot gaistošā S koncentrāciju. Sn_xS_y fāžu klātbūtne, kurām piemīt dažādas optiskās un elektriskās īpašības, paver jaunus iespējas heteropāreju veidošanā plāno kārtiņu ierīcēs, kuru pamatā ir viena un tā paša savienojuma komponenti.

Pētāmās lāzera inducētās fāžu pārejas ir jauns pētniecības virziens, un tās var izmantot energoefektīvākai un lētākai mikro/nano struktūru veidošanai mikroelektronikā un optoelektronikā, jo mūsdienās realizējamās metodes, tādas kā molekulāro staru epitaksija, ķīmiskā nogulsnešana no tvaiku fāzes u. c., ir dārgas – tās tiek realizētas, izmantojot sarežģītu aparātūru un tehnoloģiju. Bez tam, šo fāžu pāreju termiskajam mehānismam, izmantojot, piemēram, nanosekunžu lāzeru, ir būtiska priekšrocība, salīdzinot ar femtosekunžu lāzera inducētajām fāžu pārejām, jo netiek radīts liels spiediens, tādēļ metode nav struktūru sagraužoša.

Promocijas darbam izvirzītais mērķis

Promocijas darba mērķis ir izstrādāt jaunu paņēmieni, lai ar otrās harmonikas *Nd:YAG* lāzera starojumu ierosinātu fāžu pāreju SnS_2 plānajās kārtiņās no SnS_2 uz SnS un no SnS uz Sn , tādējādi, izmantojot vienu tehnoloģisko paņēmieni, iegūtu heteropāreju ar elektrisku kontaktu.

Darba uzdevumi

1. Veikt struktūras pētījumus Sn_xS_y plānajām kārtiņām, kas iegūtas ar CSS metodi, pirms un pēc to apstrādes ar lāzera starojumu.
2. Lai konstatētu optimālos apstākļus SnS_2 uz SnS fāžu pārejas realizēšanai, veikt Sn_xS_y morfoloģijas un ķīmisko analīzes pētījumus plānajām kārtiņām, kas atdedzinātas vakuuma krāsnī ar dažādu atdedzināšanas temperatūru un ilgumu.
3. Veikt SnS_2 plāno kārtiņu apstarošanu ar *Nd:YAG* lāzera starojumu ar mērķi lokāli ierosināt fāžu pāreju no SnS_2 uz SnS plānās kārtiņas virsējā slānī, izveidojot SnS_2/SnS heterostruktūru.
4. Veikt SnS_2 plāno kārtiņu apstarošanu ar otrās harmonikas *Nd:YAG* lāzera starojumu ar mērķi ierosināt fāžu pāreju no SnS uz Sn plānās kārtiņas virsējā slānī, izveidojot Sn metālisko kārtiņu uz jau iepriekš izveidotās SnS_2/SnS heterostruktūras.

Aizstāvamās tēzes

1. Fāžu pāreja no heksagonālā SnS_2 uz ortorombisko SnS tiek ierosināta ar otrās harmonikas *Nd:YAG* lāzera starojumu ar intensitāti no $7,0 \text{ MW/cm}^2$ līdz $11,0 \text{ MW/cm}^2$. Savukārt metāliskās Sn fāzes veidošanos uz SnS virsmas ierosina lāzera starojuma intensitāte no $12,0 \text{ MW/cm}^2$ līdz $15,0 \text{ MW/cm}^2$. Pārsniedzot intensitātes sliekšni $I_{sl} = 15,0 \text{ MW/cm}^2$, notiek SnS_2 materiāla ablācija.
2. $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$ un $\text{SnS} \rightarrow \text{Sn}$ fāžu pārejas ir saistītas ar S atomu dreifu uz parauga virsmu temperatūras gradienta klātbūtnē un tam sekojošu S iztvaikošanu.

Pētījuma novitāte

Pirmo reizi tiek parādīts, kā ar vienu tehnoloģisko paņēmieni, izmantojot otrās harmonikas *Nd:YAG* lāzera starojumu, ir iespējams izveidot SnS_2/SnS heterostruktūru un elektrisku Sn kontaktu uz SnS virsmas.

Praktiskā nozīmība

Izmantojot inovatīvo pieeju polikristālisku Sn_xS_y plāno kārtiņu struktūras modificēšanai, tiek parādīta iespēja veidot un uzlabot ierīces lietojumam optoelektronikā, piemēram, saules elementus. Darbā tiek izmantoti materiāli un tehnoloģijas ar zemām izmaksām, kuru pamatā ir netoksiski, zemes garozā plaši pieejami materiāli. Piedāvātās pieejas sekmīga īstenošana, izmantojot vienkāršu tehnoloģiju, kuras pamatā ir apstarošana ar otrās harmonikas *Nd:YAG* lāzera starojumu, ļaus aizstāt pašlaik izmantotos sarežģītos daudzslāņu nogulsnešanas tehnoloģiskos procesus p-n heterostruktūras iegūšanai. Savukārt kristāliskuma kvalitātes uzlabošana lāzera starojuma ietekmē palīdzētu pilnīgāk izmantot Sn_xS_y savienojumiem piemērotas priekšrocības, tādas kā augsts lādiņnesēju kustīgums un divdimensionalitāte.

LITERATŪRAS APSKATS

Eksperimentālajā praksē bieži saskaras ar visdažādākā rakstura sistēmām, tādēļ, lai tās raksturotu, izmanto fāzes un komponentes jēdzienus. Fāze ir ķīmiskā un termodinamiskā ziņā viendabīga sistēmas daļa, kurai piemīt robežvirsmā, kas to atdala no pārējām sistēmas daļām un sastāv no vienkāršām daļām, ko sauc par komponentēm [10]. Gadījumā, ja vielas sastāvs atbilst vienai un tai pašai ķīmiskajai formulai, taču tai piemīt citi termodinamiskie raksturlielumi, tā jau ir cita fāze. Tas pats attiecas arī uz šo pašu vielu, kas atrodas kausējuma veidā. Atkarībā no fāžu skaita izšķir vienfāzes jeb homogēnas sistēmas un daudzfāžu jeb heterogēnas struktūras.

Par fāžu pārejām sauc pārvērtības sistēmas fāžu struktūrā, un tās realizējas divos gadījumos: 1) ja sistēmā vienlaikus patvaļīgi mainās vairāk parametru nekā to pieļauj sistēmas termodinamisko brīvības pakāpju skaits; 2) ja kāds sistēmas parametrs izmainās tik plašā intervālā, ka attiecīgā fāze kļūst nestabila un tādēļ pāriet citā fāzē [11]. Svarīgākie fāžu pāreju piemēri ir agregātstāvokļa maiņa, kas norit kā pāreja no vienas enerģētiski neizdevīgas fāzes citā – enerģētiski izdevīgākā fāzē; dažādās kristāliskās modifikācijās, kas raksturojas ar vielas pāreju no vienas alotropiskās modifikācijas citā; vielas elektrisko un magnētisko īpašību izmaiņa fāžu pāreju rezultātā – feromagnētiskā, segnetoelektriskā, segnetomagnētiskā, antiferomagnētiskā un antisegetomagnētiskā fāžu pāreja; kā arī tādas parādības kā supravadītspēja un supraplūstamība, kas novērojamas tikai zemā temperatūrā, kas tuva absolūtās nulles temperatūrai [11].

Fāžu pārejas iedalās divās plašās kategorijās: pirmā un otrā veida fāžu pārejas.

Pirmā veida fāžu pārejā temperatūras, spiediena vai cita parametra izmaiņu ietekmē lēcienvēidīgi izmainās vissvarīgākie primārie parametri: blīvums, uzkrātās iekšējās enerģijas daudzums, komponentu koncentrācija utt. Visbiežākie pirmā veida fāžu pārejas piemēri ir kušana un kristalizācija, iztvaikošana un kondensācija, sublimācija un desublimācija [12].

Pie otrā veida fāžu pārejām blīvums un iekšējā enerģija nemainās, tādēļ ar neapbruņotu aci šādu fāžu pāreju var nepamanīt. Lēcienvēida izmaiņas notiek pēc temperatūras un spiediena atvasinājumiem: siltumietilpība, termiskās izplešanās koeficients, dažādas jutības utt. Otrā veida fāžu pārejas notiek tādos gadījumos, kad mainās vielas struktūras simetrija (simetrija var pilnīgi izzust vai samazināties). Simetrijas izmaiņas rezultātā radusies otrā veida fāžu pāreja tiek aprakstīta ar Landau teoriju [13].

Apskatot alvas-halkogenīdus no fāžu diagrammas viedokļa, var redzēt, ka Sn-S sistēmā veidojas trīs starpfāzes – SnS, Sn₂S₃ un SnS₂ [14]. Jāatzīmē, ka SnS un SnS₂ kušana notiek kongurenti, savukārt Sn₂S₃ kušana notiek peritaktiski, veidojot šķidro fāzi un SnS₂.

No termodinamikas viedokļa apgabals, kas ir labvēlīgs SnS₂ plāno kārtiņu audzēšanai un stabilizēšanai, ir diezgan plašs [15]. Labvēlīgi augšanas apstākļi SnS plāno kārtiņu audzēšanai ir daudz ierobežotāki nekā SnS₂ gadījumā, tādēļ, lai paplašinātu stabilitātes apgabalu, S/Sn attiecībai jābūt vienādai vai arī nedaudz virs stehiometriskā SnS sastāva. Palielinoties sēra koncentrācijai, sašaurinās stabilitātes apgabals, un pieaug risks veidoties SnS₂ un Sn₂S₃ fāzēm.

SnS₂ piemīt CdI₂-līdzīga kristāla struktūra, kas sastāv no blīvi sakārtotiem alvas atomu slāņiem, kas novietoti starp diviem sēra slāņiem. Šis savienojums var eksistēt vairāku politipu veidā [16], [17]. Atkarībā no materiāla iegūšanas metodes un tā politipa [4], [18]–[21] aizliegtās zonas platums SnS₂ mainās robežās 2,12–2,14 eV.

SnS₂ un SnS piemīt kontrastējošas defektu īpašības [22], kas lielākoties ir attiecināmas uz alvas vakancēm un alvas starpmezglu atomiem, kā rezultātā nelegētam SnS piemīt p-tipa uzvedība, savukārt SnS₂ uzrāda n-tipa uzvedību. Pie tam defektu iezīmes Sn₂S₃ uzrāda n-tipa uzvedību un var tikt aprakstītas kā SnS un SnS₂ kombinācija. Pāreju uz p-tipu var sasniegt, legējot ar lielu monovalentu katjonu, proti, kāliju. Ambipolāra legēšana savienojumā ar tā komponentu plašo pieejamību zemes garozā paver lielu potenciālu Sn_xS_y materiāla lietojumam elektronikā, ieskaitot saules elementus.

Alvas sulfīdu savienojumu īpašības apkopotas 1.1. tabulā.

1.1. tabula

Sn_xS_y savienojumu īpašības

Savienojums	Krāsa	Koncentrācija		Vadāmības tips	Kristāla režģa struktūra	Aizliegtās zonas platums istabas temperatūrā, eV
		S, %	Sn, %			
SnS	Tumši pelēks	50,46	49,54	p	ortorombisks	~ 1,4
SnS ₂	Dzeltens	68,42	31,58	n	heksagonāls	~ 2,1
Sn ₂ S ₃	Melns	60,12	39,88	n	ortorombisks	~ 1,1

SnS₂ plānās kārtiņas var tikt iegūtas, izmantojot šādas metodes: SILAR [23], izsmidzināšanas pirolīze [24]–[27], termiskā iztvaicēšana vakuumā (*thermal vacuum evaporation*) [21], [28], plazmas uzlabotā ķīmisko tvaiku nogulsnešana (*plasma-enhanced chemical vapour deposition – PECVD*) [29] un iemērkšanas-izvilšanas pārklāšanas metodi (*dip-coating*) [30]. Katrai SnS₂ plāno kārtiņu iegūšanas metodei ir savas priekšrocības un trūkumi. Piemēram, izsmidzināšanas pirolīzes metode ļauj iegūt pusvadītāju plānās kārtiņas ar zemām izmaksām, taču plānajām kārtiņām, kas iegūtas ar šo metodi, piemīt zema kristāla kvalitāte, ko var uzlabot, atdedzinot iegūto materiālu toksiskā H₂S gāzē [30], [31]. Tuvā attāluma sublimācijas metode (*CSS*) tiek plaši lietota, lai iegūtu augstas kvalitātes bināro pusvadītāju plānās kārtiņas [32]–[34], taču SnS₂ plāno kārtiņu nogulsnešanai tā izmantota tikai vienā pētījumā [35].

Fāžu pāreju veidošanas princips Sn_xS_y savienojumos var tikt skaidrots ar to, ka sēra saites enerģija ir mazāka nekā alvas saites enerģija, tādēļ sēra atomu iztvaikošanas rezultātā notiek fāžu pāreja no heksagonālā SnS₂ uz ortorombisko SnS.

Literatūras dati liecina, ka izmantotas dažādas pieejas, lai termiskās apstrādes procesā iegūtu fāžu pāreju no SnS₂ uz SnS [36], taču šajā gadījumā nav iespējams izveidot heteropāreju starp SnS₂ un SnS fāzēm.

Apstarošana ar lāzera starojumu ir reti izmantota Sn_xS_y savienojumu apstrādē [37], taču to varētu uzskatīt par efektīvu metodi Sn_xS_y fāžu pāreju kontrolēšanai. Apstarošana ar impulsa lāzera starojumu ir ātrs un efektīvs veids, kā modificēt Sn_xS_y plāno kārtiņu dažādas īpašības, ietverot to struktūru un morfoloģiju, kas dod iespēju iegūt materiālus ar tehnoloģiskām priekšrocībām, lai tos izmantotu saules elementos un citā optoelektronikā.

Alvas sulfīdi SnS, Sn₂S₃ un SnS₂ ir pētīti plašam lietojuma klāstam, piemēram, saules elementiem, optoelektronikai, termoelektrikai, divdimensionālām elektronikas ierīcēm, Li jonu bateriju elektrodiem un fotokatalīzei [22].

Visplašāk pētītās plānās kārtiņas saules elementiem ir balstītas uz tādiem absorbcijas slāņa materiāliem, kā CuIn(Ga)Se_2 , (CIGS) un CdTe . CIGS un CdTe saules elementi uzrāda augstu efektivitāti (19,2 % un 16,5 %), tomēr nopietns trūkums šādu saules elementu masveida produkcijai, kuras pamatā ir šie materiāli, ir problēmas, kas saistītas ar kadmija toksiskumu un indija ierobežoto pieejamību [4]. Taču kā alternatīva absorbcijas slānim zemu izmaksu plāno kārtiņu saules elementu tehnoloģijai ar konkurētspējīgām īpašībām, tādām kā netoksiskums, pārpilnība zemes garozā, augsts absorbcijas koeficients ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) un tieša aizliegtā zona, kas atrodas starp 1,3 eV un 1,5 eV, ir pusvadītājs SnS .

Lāzera ierīce nodrošina lielu enerģijas daudzumu ierobežotā telpā. Lāzera mijiedarbība ir atkarīga no daudziem faktoriem, tādiem kā viļņa garums, impulsa ilgums, intensitāte un doza. Pirms tika ieviests lāzers, lokalizēta materiālu virsmas un tīluma modificēšana bija liels izaicinājums. Mūsdienās lāzerus izmanto plašam lietojumu klāstam, sākot no materiālu apstrādes līdz pat medicīnai. Apstarošana ar lāzerstarojumu ierosina lokālas izmaiņas materiāla ķīmiskajā sastāvā, kristāliskajā struktūrā, kā arī tā morfoloģijā.

Ievērojamu pētnieku interesi ir piesaistījušas lāzera inducētas fāžu pārejas [38]–[44]. Zināmi plazmas un termiskie lāzera inducēto fāžu pāreju mehānismi. Pirmais no tiem ir spēkā ultraīsiem lāzera impulsiem femtosekunžu apgabalā, otrs – pikosekunžu un garākiem impulsiem. Pirmajā gadījumā [42]–[44] impulsa laikā tiek ierosināta tikai elektronu sistēma, un atomu kustība notiek lāzera stara radītā lielā spiediena dēļ. Otrajā gadījumā režģis tiek sasildīts, un atomu kustība šajā gadījumā var notikt kušanas dēļ [41], [45] vai arī cietā fāzē bez kušanas [46], [47].

Termogrādienta lauka efektam ir galvenā loma piemaisījuma atomu un pašdefektu pārdalīšanā [48], kā rezultātā starpmezglu atomi dreifē pretim temperatūras gradientam, bet vakances – pretējā virzienā. Piemaisījuma atomu dreifs ir atkarīgs arī no pamatvielas un piemaisījuma atomu izmēriem.

EKSPERIMENTU METODOLOĢIJA

1. SnS₂ plāno kārtiņu iegūšana

SnS₂ plānās kārtiņas tika iegūtas vakuuma kamerā *VUP-5M*, izmantojot tuvā attāluma sublimācijas metodi (*CSS*). SnS₂ polikrītāliskas plānās kārtiņas tika uznestas uz stikla substrāta ar elektrovadošu *ITO* pārklājumu (biezums 300 nm). Iztaicēšanai tika izmantots stehiometrisks SnS₂ pulveris. Iztaicētāja un stikla pamatnes temperatūras attiecīgi bija 675 un 200–450 °C. Temperatūru atšķirība nodrošināja to, ka SnS₂ tvaiki sublimējās uz stikla pamatnes. Uzņemšanas laiks bija četras minūtes, kuru laikā kamerā tika uzturēts 5×10^{-3} Pa spiediens. Attālums starp iztaicētāju un substrātu – 1 cm.

CSS metodei ir salīdzinoši zemas izmaksas, un tā ļauj iegūt augstas kvalitātes pusvadītāju plānās kārtiņas pie augšanas apstākļiem, kas ir tuvi termodinamiskajam līdzsvaram.

2. SnS₂ plāno kārtiņu atdedzināšana vakuuma krāsnī

Iegūtie SnS₂ paraugi tika atdedzināti vakuuma krāsnī (10^{-4} Pa) dažādā temperatūrā (300 °C, 400 °C, 500) °C un ar dažādiem izturēšanas laikiem (30, 60, 90) minūtes, kā arī pie 600 °C temperatūras ar izturēšanas laiku 30 minūtes.

3. SnS₂ plāno kārtiņu apstarošana ar otrās harmonikas *Nd:YAG* lāzeru

SnS₂ plāno kārtiņu apstarošanai tika izmantots spēcīgas jaudas otrās harmonikas impulsa *Nd:YAG* lāzera (*Ekspla NL301G*) starojums ($\lambda = 532$ nm, $\tau = 4$ ns) skenējošā režīmā ar dažādu nanosekunžu impulsu skaitu un intensitāti, kas nepārsniedz pētāmā materiāla ablācijas intensitātes sliekšni. Paraugi tika apstaroti ar dažādu lāzera starojuma intensitāti – no 7 MW/cm² līdz 15 MW/cm². Rūpīga izpēte tika veikta paraugiem, kas tika apstaroti ar $I_1 = 8,5$ MW/cm² un $I_2 = 11,5$ MW/cm² lāzera starojuma intensitātēm. Apstarojamie paraugi tika novietoti uz divkoordinātu manipulatora, kas tika vadīts ar speciālas datorprogrammatūras palīdzību, tādējādi kontrolējot paraugu pārvietošanās ātrumu un soli. Fokusētais lāzera stars (apstarotā laukuma diametrs un intensitāte attiecīgi ir $1,5 \times 10^{-3}$ m un $1,3 \times 10^{-3}$ m; I_1 un I_2) tika skenēts pāri parauga virsmai ar konstantu ātrumu $1,6 \times 10^{-4}$ m/s un impulsa garumu 4 ns. Skenētais laukums abām intensitātēm I_1 un I_2 bija $0,56 \times 10^{-4}$ m².

4. Plāno kārtiņu SnS₂ pirms un pēc apstrādes īpašību pētījumi

Iegūtie paraugi tika raksturoti pirms un pēc dažādām apstrādes metodēm, izmantojot OM, *FESEM*, *FIB-SEM*, *EDS*, ASM, RS, RDA. Pēc paraugu apstarošanas ar lāzera starojumu tika mērītas voltapmēru raksturlīknes.

Virsmas morfoloģijas un ķīmiskā sastāva analīze tika veikta, izmantojot Šotkija lauka emisijas skenējošo elektronu mikroskopu *FEI Nova NanoSEM650 (FESEM)* (*FEI*, Nīderlande), kas aprīkots ar integrēto *Apollo X* enerģijas dispersijas spektroskopu (*EDS*). Pārklājumu biežums tika noteikts ar *FESEM*, mērot tieši no paraugu šķērsgriezumiem.

Paraugu šķērsgriezumu pētījumiem tika izmantots arī lauka emisijas skenējošais elektronu mikroskops *Helios NanoLab 650 DualBeam (FEI, Nīderlande)*, kas aprīkots ar

gallija jonu avotu (*FIB-SEM*) un platīna nogulsnešanas sistēmu un aprīkots ar *INCA Energy* (*Oxford Instruments*) *EDS*.

Istabas temperatūras Ramana spektroskopijas (RS) spektri tika pētīti, izmantojot *Renishaw InVia 90V727 micro-Ramana* spektrometru atpakaļatstarošanas režīmā ar 1200 mm^{-1} un 1800 mm^{-1} režģi un pusvadītāja infrasarkanu ($\lambda = 785\text{ nm}$) un ar argona zaļo ($\lambda = 514\text{ nm}$) lāzera starojumu, kas tika izmantots kā ierosmes avots.

Mikrostruktūras pētījumiem un virsmas raupjainības noteikšanai tika izmantots *NT&MDT* atomspēka mikroskops (ASM). Tika izmantots punktējošā-kontakta režīms.

Strukturālā analīze tika veikta ar rentgenstaru difraktometriem *DRON-4-07* un *Rigaku Ultima+* ar *CuK α* starojumu un Bragg-Brentano konfigurāciju.

Industriālais optiskais mikroskops *Nikon ECLIPSE LV150* tika izmantots, lai novērtētu paraugu virsmas morfoloģiju.

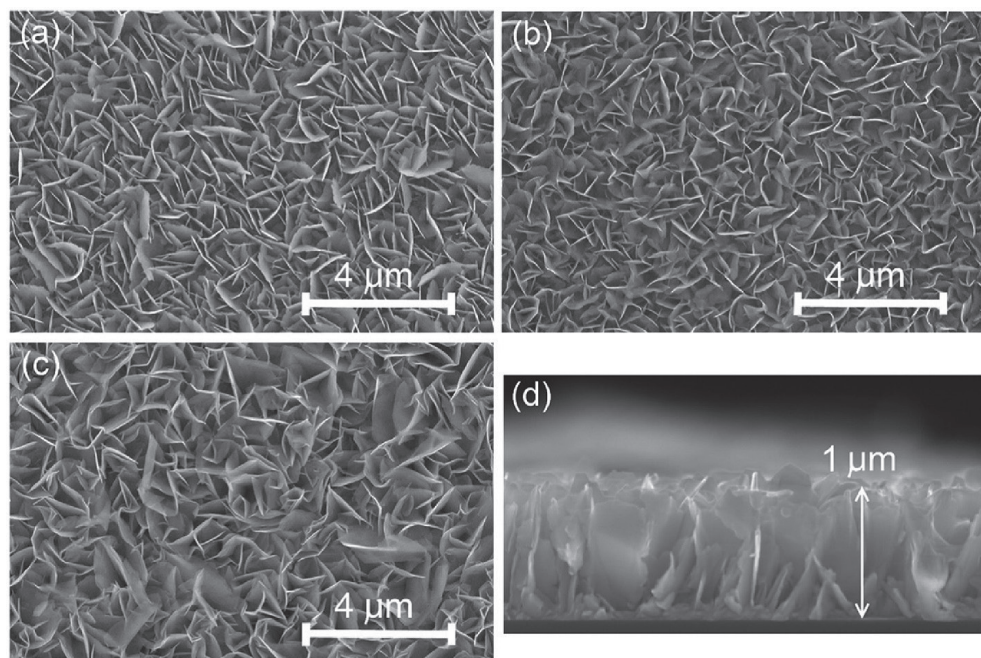
5. Voltampēru raksturlīkņu mērījumi

Tumsas strāvas-spieguma voltampēru raksturlīkņu mērījumi tika veikti *ITO/Sn_xS_y/Al* daudzslāņu struktūrai, izmantojot *Keithley M 6487* piko-ampērometru. Lai izvairītos no Šotkija barjeras izveidošanās un tam sekojošas voltampēru raksturlīkņu mērījumu nepareizas interpretācijas, paraugiem tika izveidoti omiski Al kontakti. Al kontakti tika uznesti, izmantojot termisko vakuuma iztvaicēšanu uz iegūto paraugu virsmas, pirms, kā arī uzreiz pēc apstarošanas ar lāzera starojumu ar dažādu lāzera intensitāti, uzturot substrāta temperatūru $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

REZULTĀTI

1. Iegūto SnS_2 plāno kārtiņu īpašību raksturošana

Vienas fāzes SnS_2 plāno kārtiņu, kas iegūta ar tuvā attāluma sublimācijas metodi, virsmas un šķērsriezuma *FESEM* analīze parāda, ka plānās kārtiņas sastāv no plākšņveida kristālītiem, kuru augstums ir līdzīgs plānās kārtiņas biezumam (skat. 1. att.). No *FESEM* attēliem redzams, ka plānās kārtiņas, kas iegūtas temperatūras intervālā no 300 °C līdz 450 °C, ir polikrītāliskas un sastāv no plākšņveida formas graudiem. Vidējais graudu izmērs mainās robežās 0,7–1,2 μm ir atkarīgs no substrāta temperatūras T_s . Līdzīgas formas kristālīti SnS_2 plānajās kārtiņās tika novēroti arī citos darbos [49]–[51].



1. att. SEM attēli uznestajām SnS_2 plānajām kārtiņām pie dažādām substrāta temperatūrām 300 °C (a), 400 °C (b), 450 °C (c) un raksturīgas šķērsriezums (d).

Substrāta temperatūras ietekme uz ķīmisko sastāvu tika pētīta ar *EDS*. Tika noteikts, ka visām pētītajām plānajām kārtiņām ķīmiskais sastāvs bija tuvs stehiometriskajam sastāvam (35 ± 5 un 65 ± 5 at.% attiecīgi Sn un S).

ASM pētījumu rezultāti parāda, ka plākšņiņu formas graudu biezums samazinās no apakšas uz augšu virzienā, kas perpendikulārs to virsmai (t. i., perpendikulāri to augšanas virzienam).

No RDA difrakstogrammām, kas iegūtas no SnS_2 plānajām kārtiņām, uz substrātiem ar dažādu temperatūru, tika noteikts, ka reģistrētie maksimumi atbilst heksagonālās singonijas SnS_2 fāzei un ortorombiskās singonijas Sn_2S_3 fāzei. Difrakcijas maksimumi kristalogrāfiskajās plāksnēs (001), (100), un (002) heksagonālajai SnS_2 fāzei bija ar augstāku

intensitāti, bet ar Sn_2S_3 saistīto maksimumu intensitāte bija ļoti zema. Tādējādi ir secināms, ka plānās kārtiņas, kas iegūtas temperatūru diapazonā 200–450 °C, satur galvenokārt heksagonālo SnS_2 fāzi un nelielu daudzumu (< 3–5 %) Sn_2S_3 fāzes.

SnS_2 plāno kārtiņu Raman analīze apstiprina SnS_2 klātbūtni, par ko norāda izteikts maksimums pie 314,5 cm^{-1} un vājš maksimums pie 205,6 cm^{-1} . Balstoties uz teorētiskajiem [52] un eksperimentālajiem darbiem [52]–[54], šie SnS_2 maksimumi ir saistīti ar A_{1g} un E_g modām. Maksimumu pusplatums *FWHM*, kas dominē A_{1g} modā, nav lielāks par 12 cm^{-1} , kas norāda uz plānās kārtiņas augsto strukturālo kvalitāti. Tika reģistrētas tikai A_{1g} un E_g modas, tāpēc var secināt, ka iegūtajos pārklājumos SnS_2 struktūrai ir 2H politips [54], [55]. Tādējādi šie dati apstiprina rezultātus, kas iegūti ar RDA metodi, norādot, ka plānajās kārtiņās ir vienas fāzes SnS_2 heksagonāla struktūra.

2. Termiski inducēta SnS_2 – SnS fāžu pāreja pēc atdedzināšanas vakuuma krāsni

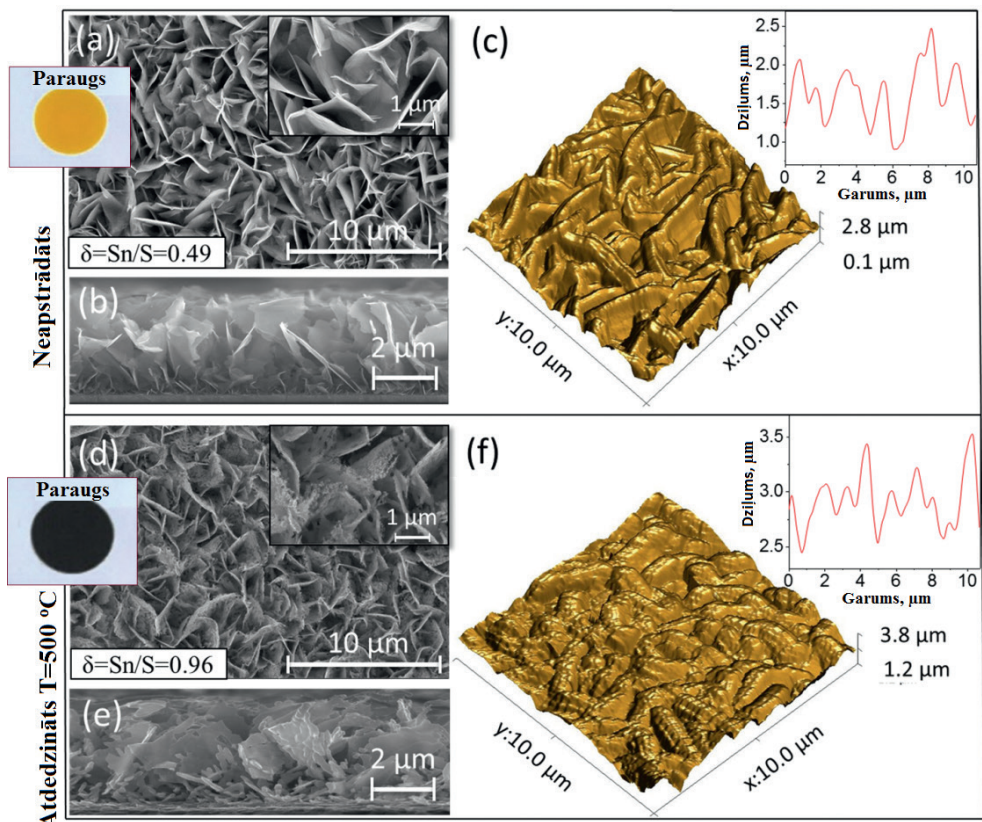
Tika parādīta vienkārša pieeja, kā izveidot vienas fāzes SnS plānās kārtiņas. To panāk, atdedzinot ar tuvā attāluma sublimācijas metodi iegūtās SnS_2 plānās kārtiņas vakuuma krāsni temperatūras intervālā 300–500 °C (izturēšanas laiks no 30 min līdz 90 min).

EDS analīzes mērījumi atklāja, ka Sn/S attiecība (δ) neatdedzinātām SnS_2 plānajām kārtiņām ir 0,49 (2. att. (a), ietvērums). Šī vērtība labi korelē ar references (SnS_2) stehiometrisko sastāvu [14]. Tika atklāts, ka δ vērtība paraugam, kas tika atdedzināts 90 min laikā 400 °C, bija 0,63. Tādējādi, pateicoties sēra atomu iztvaikošanai, uz ko norāda sēra daudzuma samazināšanās, veidojas materiāls ar savienojumiem, kas bagātāki ar alvu (Sn_2S_3 un SnS). Gandrīz stehiometrisks ķīmiskais sastāvs SnS materiālam [14] ar $\delta = 0,96$ tika iegūts paraugiem, kas atdedzināti 30 min, 60 min un 90 min 500 °C (2. att. (d), ietvērums). Šie rezultāti norāda, ka iegūto SnS_2 plāno kārtiņu termiskā pēcapstrāde 500 °C temperatūrā rada termiski inducētas SnS_2 -SnS fāžu pārejas.

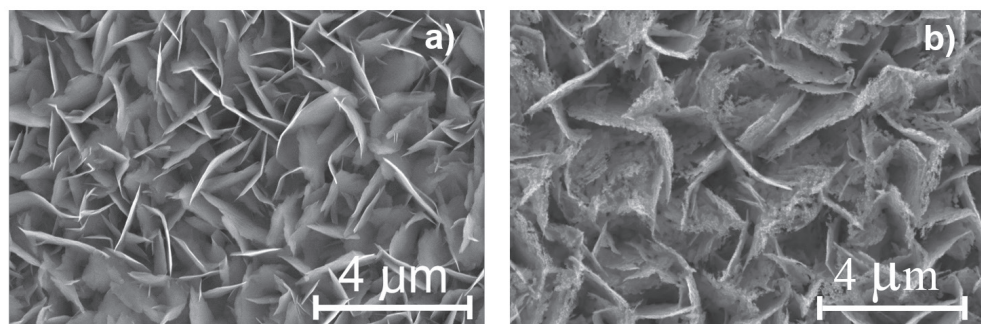
Pētījumu rezultātā tika konstatēts, ka S koncentrācija pakāpeniski samazinās līdz ar atdedzināšanas temperatūras paaugstināšanos. Tika konstatēts, ka 90 min atdedzināšana 500 °C rada fāžu pārejas no heksagonālās SnS_2 uz ortorombisko SnS fāzi. 3. att. parādīti termiski inducētas fāžu pārejas no $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$ virsmas morfoloģijas attēli, no kuriem redzams, ka pēc atdedzināšanas divdimensionālā plākšņainā SnS_2 struktūra ir kļuvusi izteikti poraina un ir notikusi fāžu pāreja uz SnS.

Salīdzinot ar neapstrādāto SnS_2 paraugu difraktogrammām, paraugu atdedzināšana temperatūrās, kas ir zem 400 °C, nerada izmaiņas RDA difraktogrammā. Tajā pašā laikā parauga, kas tika atdedzināts 90 min 400 °C temperatūrā, RDA difraktogramma uzrāda intensīvus difrakcijas maksimumus Millera plakņu kopām (220), (111), (121), (221), kas atbilst rombiskā Sn_2S_3 kristāliskajai fāzei [56] un (211), (160) plakņu kopām, kas atbilst ortorombiskā SnS kristāliskajai fāzei [57].

Parauga, kas tika atdedzināts 30 min 500 °C, RDA pētījumi atklāja nozīmīgas izmaiņas fāžu kompozīcijā pēc atdedzināšanas. Konkrētāk, tika novērotas ar SnS saistītās Millera plakņu kopas. Šajā RDA difraktogrammā tika konstatēts tikai viens (001) plakņu kopas difrakcijas maksimums, kas atbilst SnS_2 fāzei. Tādējādi ir notikusi termiski inducēta fāžu pāreja no heksagonālā SnS_2 uz ortorombisko SnS. Turpmāka atdedzināšanas laika palielināšana līdz 60 minūtēm rada maksimumu (001), kas atbilst SnS_2 , pavājināšanās.



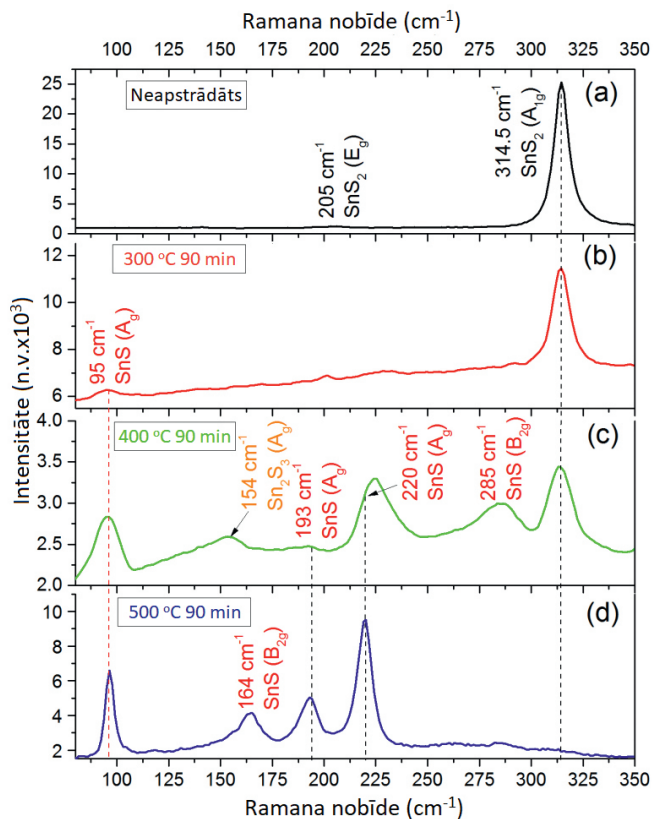
2. att. Virsmu un šķērs griezumu morfoloģija paraugiem: neatdedzinātiem (a) – FESEM virsmas attēls; (b) – šķērs griezumam, (c) – 3D ASM topogrāfija ar profiliem; paraugs, atdedzināts 90 min 500 °C, (d) – FESEM virsmas attēls; (e) – šķērs griezumam, (f) – 3D ASM topogrāfija ar profiliem. Ķīmiskais sastāvs ($\delta = \text{Sn}/\text{S}$) noteikts ar EDS analīzi un attēlots kā ietvērumi.



3. att. SnS_2 virsmas FESEM attēli (a) pirms termiskās apstrādes un (b) pēc atdedzināšanas 500 °C, 90 min.

Visbeidzot, paraugs, kas tika atdedzināts 90 min 500 °C, uzrāda tīru SnS fāzi bez SnS₂ attiecīnāmās (001) Millera plakņu kopas klātbūtnes. Ir vērts arī pieminēt, ka augstas intensitātes uz SnS attiecīnāmu maksimumu un zema fona RDA difraktogramma norāda uz alvas monosulfīda plānās kārtiņas augsto kristālu kvalitāti.

Neapstrādāto un dažādā temperatūrā atdedzināto paraugu Ramana spektri parādīti 4. att. Kā tas redzams 4. att. (a), Ramana spektri neapstrādātam paraugam uzrāda vāju maksimumu ap 205 cm⁻¹ un intensīvu maksimumu ap 314,5 cm⁻¹, kas var tikt attiecīnāti attiecīgi uz E_g un A_{1g} optiskās vibrācijas modām 2H-SnS₂ polītipā [55]. Ramana spektra pētījumi neatklāj Sn₂S₃ pēdu klātbūtni vai SnS fāzes klātbūtni paraugos, kas tika atdedzināti 30 min un 60 min 300 °C, kamēr Ramana spektrs paraugam, kas tika atdedzināts 90 min 300 °C (4. att. (b)), uzrāda vienu vāju papildu maksimumu pie 96,5 cm⁻¹. Balstoties uz literatūras datiem [53], šis maksimums atbilst A_g modai SnS savienojumos. Būtu jāņem vērā, ka RDA rezultāti neuzrādīja nekādas sekundārās fāzes šajā paraugā. Šo situāciju varētu izskaidrot ar nelielo SnS fāzes saturu plānajā kārtiņā. Atdedzināšanas temperatūras paaugstināšana līdz 400 °C un izturēšanas laiks 90 min rada A_g modas relatīvās intensitātes pieaugumu SnS paraugā (4. att. (c)). Šajā paraugā tika konstatēta arī citu intensīvu maksimumu klātbūtne pie 285 cm⁻¹ un 225 cm⁻¹, kas saistāma ar SnS A_g modu, un vāja maksimuma klātbūtne pie 154 cm⁻¹, kas saistīta ar Sn₂S₃ A_g modu [58]. Tomēr joprojām bija konstatējama spēcīga



4. att. Ramana spektri: neapstrādāts paraugs (a); paraugi, kas tika atdedzināti 90 min 300 °C (b), 400 °C (c) un 500 °C (d).

SnS₂ moda pie 314,5 cm⁻¹. Tas norāda uz SnS, SnS₂ un Sn₂S₃ jaukta sastāva fāžu veidošanos paraugā, kas tika atdedzināts 90 min 400 °C.

Ramana spektri paraugiem, kas tika atdedzināti 30 min, 60 min un 90 min 500 °C, uzrāda maksimumus, kas saistīti tikai ar SnS modām. Tas ir, tika konstatētas A_g modas maksimumi pie 95 cm⁻¹, 193 cm⁻¹ un 220 cm⁻¹, kā arī ar SnS saistītās B_{2g} modas pie 164 cm⁻¹ (4. att. (d)). Tajā pašā laikā RDA rezultāti paraugiem, kas tika atdedzināti 30 min un 60 min 500 °C, atklāja SnS₂ fāzes pēdas. Ņemot vērā faktu, ka SnS fāzes absorbcija infrasarkanajam Ramana lāzeram ($\lambda = 785$ nm) ir ap 200 nm, var secināt, ka alvas disulfīda fāze ir izvietota tuvu substrātam, kur notiek mazāk intensīva sēra atomu iztvaikošana. Tādējādi Ramana spektra analīze apstiprina RDA rezultātus, ka paraugs, kas tika atdedzināts 90 min 500 °C, sastāv no vienas fāzes SnS.

3. Fāžu pārejas SnS₂ plānajās kārtiņās pēc apstarošanas ar lāzera starojumu

Pēc SnS₂ plāno kārtiņu apstarošanas ar lāzera starojumu tika vizuāli novērotas paraugu krāsas izmaiņas. Proti, parauga virsmas krāsa pēc apstarošanas ar lāzera starojuma intensitāti I_1 mainījās no dzeltenas neapstrādātam paraugam (tipiska SnS₂ materiāliem [4]), uz tumši pelēku SnS krāsu, kas ir arī pierādījums sēra atomu iztvaikošanai un fāžu pārejai no SnS₂ uz SnS. Līdzīgi kā iepriekšējā režīmā, apstarojot ar lāzera starojuma intensitāti I_2 , virsmas krāsa mainījās uz pelēku, tomēr krāsas intensitāte šajā gadījumā bija gaišāka.

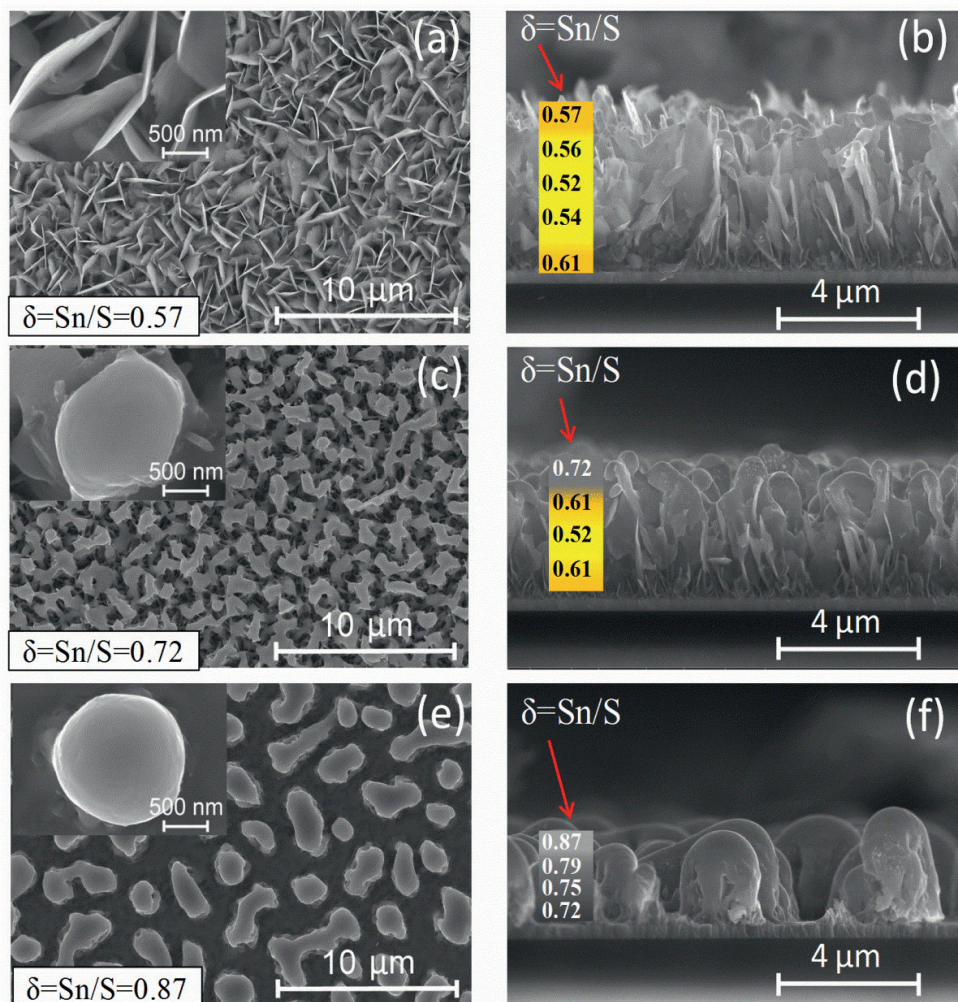
Neapstaroto SnS₂ plāno kārtiņu virsmas FESEM attēls parādīts 5. att. (a). Attēlā redzams, ka plānā kārtiņa sastāv no plākšņveida kristālītiem, kas nejauši izkārtoti uz virsmas. Lielāka palielinājuma FESEM attēli (5. att. (a), iekšpuse) parāda, ka kristālītu garums ir apmēram 1 μm un to biezums ir mazāks nekā 100 nm. Būtu jāņem vērā, ka plāno kārtiņu virsma ir homogēna, t. i., brīva no liela izmēra defektiem un piemaisījumiem. Plākšņveida kristālītu struktūra ir skaidri saskatāma FESEM šķērsriezuma attēlos, kas parādīti 5. att. (b). Ir arī redzams, ka kristālīti ir izteikti orientēti perpendikulāri substrāta virsmai. Šāda kristālītu augšanas orientācija ir vēlama plāno kārtiņu saules elementiem, jo kristālītu orientācija šādā veidā sakrīt ar strāvas plūsmas virzienu, līdz ar to ir sagaidāma mazāka brīvo nesēju rekombinācija uz graudu robežvirsmas. Plāno kārtiņu biezums bija apmēram 4,1 μm.

Virsmas apstarošana ar lāzera starojuma intensitāti 8,5 MW/cm² rada graudu aglomerāciju un 1 μm lielu “saliņu” veidošanos (5. att. (c)). Kā var redzēt 5. att. (c) (iekšpuse), saliņu virsma ir diezgan homogēna un nesatur tāda veida defektus kā plaisas, caurumus vai tukšumus. Tomēr FESEM attēlu šķērsgriezumā 5. att. (d) redzama maza ($\approx 0,1$ μm), puteklim līdzīga daļiņa kristālīta sānos. Tās, iespējams, ir paliekas no savienojuma virsmas kušanas vai iztvaikošanas procesa, vai arī tas ir virsmas defekts. Būtu jāņem vērā tas, ka FESEM šķērsgriezums 5. att. (d) skaidri parāda, ka virsma pēc apstarošanas ar lāzera starojumu ir nogludināta un kristālītu forma kļuvusi apaļāka. Turklāt arī līdz 3,6 μm bija samazinājies paraugu biezums, kas saistāms intensīvo materiāla iztvaikošanas rezultātu.

Intensīvāka 11,5 MW/cm² lāzera starojuma izmantošana radīja lielāka izmēra “saliņu” veidošanos, kas norisinājās aglomerācijas dēļ, kā arī attālums starp “saliņām” bija palielinājies. Kā izriet no 5. att. (e), vidējais “saliņu” izmērs mainās no 1 μm, ja tām ir apaļa forma, (5. att. (e), ietvērums), līdz 5 μm izstieptas formas saliņām. Šķērsgriezuma

skatā (5. att. (f)) redzams, ka kristalīti koalescē, lai veidotu lāses formas “saliņas” ar vidējo izmēru 2,8 μm .

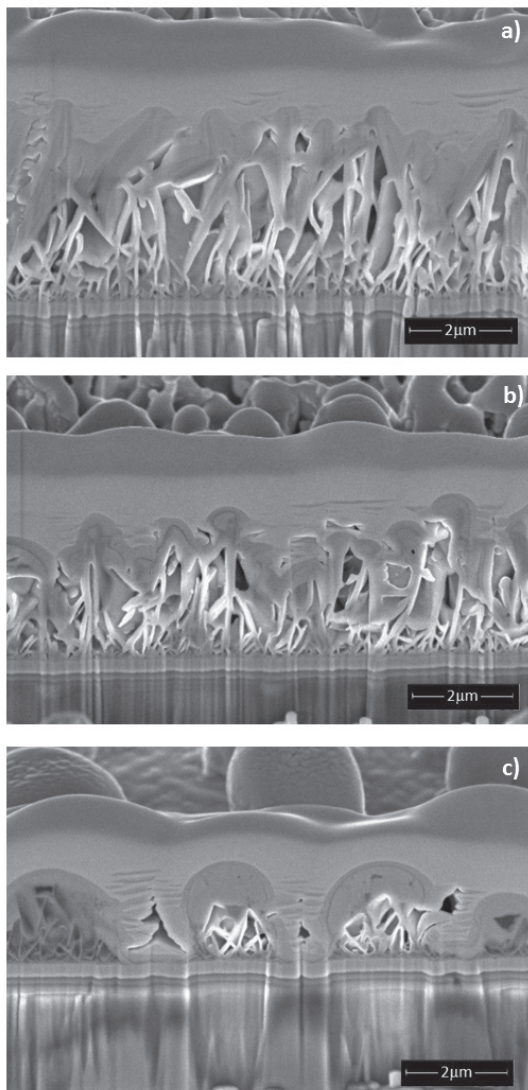
Ar 8,5 MW/cm² lāzera starojuma intensitāti apstarotā parauga virsmas EDS analīze (tumši pelēkajai virsmai) apstiprina pieņēmumu, ka krāsas maiņa no dzeltenas uz tumši pelēku notiek sēra atomu iztvaikošanas no virsmas rezultātā, t. i., apstarotās virsmas ķīmiskais sastāvs paraugā atbilst $\delta = 0,72$ (5. att. (c)). EDS analīze šķērs griezumam parāda (5. att. (d)), ka slānis ar sastāvu $\delta = 0,72$ ir apmēram 1 μm biezs. Ķīmiskais sastāvs tieši blakus šim slānim ir $\delta = 0,61$, kas ir bagātāks ar alvu nekā neapstarots paraugs tādā pašā



5. att. FESEM attēli paraugu virsmām un šķērs griezumam: neapstarots paraugs (a) – virsma, (b) – šķērs griezumam; paraugs, apstarots ar lāzera starojumu, kura intensitāte 8,5 MW/cm² (c) – virsma, (d) – šķērs griezumam; paraugs apstarots ar lāzera starojumu, kura intensitāte 11,5 MW/cm² (e) – virsma, (f) – šķērs griezumam. EDS mērījumu rezultāti ķīmiskajam sastāvam ($\delta = \text{Sn/S}$) virsmām ir attēloti ietvērumos, bet šķērs griezumam – taisnstūros (δ vērtības pozīcija šķērs griezumam attēlos atbilst punkta mērījumam).

dziļumā, bet ķīmiskais sastāvs parauga šķērsriezuma viduspunktā un pie substrāta virsmas ir līdzīgs kā neapstarotajam paraugam. Tas parāda, ka apstarošana ar lāzera starojuma intensitāti $8,5 \text{ MW/cm}^2$ mijiedarbības dziļums bija tikai $2 \mu\text{m}$.

EDS analīze virsmai, kas tika apstarota ar $11,5 \text{ MW/cm}^2$ intensitātes lāzeru (gaiši pelēkā virsma), uzrādīja, ka lāzera intensitātes paaugstināšana rada vēl intensīvāku sēra atomu iztvaikošanu, kas tādējādi bagātina virsmu ar metālisku alvu, t. i., virsmas ķīmiskais sastāvs tika noteikts kā $\delta = 0,87$ (5. att. (e)). No 5. att. (f) izriet, ka sēra zudums notiek viscaur paraugā jeb, precīzāk, Sn koncentrācija monotoni samazinās līdz ar slāņa biezumu no $\delta = 0,87$ uz virsmas līdz $\delta = 0,72$ pie substrāta. Tādējādi, pateicoties lāzera intensitātes samazinājumam, veidojas Sn koncentrācijas gradients viscaur plānās kārtiņas biezumam.



6. att. FIB-SEM attēli SnS₂ plānajām kārtiņām pirms (a) un pēc apstarošanas ar dažādām Nd:YAG lāzera starojuma intensitātēm: b) $8,5 \text{ MW/cm}^2$ un c) $11,5 \text{ MW/cm}^2$.

FIB-SEM attēlos (6. att.) parādīti iegūto paraugu šķērsriezuma attēli, kas iegūti ar fokusētu jonu staru, veidojot griezumus paraugos. Tika veikta arī *EDS* līnijas analīze perpendikulāri pētāmajam šķērsgriezumam. *EDS* līnijas analīzes rezultāti parādīja, ka pēc apstarošanas ar otrās harmonikas *Nd:YAG* lāzera starojumu notiek būtiskas izmaiņas SnS_2 plāno kārtiņu ķīmiskajā sastāvā, proti, apstarojot ar lāzera starojuma intensitāti $8,5 \text{ MW/cm}^2$, bija redzama mijiedarbība aptuveni $1 \mu\text{m}$ dziļumā, uz ko norāda S koncentrācijas samazināšanās, savukārt, apstarojot ar intensīvāku lāzera starojuma intensitāti $11,5 \text{ MW/cm}^2$, tiek modificēta visa plānā kārtiņa, veidojot salīņveida veidojumus, kas sastāv no divslāņu struktūras.

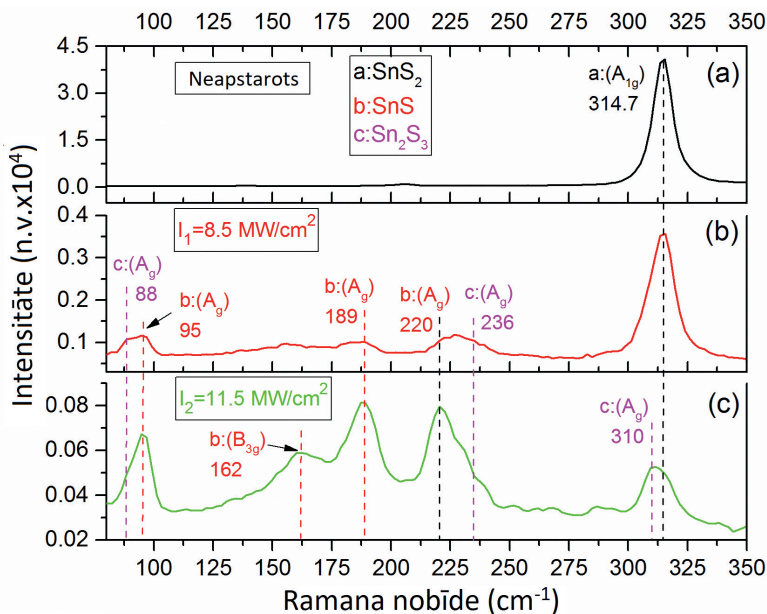
Parauga apstarošana ar lāzera starojuma intensitāti $8,5 \text{ MW/cm}^2$ spēcīgi ietekmē plānās kārtiņas tekstūru. RDA difraktogrammas norāda, ka absolūtās un relatīvās intensitātes (attiecībā pret (100) un (101) plaknes līnijām) (001) plaknes līnijai ir ievērojami samazinājusies, kamēr (100) un (101) plakņu līniju intensitāte ir samazinājusies. Tas norāda, ka tālās iedarbības van der Vālsa saites “c” ass virzienā ir pārrautas un kristālrežģis ir saspīests. Iespējams, šis efekts var novest pie vadītspējas palielināšanos apstarotā plānajā kārtiņā, tā kā kustīgums “c” ass virzienā ir daudz mazāks nekā “a” ass virzienā [57]. Papildus kristālrežģa pārorientēšanai apstarotajā paraugā tika novērota arī jaunas fāzes veidošanās, t. i., ar SnS (111) plakni saistīta līnija kļuva izteikti redzama pie $31,80 \text{ } 2\theta$ grādiem. Tāpat tika novērotas arī vājas līnijas pie $16,20$ un $26,60 \text{ } 2\theta$ grādiem, kas atbilst Sn_2S_3 fāzes (120) un (111) plaknēm. Ņemot vērā *EDS* analīzes rezultātus apstaroto paraugu šķērsgriezumam, var secināt, ka SnS un Sn_2S_3 fāzes lielākoties ir lokalizētas pie virsmas slāņa (viršējā slānī).

Paraugam, kas apstarots ar lāzera starojuma intensitāti $11,5 \text{ MW/cm}^2$, saglabājas augsti teksturētas (100) un (101) SnS_2 fāzes plaknes maksimumi. Tiesa, pieaugošā SnS fāzes (111) plaknes līnija, kā arī (120) un (111) Sn_2S_3 fāzes maksimumi norāda uz pieaugošo šo fāžu koncentrāciju. Vēl jo vairāk, lielā intensitāte SnS fāzes (111) plaknes maksimumam pie $31,80 \text{ } 2\theta$ grādiem, norāda, ka SnS fāze dominē pār SnS_2 un Sn_2S_3 fāzēm.

Uzticamai Ramana fāžu analīzei Sn_xS_y savienojumos ierosmes enerģijai būtu jābūt tuvai pētāmo fāžu aizliegtās zonas platumam. Šajā gadījumā ir sagaidāms augsta ierosmes enerģijas absorbcija vai pat rezonanses efekts [59], kas tādējādi palielina signāla/trokšņa attiecību Ramana spektrā. Pastāv atšķirības starp aizliegtās zonas platumiem SnS_2 , Sn_2S_3 un SnS fāzēm, tāpēc tika izmantota divu dažādu viļņu garumu ierosināšana. Tas ir, lai identificētu SnS_2 fāzi, tika izmantota ierosināšana ar 514 nm zaļo lāzeru, kas bija optimāls risinājums, jo tā ierosmes enerģija ($E = 2,41 \text{ eV}$) ir tuva SnS_2 fāzes aizliegtās zonas platumam ($E_g = 2,24 \text{ eV}$), bet Sn_2S_3 un SnS fāžu, kuru aizliegtās zonas platumi ir attiecīgi $E_g = 1,09 \text{ eV}$ un $E_g = 1,35 \text{ eV}$, identifikācijai tika izmantota labāk piemērotais infrasarkanais starojums ar viļņa garumu 785 nm ($E = 1,58 \text{ eV}$).

Kā redzams 7. att. (b), paraugu apstarošana ar lāzera starojuma intensitāti I_1 papildus rada trīs platu maksimumu parādīšanos, kas centrēti ap 92 cm^{-1} , 186 cm^{-1} un 227 cm^{-1} . Ņemot vērā *EDS* un RDA analīžu rezultātus apstarotajiem paraugiem, var pieņemt, ka šie maksimumi ir saistīti ar SnS un Sn_2S_3 fāzēm. Atbilstoši selekcijas likumam [56] frekvenču klātesamība Ramana modām ir atkarīga no kristālrežģu orientācijas attiecībā pret krītošajiem un izkliedētajiem fotoniem. Līdzīgi kā tas skaidrots literatūrā atrodamos darbos [58], [56], lielākā daļa A_g modu ir saistītas ar saitēm “a-c” plaknēs, kas ir dominējošas gan SnS , gan Sn_2S_3 fāzēm. Kā redzams 7. attēlā (c), maksimums pie 92 cm^{-1} sastāv no diviem pārklājošiem maksimumiem pie 88 cm^{-1} un 95 cm^{-1} , kas abi ir saistīti ar A_g modu

attiecīgi Sn_2S_3 un SnS fāzei. Plats un neizteikts maksimums pie 189 cm^{-1} var tikt attiecināts A_g modai SnS fāzē. Iespējams, ka vēl viens vājš un plats maksimums pie 227 cm^{-1} ir saistīts ar divām A_g modām SnS un Sn_2S_3 fāzēs pie attiecīgi 220 cm^{-1} un 236 cm^{-1} , bet precīza maksimumu atrašanās vieta bija grūti nosakāma. Jāatzīmē, ka iespējamā Sn_2S_3 fāzes moda pie 310 cm^{-1} uzņemtajā spektrā netika novērota, jo tā pārklājas ar plato SnS_2 fāzes A_{1g} modas maksimumu pie $314,7\text{ cm}^{-1}$.



7. att. Ar zaļo lāzeru ($\lambda = 514\text{ nm}$) iegūtie Raman spektri: neapstarots paraugs (a); paraugi, apstaroti ar $8,5\text{ MW/cm}^2$ (b) un $11,5\text{ MW/cm}^2$ (c) intensitātes lāzeru.

Kā tas tika parādīts RDA un EDS analīzēs, apstarošana ar augstākas intensitātes ($11,5\text{ MW/cm}^2$) lāzera starojumu rada SnS un Sn_2S_3 fāžu koncentrācijas pieaugumu. Šos atklājumus apstiprina arī Ramana spektroskopija, t. i., ar SnS un Sn_2S_3 fāzēm saistītās modas ievērojami pastiprinās, kamēr SnS_2 fāzes A_{1g} modas intensitāte samazinās (7. att. (c)). Šajā režīmā iegūtajos paraugos ar SnS fāzi saistītā A_g moda ir dominējoša. Turklāt tika novērota vēl viena ar SnS fāzi saistīta moda B_{3g} pie 162 cm^{-1} .

Atšķirībā no Ramana spektriem, kas izmērīti ar zaļā lāzera palīdzību, spektri, kas iegūti ar IS ierosināšanas avotu, uzrāda spēcīgas SnS un Sn_2S_3 modas arī paraugiem, kas apstaroti ar lāzera starojuma intensitāti I_1 . Vēl jo vairāk, SnS fāzes A_g moda pie 221 cm^{-1} ir dominējoša spektros, kas apstarots gan ar I_1 , gan ar I_2 intensitātes lāzera starojumu. Kā iepriekš tika minēts, tas varētu tikt izskaidrots ar faktu, ka relatīvi šauras aizliegtās zonas platuma SnS un Sn_2S_3 savienojumi ar IS starojumu mijiedarbojas daudz spēcīgāk nekā ar zaļā viļņa garuma lāzera starojumu. Tā rezultātā veidojas vairāki maksimumi, kas var tikt saistīti ar SnS fāzes A_g modas maksimumiem pie 95 cm^{-1} , 187 cm^{-1} un 221 cm^{-1} , kā arī maksimums, kas varētu tikt saistīts ar B_{2g} modu pie 288 cm^{-1} , un vēl trīs skaidri redzami maksimumi, kas ir saistāmi ar Sn_2S_3 fāzes A_g modām pie 88 cm^{-1} , 154 cm^{-1} un 309 cm^{-1} .

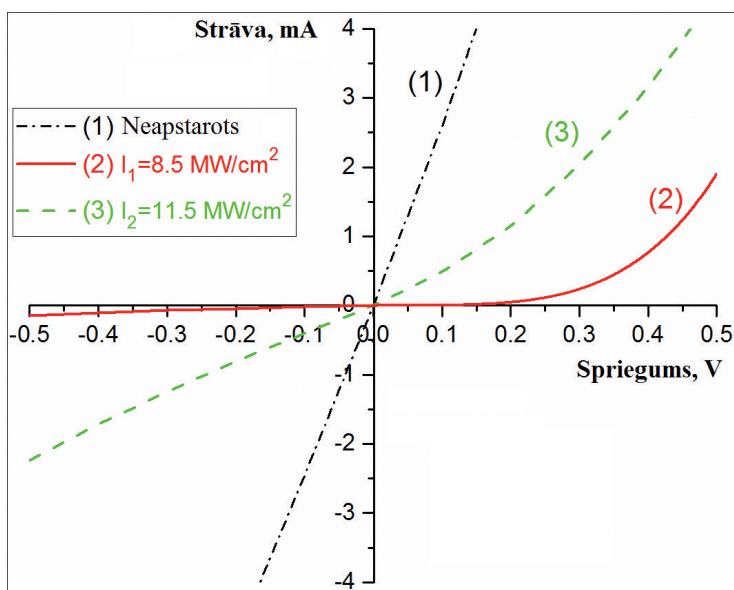
Fāžu pārejas veidošanās mehānisms Sn_xS_y plānajās kārtiņās

Ar lāzera inducētu $\text{SnS}_2 \rightarrow \text{SnS}$ fāžu pāreju mehānisms tiek skaidrots ar S starpmezglu atomu veidošanos otrās harmonikas *Nd:YAG* lāzera starojuma ietekmē un to dreifu pretīm apstarotajai parauga virsmai, temperatūras gradienta lauka, tā sauktā, termogrādienta efekta (TGE) [48] klātbūtnes dēļ. S starpmezglu atomu veidošanās notiek, pateicoties tam, ka S ir mazāka defektu veidošanās enerģija $V_s = 1,80$ eV nekā Sn $V_{\text{sn}} = 3,16$ eV [4]. Starpmezglu atomiem sasniedzot virsmu, notiek intensīva S atomu iztvaikošana. Kad Sn/S attiecība ir tuva stehiometriskajam sastāvam 50:50, notiek pirmā veida strukturālā fāžu pāreja no heksagonālās SnS_2 uz ortorombisko SnS fāzi. Ar lāzera starojumu inducēta fāžu pāreja no SnS uz Sn metālisko fāzi notiek ar līdzīgu mehānismu, taču šajā gadījumā Sn ir mazāka defektu veidošanās enerģija $V_{\text{sn}} = 0,68$ eV nekā S $V_s = 2,17$ eV [4], un tā rezultātā Sn atomi dreifē uz parauga virsmu, veidojot metālisku Sn kārtiņu uz SnS virsmas.

Voltampēru raksturlīknes

Neapstaroto un ar dažādu lāzera starojuma intensitāti (I_1 un I_2) apstaroto SnS_2 paraugu mērītās voltampēru raksturlīknes parādītas 8. att. Kā redzams, voltampēru raksturlīkne *ITO/SnS₂/Al* paraugam ir lineāra (omiska). Tas nozīmē, ka šajā gadījumā elektriska barjera starp SnS_2 un Al vai *ITO* kontaktiem netika novērota.

Paraugiem, kas tika apstaroti ar intensitāti I_1 , voltampēru raksturlīknes uzrāda tipisku diodisku uzvedību. Kamēr parauga gadījumā, kas apstarots ar I_2 intensitāti, voltampēru raksturlīknē strāvas iztaisnošanās bija daudz mazāk izteikta.

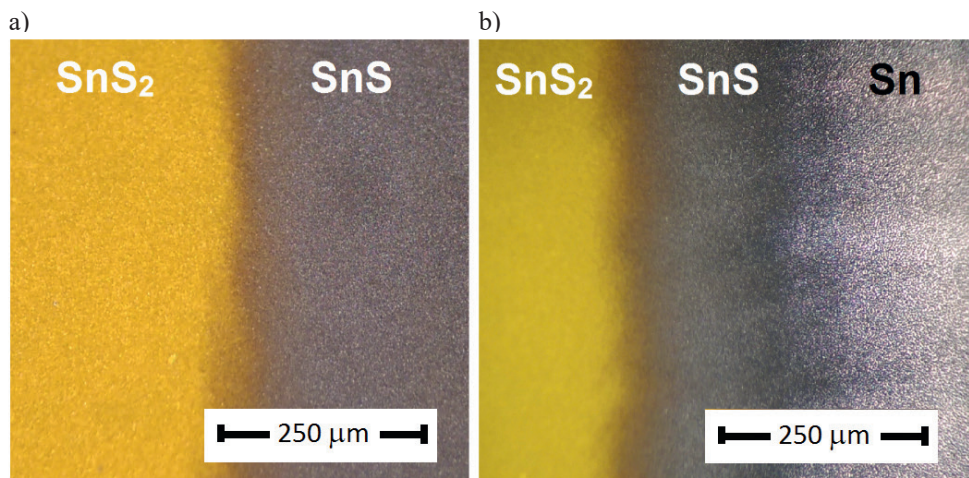


8. att. Voltampēru raksturlīkne neapstarotai (1) *ITO/SnS₂/Al* struktūrai un apstarotai ar dažādas intensitātes lāzera starojumu $I_1 = 8,5 \text{ MW/cm}^2$ un $I_2 = 11,5 \text{ MW/cm}^2$ (2,3) *ITO/SnS₂/SnS/Al* struktūrai.

Ņemot vērā EDS analīzes rezultātus paraugu šķērsriezumiem, var secināt, ka lāzera apstarošanas gadījumā ar intensitāti I_1 tika izveidota divu slāņu n-SnS₂/p-SnS heterostruktūra, kas atspoguļojās voltampēru raksturlīkņu diodiskā uzvedībā.

4. Metāliskās kārtiņas Sn veidošanās uz SnS₂-SnS virsmas

Palielinot lāzera intensitāti no 12 MW/cm² līdz 15 MW/cm², uz jau iepriekš izveidotās SnS₂-SnS heterostruktūras virsmas (9. att. (a)) tiek izveidots metāliskais Sn kontakts (9. att. (b) labajā pusē). Tiek ierosināta fāžu pāreja no SnS uz Sn metālisko fāzi, ko nav iespējams identificēt, izmantojot Ramana spektroskopijas metodi. Ramana spektra joslas netika konstatētas, kas liecina par alvas metāliskas fāzes izveidošanos virsmas slānī. Uz robežas starp SnS₂ uz Sn veidojas SnS fāze.



9. att. Paraugu virsmas optiskie attēli, kas parāda fāžu pāreju no SnS₂ uz SnS un Sn.

Metāliskas Sn fāzes klātbūtne tika pierādīta ar pretestības mērījumiem, kas tika veikti ar multimetru ar vismazāko skalas iedaļas vērtību 0,1 Ω. Tika konstatēts, ka parauga pretestība tiecas uz nulli.

VISPĀRĪGIE SECINĀJUMI

1. *FESEM*, RDA, Ramana spektroskopijas un *EDS* rezultāti apstiprina, ka *CSS* metode ir piemērota augstas kristāliskās kvalitātes, stehiometrisku, vienas fāzes un homogēnu SnS_2 plāno kārtiņu iegūšanai un šīm plānajām kārtiņām piemīt heksagonāla 2H- SnS_2 politipa struktūra.
2. SnS_2 plāno kārtiņu atdedzināšana vakuuma krāsnī ar dažādu izturēšanas laiku 30 min, 60 min un 90 min pie 500 °C rada sēra koncentrācijas samazināšanos, un tā rezultātā tiek termiski inducēta fāžu pāreja no heksagonālas SnS_2 fāzes uz ortorombisko SnS fāzi. Savukārt īsāks izturēšanas laiks un zemāka temperatūra rada jauktu fāžu sastāva veidošanos, kas satur SnS, Sn_2S_3 un SnS_2 fāzes. Paraugs, kas tika atdedzināts 90 min 500 °C, uzrāda vienfāžu ortorombisku hercenbergīta kristāla struktūru ar SnS materiālam tipisku sastāva attiecību 0,96. No *FESEM* attēliem tika novērots, ka plākšņveida kristālītu forma un izmērs pēc termiskās atdedzināšanas palika nemainīgi, taču būtiskas izmaiņas tika novērotas plākšņveida formas kristālītu struktūrā, jo tā pēc atdedzināšanas kļuva nanoporaina.
3. Pirmo reizi, izmantojot otrās harmonikas impulsa *Nd:YAG* lāzera starojumu, tika inducēta fāžu pāreja SnS_2 polikristāliskajās plānajās kārtiņās no SnS_2 fāzes uz SnS fāzi. Šis process noris, ja lāzera starojuma intensitāte ir 7 MW/cm² un nepārsniedz 11 MW/cm². Savukārt *Nd:YAG* lāzera starojuma intensitāte no 12 MW/cm² ierosina metāliskas Sn kārtiņas veidošanos uz SnS plānās kārtiņas virsmas, ko iespējams izmantot kā elektrisku kontaktu saules elementos. Taču būtiski ir nepārsniegt lāzera starojuma intensitāti 15 MW/cm², jo tad notiek Sn_xS_y materiāla ablācija. Tādējādi tiek nodrošināts, ka ar vienu tehnoloģisko paņēmieni, izmantojot otrās harmonikas *Nd:YAG* lāzera starojumu, iespējams izveidot n- SnS_2 /p-SnS heterostruktūru ar metālisku Sn kārtiņu. Heterostruktūras n- SnS_2 /p-SnS pierādīšanai tika uzņemtas voltampēru raksturlīknes, kas uzrādīja diodisku uzvedību.
4. Tika parādīts mehānisms ar lāzeru inducētām fāžu pārejām SnS_2 plānajās kārtiņās no SnS_2 uz SnS un SnS uz Sn, kas ietver S atomu dreifu uz parauga virsmu, temperatūras gradienta klātbūtnes ietekmē, ar tam sekojošu sēra atomu iztvaikošanu no parauga virsmas, SnS_2 plāno kārtiņu apstarošanas rezultātā ar otrās harmonikas *Nd:YAG* lāzera starojumu, izraisa un tādējādi ierosinot fāžu pāreju uz SnS un Sn fāzēm.
5. Fāžu sadalījuma dziļums apstarotajiem paraugiem ir tieši atkarīgs no lāzera starojuma intensitātes. Tādējādi paraugu apstarošana ar intensitāti $I = 8,5 \text{ MW/cm}^2$ rada SnS slāņa veidošanos uz virsmas. Daudz intensīvāka lāzera starojuma ar intensitāti $I = 11,5 \text{ MW/cm}^2$ lietojums rada ķīmiskā sastāva izmaiņas visā plānajā kārtiņā.

DARBA APROBĀCIJA

Par promocijas darba zinātniskajiem sasniegumiem un galvenajiem rezultātiem ziņots trīs starptautiskās konferencēs, publicētas divas *SCI* publikācijas un saņemts viens Latvijas Republikas patents.

Publikāciju saraksts

1. Voznyi, A., Kosyak, V., Opanasyuk, A., Tirkusova, N., **Grase, L.**, Medvids, A., Mezinskis, G. Structural and electrical properties of SnS₂ thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, Vol. 173, pp. 52–61, Article in Press, Pieejams: doi:10.1016/j.matchemphys. 2016.01.036 (SCOPUS).
2. Voznyi, A., Kosyak, V., Onufrijevs, P., **Grase, L.**, Vecstaudza, J., Opanasyuk, A., Medvid, A. Laser-induced SnS₂-SnS phase transition and surface modification in SnS₂ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, Vol. 688, pp. 130–139. (SCOPUS);
3. Voznyi, A., Kosyak, V., **Grase, L.**, Vecstaudza, J., Onufrijevs, P., Opanasyuk, A., Medvid, A. Formation of SnS phase obtained by thermal vacuum annealing of SnS₂ thin films and its application in solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing (iesniegts)* (SCOPUS).

Latvijas Republikas patents

LV15214 “Fāžu pāreju ierosināšanas paņēmieni alvas sulfīdos”. **L. Grase**, A. Medvids, P. Onufrijevs.

Dalība starptautiskās konferencēs

1. Onufrijevs, P., Vozny, A., Kosyak, V., Opanasyuk, A., Medvids, A., **Grase, L.**, Mezinskis, G. Phase Transition in Sn-S based Compounds by Pulsed Laser Radiation. *Inter-Academia 2015: The 14th International Conference on Global Research and Education*, Japan, Hamamatsu, September 28–30, 2015.
2. **Grase, L.**, Voznyi, A., Kosyak, V., Medvids, A., Mezinskis, G. Structural Properties and Chemical Composition of SnS₂ Thin Films. No: Abstracts of the Riga Technical University 56th International Scientific Conference, Latvia, Riga, October 14–16, 2015. Riga: 2015, p. 27.
3. **Grase, L.**, Voznyi, A., Kosyak, V., Opanasyuk, A., Medvids, A., Onufrijevs, P., Mezinskis, G. Phase Transitions in Sn_xS_y thin films induced by Nd:YAG pulsed laser radiation. *BaltSilica 2016: The 7th International Conference on Silicate Materials*, Lithuania, Kaunas, May 26–27, 2016.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] A. Sánchez-Juárez, A. Tiburcio-Silver, and A. Ortiz, "Fabrication of SnS₂/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 452–456, Jun. 2005.
- [2] J. Vidal, S. Lany, M. D'Avezac, A. Zunger, A. Zakutayev, J. Francis, and J. Tate, "Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 3, 2012.
- [3] F.-Y. Ran, Z. Xiao, Y. Toda, H. Hiramatsu, H. Hosono, and T. Kamiya, "n-type conversion of SnS by isovalent ion substitution: Geometrical doping as a new doping route.," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. April, p. 10428, 2015.
- [4] L. A. Burton, D. Colombara, R. D. Abellon, F. C. Grozema, L. M. Peter, T. J. Savenije, G. Dennler, and A. Walsh, "Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn₂S₃, and SnS₂," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 24, pp. 4908–4916, 2013.
- [5] A. Schneikart, H.-J. Schimper, A. Klein, and W. Jaegermann, "Efficiency limitations of thermally evaporated thin-film SnS solar cells," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, no. 30, p. 305109, 2013.
- [6] J. J. Loferski, "Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion," *J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 7, pp. 777–784, 1956.
- [7] P. Sinsersuksakul, L. Sun, S. W. Lee, H. H. Park, S. B. Kim, C. Yang, and R. G. Gordon, "Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 15, p. n/a-n/a, Oct. 2014.
- [8] V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, R. E. Brandt, J. R. Poindexter, Y. S. Lee, L. Sun, A. Polizzotti, H. H. Park, R. G. Gordon, and T. Buonassisi, "3.88% Efficient Tin Sulfide Solar Cells Using Congruent Thermal Evaporation," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 44, pp. 7488–7492, 2014.
- [9] S. P. Zhvavyi and G. L. Zykov, "Dynamics of melting and crystallization processes in DdTe under laser irradiation," *Inorg. Mater.*, vol. 42, no. 7, pp. 717–722, 2006.
- [10] I. Šperberga, U. Sedmalis, G. Sedmale, *Silikatu un gruti kustosū nemetalisku materialu fizikālā kimija*. Rīga: RTU Izdevniecība, 2010.
- [11] B. Rolovs, *Termodinamika un statistiskā fizika*. Rīga: Zvaigzne, 1967.
- [12] Базаров И.П., *Термодинамика*. М.: Высшая школа, 1991.
- [13] L. D. Landau, "On the theory of phase transitions," *Zh. Eks. Teor. Fiz.*, vol. 7, no. 1937, pp. 19–32, 1937.
- [14] R. C. Sharma and Y. A. Chang, "The S-Sn (Sulfur-Tin) System," *J. Phase Equilibria*, vol. 7, no. 3, pp. 269–273, 1986.
- [15] G. Lindwall, S. L. Shang, N. R. Kelly, T. Anderson, and Z. K. Liu, "Thermodynamics of the S-Sn system: Implication for synthesis of earth abundant photovoltaic absorber materials," *Sol. Energy*, vol. 125, pp. 314–323, 2016.
- [16] J. Camassel, M. Schlüter, S. Kohn, J. P. Voitchovsky, Y. R. Shen, and M. L. Cohen, "Wavelength Modulation Spectra and Electronic Band Structure of SnS₂ and SnSe₂," *Phys. Status Solidi*, vol. 75, no. 1, pp. 303–314, 1976.
- [17] S. Nakashima, H. Katahama, and A. Mitsuishi, "The effect of polytypism on the vibrational properties of SnS₂," *Phys. B+C*, vol. 105, no. 1–3, pp. 343–346, 1981.
- [18] 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, and P. Sutter, "Tin Disulfide: An Emerging Layered Metal Dichalcogenide Semiconductor: Materials Properties and Device Characteristics," no. 10, pp. 10743–10755, 2014.
- [19] A. K. Abass, H. A. Jassim, K. J. Majeid, and R. H. Misho, "Optical Parameters of Chemically Deposited Tin Disulfide," *Phys. Status Solidi*, vol. 91, no. 1, pp. 129–133, 1985.
- [20] H. Zhong, G. Yang, H. Song, Q. Liao, H. Cui, P. Shen, and C. X. Wang, "Vertically aligned graphene-like SnS₂ ultrathin nanosheet arrays: Excellent energy storage, catalysis,

- photoconduction, and field-emitting performances,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 16, pp. 9319–9326, 2012.
- [21] C. Shi, Z. Chen, G. Shi, R. Sun, X. Zhan, and X. Shen, “Influence of annealing on characteristics of tin disulfide thin films by vacuum thermal evaporation,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 15, pp. 4898–4901, 2012.
- [22] Y. Kumagai, L. A. Burton, A. Walsh, and F. Oba, “Electronic Structure and Defect Physics of Tin Sulfides: SnS, Sn₂S₃, and SnS₂,” *Phys. Rev. Appl.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–14, 2016.
- [23] N. G. Deshpande, A. A. Sagade, Y. G. Gudage, C. D. Lokhande, and R. Sharma, “Growth and characterization of tin disulfide (SnS₂) thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique,” *J. Alloys Compd.*, vol. 436, no. 1–2, pp. 421–426, 2007.
- [24] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, “Spray pyrolysed tin disulphide thin film and characterisation,” *J. Cryst. Growth*, vol. 234, no. 4, pp. 683–689, 2002.
- [25] K. S. Kumar, C. Manoharan, L. Amalraj, S. Dhanapandian, G. Kiruthigaa, and K. Vijayakumar, “Spray deposition and characterization of undoped and In-doped tin disulphide thin films,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 47, no. 7, pp. 771–779, 2012.
- [26] B. Thangaraju and P. Kaliannan, “Spray Pyrolytic Deposition and Characterization of SnS and SnS₂ Thin Films,” *J. Phys. D - Appl. Phys.*, vol. 33, no. 9, pp. 1054–1059, 2000.
- [27] C. Khélia, K. Boubaker, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, and S. Belgacem, “Morphological and thermal properties of β-SnS₂ sprayed thin films using Boubaker polynomials expansion,” *J. Alloys Compd.*, vol. 477, no. 1–2, pp. 461–467, 2009.
- [28] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address, “Effects of substrate temperature on absorption edge and photocurrent in evaporated amorphous SnS₂ films,” *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 136, no. 22, pp. 136–141, 1989.
- [29] S. Wang, S. Wang, J. Chen, P. Liu, M. Chen, H. Xiong, F. Guo, and M. Liu, “Influence of the deposition parameters on the properties of SnS₂ films prepared by PECVD method combined with solid sources,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 9, 2014.
- [30] S. K. Panda, A. Antonakos, E. Liarokapis, S. Bhattacharya, and S. Chaudhuri, “Optical properties of nanocrystalline SnS₂ thin films,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 42, no. 3, pp. 576–583, 2007.
- [31] K. T. R. Reddy, M. V. Reddy, M. Leach, J. K. Tan, D. Y. Jang, and R. W. Miles, “Crystalline behaviour of SnS layers produced by sulfurization of Sn films using H₂S,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1447, no. 1, pp. 709–710, 2012.
- [32] A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, V. V. Kosyak, S. I. Kshniakina, and S. N. Danilchenko, “Characteristics of structure formation in zinc and cadmium chalcogenide films deposited on nonorienting substrates,” *Crystallogr. Reports*, vol. 57, no. 7, pp. 927–933, 2012.
- [33] Y. P. Gnatenko, P. M. Bukivskij, A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, M. M. Kolesnyk, V. V. Kosyak, and H. Khlyap, “Low-temperature photoluminescence of II–VI films obtained by close-spaced vacuum sublimation,” *J. Lumin.*, vol. 132, no. 11, pp. 2885–2888, Nov. 2012.
- [34] V. Kosyak, A. Opanasyuk, P. M. Bukivskij, and Y. P. Gnatenko, “Study of the structural and photoluminescence properties of CdTe polycrystalline films deposited by close-spaced vacuum sublimation,” *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 10, pp. 1726–1730, May 2010.
- [35] X. P. Zhan, C. W. Shi, X. J. Shen, M. Yao, and Y. R. Zhang, “Preparation of SnS Thin Films by Close-Spaced Sublimation at Different Source Temperatures,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 590, pp. 148–152, 2012.
- [36] M. G. Sousa, A. F. da Cunha, and P. A. Fernandes, “Annealing of RF-magnetron sputtered SnS₂ precursors as a new route for single phase SnS thin films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 592, pp. 80–85, Apr. 2014.
- [37] D. Avellaneda, B. Krishnan, T. K. Das Roy, G. A. Castillo, and S. Shaji, “Modification of structure, morphology and physical properties of tin sulfide thin films by pulsed laser irradiation,” *Appl. Phys. A*, vol. 110, no. 3, pp. 667–672, Aug. 2012.
- [38] W. T. O. Bostanjoglo, F. E. Endruschat, “Time Resolved Tem of Laser-induced phase transitions in a-Ge and a-Si/Al-Films,” *Mater. Res. Soc.*, vol. 71, pp. 345–350, 1986.

- [39] W. Ettoumi, J. Kasparian, and J. P. Wolf, "Laser filamentation as a new phase transition universality class," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, no. 6, pp. 1–5, 2015.
- [40] E. Gatskevich, P. Příkryl, and G. Ivlev, "Modelling laser-induced phase transformations in semiconductors," *Math. Comput. Simul.*, vol. 76, no. 1–3, pp. 65–72, 2007.
- [41] A. V. Ievlev, M. A. Susner, M. A. McGuire, P. Maksymovych, and S. V. Kalinin, "Quantitative Analysis of the Local Phase Transitions Induced by Laser Heating," no. 12, pp. 12442–12450, 2015.
- [42] N. Medvedev, H. O. Jeschke, and B. Ziaja, "Nonthermal phase transitions in semiconductors induced by a femtosecond extreme ultraviolet laser pulse," *New J. Phys.*, vol. 15, 2013.
- [43] S. K. Sundaram and E. Mazur, "Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses," *Nat. Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 217–224, 2002.
- [44] X. C. Wang, H. Y. Zheng, C. W. Tan, F. Wang, H. Y. Yu, and K. L. Pey, "Femtosecond laser induced surface nanostructuring and simultaneous crystallization of amorphous thin silicon film," *Opt. Express*, vol. 18, no. 18, p. 19379, 2010.
- [45] T. Cebriano, B. Méndez, and J. Piqueras, "Raman study of phase transitions induced by thermal annealing and laser irradiation in antimony oxide micro- and nanostructures," *CrystEngComm*, vol. 18, no. 14, pp. 2541–2545, 2016.
- [46] A. Medvid, P. Onufrijevs, R. Jarimaviciute-Gudaitiene, E. Dauksta, and I. Prosycevas, "Formation mechanisms of nano and microcones by laser radiation on surfaces of Si, Ge, and SiGe crystals," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 264, 2013.
- [47] A. Medvid, N. Litovchenko, A. Mychko, and Y. Naseka, "Exciton quantum confinement in nanocones formed on a surface of CdZnTe solid solution by laser radiation," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 514, 2012.
- [48] A. Medvids, "Redistribution of Point Defects in the Crystalline Lattice of a Semiconductor in an Inhomogeneous Temperature Field," *Defect Diffus. Forum*, vol. 210–212, pp. 89–102, 2002.
- [49] A. A. Voznyi, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk, and V. M. Kuznetsov, "Structural Properties of the Sn_xS_y Films Obtained by the Thermal Vacuum Co-evaporation," *Proc. Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–4, 2014.
- [50] S. Prasert, "Development of Earth-Abundant Tin (II) Sulfide Thin-Film Solar Cells by Vapor Deposition," no. 11, p. 119, 2013.
- [51] L. Price, I. Parkin, A. Hardy, and R. Clark, "Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS, Sn₂S₃, and SnS₂) on glass," *Chem. Mater.*, no. 12, pp. 1792–1799, 1999.
- [52] V. G. Hadjiev, D. De, H. B. Peng, J. Manongdo, and A. M. Guloy, "Phonon probe of local strains in Sn_xSe_{2-x} mixed crystals," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 87, no. 10, pp. 1–5, 2013.
- [53] H. R. Chandrasekhar, R. G. Humphreys, U. Zwick, and M. Cardona, "Infrared and Raman spectra of the IV-VI compounds SnS and SnSe," *Phys. Rev. B*, vol. 15, no. 4, pp. 2177–2183, 1977.
- [54] H. Katahama, "Raman scattering study of interlayer bonding in CdI₂ AND SnS₂ under hydrostatic pressure: analysis by use of Van Der Waals interaction," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 44, no. 11, pp. 1081–1087, 1983.
- [55] A. J. Smith, P. E. Meek, and W. Y. Liang, "Raman scattering studies of SnS₂ and SnSe₂," *J. Phys. Chem. C*, vol. 1321, no. 10, p. 1321, 1977.
- [56] "Sn₂S₃ PDF-2 card no. 00-014-0619."
- [57] "SnS PDF-2 card no. 00-014-0620."
- [58] H. R. Chandrasekhar and D. G. Mead, "Long-wavelength phonons in mixed-valence semiconductor Sn II Sn IV S₃," *Phys. Rev. B*, vol. 19, no. 2, pp. 932–937, Jan. 1979.
- [59] Q. Zai-Xiang, S. Yun, H. Wei-Yu, L. Wei, H. Qing, and L. Chang-Jian, "Raman scattering of polycrystalline GaSb thin films grown by the co-evaporation process," *Chinese Phys. B*, vol. 18, no. 5, pp. 2012–2015, May 2009.