

Ю.П. ГНАТЕНКО,¹ А.П. БУКІВСЬКИЙ,¹ П.М. БУКІВСЬКИЙ,¹ С.А. ІЛЯШ,¹
І.Г. ВЕРТЕГЕЛ,¹ О.І. ОВЧАРЕНКО,¹ А.С. ОПАНАСЮК,² Р.В. ГАМЕРНИК,¹
М.С. ФУР'ЄР¹

¹ Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

² Сумський державний університет
(Вул. Харківська, 116, Суми)

СТАЦІОНАРНА ТА РОЗДІЛЕНА В ЧАСІ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПЛІВОК СУЛЬФІДУ ОЛОВА

УДК 539

В роботі досліджено оптичні властивості, включно зі спектрами фотолюмінесценції та їхньою кінетикою, товстих плівок SnS орторомбічної фази з низьким рівнем мікрореформації. Вони мають склад, близький до стехіометрії. Крім того, ці плівки містять невелику кількість інших кристалічних фаз, а саме: фаз SnS, SnS₂, SnO₂ та, імовірно, фази Sn₂S₃. Вивчення спектрів першої та другої похідних від коефіцієнта поглинання, тобто спектрів ACFD і ACSF, дало нам змогу точно визначити ширину забороненої зони різних кристалічних фаз. Аналіз спектрів ACSF також уможливив отримання інформації щодо однорідності досліджуваних наноматеріалів, що дуже важливо для оптимізації їхньої кристалічної й оптичної якості. Вивчення спектрів фотолюмінесценції дало нам змогу отримати інформацію про енергетичну структуру наноструктурованих плівок SnS, природу їхніх дефектів. На основі вимірювань кінетики затухання фотолюмінесценції було досліджено розподіли часу життя для різних процесів рекомбінації в SnS₂ і SnO₂. Такі дослідження дали змогу визначити час життя для різних процесів рекомбінації і таким чином отримати додаткову інформацію про їхню природу, пов'язану з певним типом оптичних переходів, яка визначається енергією таких переходів. Було показано, що час життя збуджених станів в досліджуваних плівках міститься в наносекундному діапазоні. Таким чином, отримані результати можуть допомогти в розробці нових швидкодіючих ефективних наноматеріалів, придатних для створення на їхній основі екологічних абсорбуючих шарів для сонячних елементів.

Ключові слова: фотолюмінесценція, кінетика, заборонена зона, дефекти, фазовий стан, наноструктуровані плівки.

1. Вступ

Розробка нових напівпровідникових матеріалів для застосування в сонячних елементах є одним з головних пріоритетів сучасної оптоелектроніки. Ефективність сонячних елементів різних напівпровідникових матеріалів була представлена в ро-

боті [1]. Серед цих матеріалів найбільший ККД мають такі: Si – 27,4% [2], GaAs – 29,1% [3], CIGS – 23,3% [4], CdTe – 21,0% [5], CZTSSe – 14,1% [6], барвник – 11,9% [7], органічні речовини – 15,8% [8].

Слід зазначити, що тонкі плівки на основі сполук CdTe і CIGS широко використовуються в сонячних елементах як матеріали для абсорбувальних шарів. Однак вони мають деякі обмеження через дефіцит телуру (Te) й індію (In) у земній корі та токсичність кадмію (Cd) і селену (Se). Тому останнім часом значно зростає інтерес до використання нових матеріалів, які є нетоксичними і поширені в земній корі [9–15], насамперед до CuO і SnS. На відміну від CZTSSe, вони мають лише кілька домішкових фаз і можуть бути отримані за допомогою

Цитування: Гнатенко Ю.П., Буківський А.П., Буківський П.М., Іляш С.А., Вертегел І.Г., Овчаренко О.І., Опанасюк А.С., Гамерник Р.В., Фур'єр М.С. Стационарна та розділена в часі фотолюмінесценція наноструктурованих плівок сульфідів олова. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 4, 334 (2026). © Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

дешевих хімічних методів [16–19]. Ці напівпровідники є перспективним матеріалом для розробки поглинальних шарів у сонячних елементах, детекторах ближнього інфрачервоного діапазону, анодних матеріалів у літій-іонних акумуляторах і напівпровідникових сенсорів [20–26].

SnS має р-тип провідності (кількість вакансій Sn більша, ніж кількості вакансій S [27–29]) та орторомбічну симетрію. Взаємодія між кристалічними шарами є ван-дер-ваальсовою взаємодією. Цей матеріал є дуже перспективним для абсорбувальних шарів сонячних елементів, оскільки його експлуатаційна ефективність очікується на рівні близько 31% [30]. Перешкодою для реалізації його потенціалу є наявність домішкових фаз, таких як SnS₂, Sn₂S₃, Sn₃S₄ і Sn₄S₅, та інших дефектів, які можуть суттєво впливати на його електронні властивості [31]. Слід зазначити, що кристалічні SnS₂, Sn₂S₃ мають n-тип провідності. Ширини забороненої зони у цих сполуках відповідають (1,08–1,70) eV для SnS, (1,82–2,41) eV для SnS₂ і (0,95–2,20) eV для Sn₂S₃, відповідно [26]. Наявність домішкових фаз з різною кристалічною структурою й значеннями ширин заборонених зон викликає деформацію кристалічної решітки, що знижує ефективність застосування таких матеріалів. Таким чином, виявлення домішкових фаз і різних типів дефектів є важливим завданням, пов'язаним з розробкою нових ефективних матеріалів для сонячної енергетики.

Таким чином, для покращення фізичних параметрів досліджуваних плівок необхідно детально вивчити їхню енергетичну структуру й електронні властивості, а також кристалічну структуру. Останні дослідження були проведені нами нещодавно [32, 33]. Метою цієї роботи є вивчення властивостей поглинання та фотолюмінесценції наноструктурованих плівок SnS для отримання інформації про природу електронних процесів, включно з їхньою кінетикою, пов'язаною з наявністю різних кристалічних фаз і точкових дефектів.

2. Експериментальні методи

Досліджувані плівки SnS були отримані методом синтезу поліолів у середовищі діегіленгліколю (DEG). У цьому випадку сіль SnCl₂ · 2H₂O та тіосечовину окремо розчиняли в DEG, а потім повільно змішували. Отриману суміш нагрівали до

температури 210 °C протягом 120 хвилин. Потім отриманий осад сушили за температури 60 °C протягом 12 годин на повітрі в сушильній шафі. Плівки SnS наносилися на очищені скляні підкладки шляхом розпилення чорнила у вигляді суспензії наночастинок, диспергованих у дистильованій воді. Показано, що середній розмір синтезованих наночастинок становив 26–28 нм. Досліджувані зразки були нанесені на скляні підкладки, їхня площа поверхні становила 20×20 мм², а товщина – близько 20 мкм. Більш детально цей метод описано в [33].

Для вивчення структурних властивостей досліджуваних плівок сульфід олова використано рентгенівський дифрактометр ДРОН 4-07. Отримана рентгенограма плівок сульфід олова нормалізована на інтенсивність піку (111). Використано джерело випромінювання K_αCu з λ = 0,154050 нм. Дослідження морфології проводилося за допомогою скануючого електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-B.

Для стаціонарних досліджень фотолюмінесценції використано спектрометр MAYA2000-pro (Ocean Optics). Спектри фотолюмінесценції збуджувалися світлодіодом з λ = 274 нм. Вимірювання затухання фотолюмінесценції для різних довжин хвиль проводилися за кімнатної температури за допомогою флуоресцентного спектрометра LifeSpec2 (Edinburgh Instruments) з корельованим підрахунком одиничних фотонів (TCSPC) з використанням світлодіода типу EPL405 з λ = 405 нм і тривалістю імпульсу 60 пс як джерела збудження. Слід зазначити, що вимірювання кінетики фотолюмінесценції проводилося не для суворо фіксованої енергії, а для певного енергетичного вікна, ширина якого становить близько 5 меВ. Мінімальна пікова потужність світлодіода становила 80 мВт. Діаметр освітленої поверхні зразка становив близько 0,3 мм. Тривалість часу між імпульсами була такою, щоб відбувалося повне ослаблення фотолюмінесценції, тобто вимірювалося відношення сигнал/шум.

Експериментальні дані були апроксимовані серією з кількох сотень експоненціальних функцій у поєднанні з технологією невід'ємного усіченого сингулярного розкладання (NTSVD). Такий алгоритм не вимагає заздалегідь визначених форм розподілів і може ефективно відновлювати розподіли часу життя з кількома смугами й піками. Це

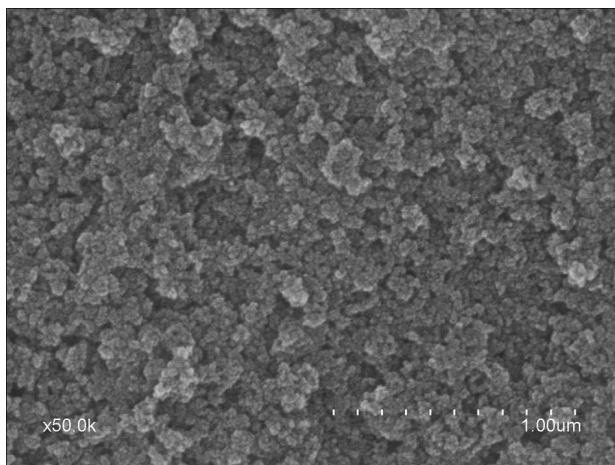


Рис. 1. SEM-зображення поверхні наноструктурованої плівки, отриманої методом синтезу поліолів

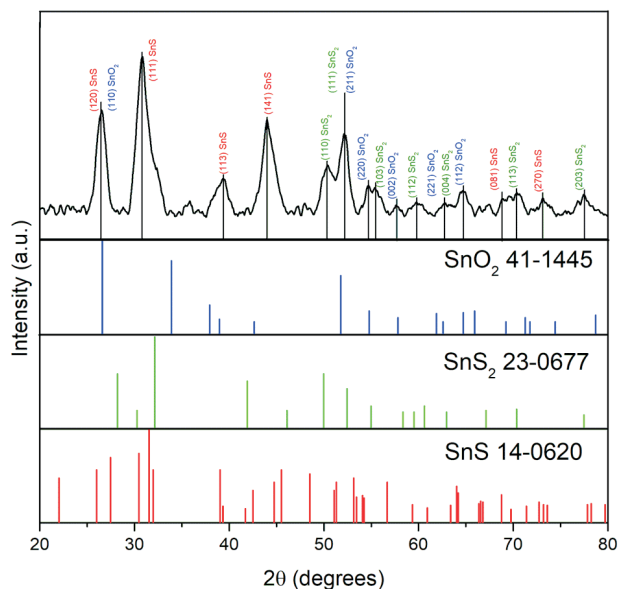


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма плівок SnS

дало нам змогу визначити розподіли часу життя, що пов'язані з різними процесами рекомбінації. У цьому випадку ми використовували безкоштовну демо-версію власного програмного забезпечення Fluorescence Analysis Technology (FAST), розробленого Edinburgh Instruments Ltd [34, 35]. Цей метод був більш детально представлений у наших попередніх роботах [36, 37]. Спектри fotocутливості виміряно за допомогою обладнання на базі спектрометра KSVU-23 [38, 39].

3. Результати та обговорення

3.1. Характеристика плівок SnS

На рис. 1 показано SEM-зображення наноструктурованих плівок SnS, отриманих шляхом розпилення чорнила. Згідно з результатами, представленими на рис. 1, морфологія поверхні плівок була пористою та наноструктурованою [32].

На рис. 2 показано дифрактограму рентгенівських променів плівок SnS [32]. Дифракційні відбиття під кутами $30,8^\circ$, $39,3^\circ$, $44,0^\circ$, $68,8^\circ$, $73,2^\circ$ відповідають площинам (111), (131), (141), (081), (270) орторомбічного SnS (JCPDS № 14-0620). Найбільш інтенсивний пік під кутом $26,5^\circ$ може бути як з орторомбічної фази SnS, так і з тетрагональної фази SnO₂, оскільки згідно з довідковими даними кожної сполуки під цим кутом існує відповідна площина. Піки під кутами $50,4^\circ$, $55,5^\circ$, $59,8^\circ$, $70,3^\circ$ і $77,5^\circ$ відповідають площинам (110), (103), (112), (113), (203) гексагонального SnS₂ (JCPDS № 23-0677), а піки та під кутами $54,7^\circ$, $57,7^\circ$, $62,8^\circ$, $64,8^\circ$ відповідають площинам (220), (002), (221), (112) тетрагонального SnO₂ (JCPDS № 41-1445).

3.2. Спектри поглинання та fotocутливості

Вивчення спектрів фотолумінесценції напівпровідникових наноструктурованих плівок вимагає даних про зонну структуру й природу електронних процесів, які визначають структуру їхніх оптичних спектрів. Це особливо важливо в випадку наявності різних кристалічних фаз, що типово для досліджуваних нами плівок сульфіду олова. У цьому випадку вимірювання спектра поглинання разом зі спектрами fotocутливості є дуже корисним для отримання вищезгаданої інформації. Тому в цій роботі було проведено саме цей тип досліджень плівок SnS.

На рис. 3, а показано спектр поглинання (крива 1) досліджуваних плівок за кімнатної температури. Як видно з рис. 3, а, спектр поглинання має сильно затягнутий край, який перекриває широку спектральну область від 1,0 еВ до 3,5 еВ. Слід зазначити, що форма краю поглинання не є монотонною й має кілька спектральних областей з різною крутизою. Очевидно, що наявність цих областей зумовлена різними електронними процесами, які можуть бути пов'язані з наявністю міжзонних оптичних переходів для різних кристалі-

чних фаз плівок сульфиду олова, включно з фазами SnS, SnS₂ і Sn₂S₃. Тому спектр поглинання може містити спектральні області, спричинені різними типами електронних переходів, які мають різну спектральну залежність спектрів поглинання. У цьому випадку також можна спостерігати поглинання, зумовлене оптичними переходами, що включають енергетичні зони й енергетичні рівні різних дефектів. Наявність цих переходів призводить до появи додаткового поглинання, що значно ускладнює форму краю поглинання.

Загальновідомо, що для визначення ширини забороненої зони напівпровідникових матеріалів зазвичай використовується апроксимація краю поглинання співвідношенням Таука [40]. Однак у нашому випадку, враховуючи складну форму краю поглинання досліджуваних плівок, коректно виконати таку апроксимацію неможливо [41]. Раніше [42, 43] було показано, що ефективним методом вивчення природи оптичних переходів, пов'язаних з різними електронними процесами в напівпровідникових матеріалах, є вимірювання їх фотоелектричних властивостей (спектрів фотопровідності або фотодифузійного струму). Це дає змогу визначити енергію оптичних переходів, які супроводжуються появою вільних носіїв заряду, а саме енергію міжзонних переходів або переходів між енергетичними зонами й рівнями дефектів. Таким чином, ми можемо отримати значення ширини забороненої зони, а також енергії іонізації рівнів дефектів і, таким чином, визначити тип кристалічної фази й тип дефектів в досліджуваних матеріалах.

Як видно з рис. 3, *a* (крива 2), спектр фоточутливості демонструє низку піків у точках 1081 нм (1,147 eV), 830 нм (1,494 eV), 725 нм (1,710 eV), 634 нм (1,955 eV), 595 нм (2,084 eV) і 387 нм (3,204 eV) в спектральних областях, що відповідають краю поглинання. Згідно з [44–46], поява піку в точці 1,147 eV може бути спричинена міжзонними непрямыми дозволенними переходами кристалічної фази SnS, оскільки ця енергія близька до ширини забороненої зони. Водночас, згідно з [47] і [48, 49], ширина забороненої зони SnS у випадку прямих дозволених переходів відповідає 1,70 і 1,79 eV відповідно. Отже, пік в точці 1,710 eV може бути пов'язаний з цим типом оптичних переходів фази SnS. Інший пік в точці 1,494 eV може бути результатом переходів між рівнем дефекта й енергетичною зоною. Енергія іонізації цього рівня відпо-

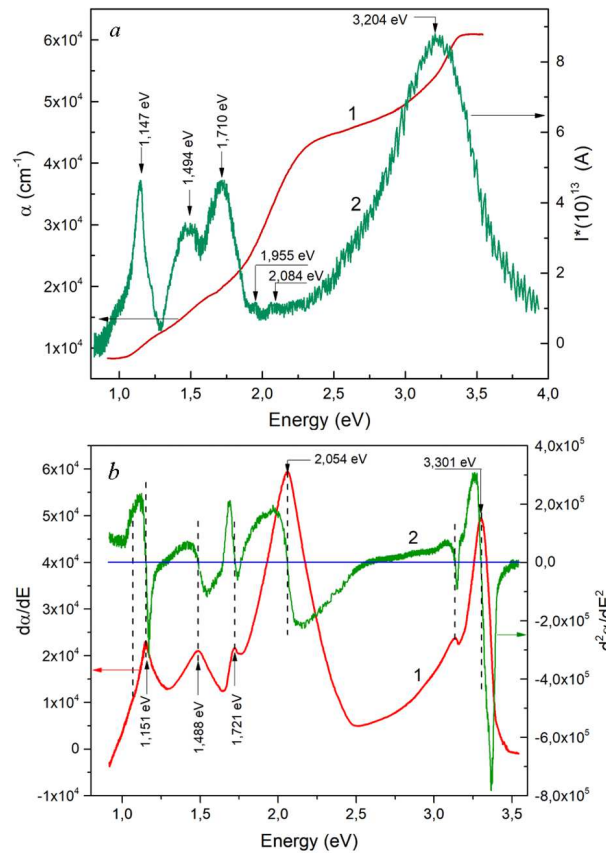


Рис. 3. Спектри поглинання (крива 1) і фоточутливості (крива 2) плівок за кімнатної температури (*a*). Спектри ACFD (крива 1) і ACSF (крива 2) плівок SnS (*b*)

відає 216 меВ. Це можна віднести до акцепторного рівня, який визначає р-тип провідності фази SnS. Піки в точках 2,084 eV та 1,955 eV можуть бути спричинені непрямыми забороненими переходами для іншої сполуки сульфиду олова, а саме SnS₂. На нашу думку, такі енергії відповідають міжзонним переходам і переходам між валентною зоною та донорним рівнем з енергією 129 меВ, що визначає n-тип провідності сполуки SnS₂. Найбільш інтенсивну лінію фоточутливості в точці 3,204 eV можна пов'язати з міжзонними прямими дозволеними переходами сполуки SnO₂.

3.3. Спектри ACFD і спектри ACSF

Крім того, для визначення ширини забороненої зони різних кристалічних фаз досліджуваних плівок SnS, а також, можливо, різних дефектів, було проведено аналіз спектрів першої й другої похідних

коефіцієнта поглинання, тобто спектрів ACFD і ACSД. Раніше метод ACFD був успішно використаний для визначення ширини забороненої зони в різних напівпровідникових наноматеріалах [50–52]. На рис. 3, *b* показано спектр ACFD плівок SnS (крива 1), який містить ряд піків, що відповідають максимальним значенням першої похідної коефіцієнта поглинання від енергії падаючого світла. Вони розташовані в точках з енергіями: 1,151, 1,488, 1,721, 2,054 і 3,30 еВ. Природу цих смуг можна встановити шляхом порівняння з особливостями спектра поглинання (див. рис. 3, *a*, крива 1). Зокрема, смуга ACFD в точці 1,151 еВ може відповідати міжзонним переходам, спричиненим непрямыми дозволенними переходами сполуки SnS. Це добре корелює зі значеннями ширини забороненої зони, отриманими в роботах: (0,9–1,1) еВ [53]; 1,08 еВ [54]; 1,27 еВ [55]. Водночас, особливість на довгохвильовому краю цієї смуги, розташована в точці 1,106 еВ, очевидно спричинена прямими оптичними переходами для сполуки Sn₂S₃. Ця додаткова структура в спектрі ACFD може бути спричинена також наявністю дефекту в сполуці SnS з енергією іонізації 91 меВ, що має відповідати неглибокому донорному рівню в сполуці SnS. Однак це малоймовірно, оскільки ця сполука має р-тип провідності.

Смуга ACFD в точці 1,488 еВ може відповідати смузі прямих дозволених переходів SnS, що спостерігається в точці 1,43 еВ [56]. Водночас спостережувана смуга в точці 1,721 еВ близька до значень 1,70 еВ та 1,79 еВ і також може бути ідентифікована з цим типом оптичних переходів [57–59]. Ми припускаємо, що смуга в точці 1,488 еВ також спричинена подібним типом оптичних переходів, включно з дефектним рівнем та одну з енергетичних зон SnS. Енергія зв'язку такого рівня повинна становити 233 меВ. Це акцепторний рівень, який визначає р-тип провідності цієї сполуки. Таким дефектом може бути вакансія олова (V_{Sn}), яка відповідає за р-тип провідності та діє як відносно глибокий рівень [60].

Смугу ACFD в точці 2,054 еВ можна пов'язати з проявом непрямих заборонених переходів сполуки SnS₂. Згідно з [45–47], ширина забороненої зони цієї сполуки становить 2,07, 2,2 і 2,41 еВ, відповідно. Слід зазначити, що на довгохвильовому крилі смуги в точці 2,054 еВ присутня особливість у вигляді вигину в точці з енергією 1,91 еВ. Поява такої осо-

бливості може свідчити про можливий прояв для SnS₂ оптичних переходів, що включають неглибокий рівень з енергією близько 100 меВ та одну з енергетичних зон. На нашу думку, цей рівень може бути донорним рівнем, що добре узгоджується з n-типом провідності SnS₂.

У спектрі ACFD також спостерігається смуга в точці 3,30 еВ, яку можна пов'язати з наявністю домішкової фази SnO₂, що належить до широкозонних напівпровідникових матеріалів ($E_g = 3,6$ еВ). Таким чином, поява цієї смуги може бути спричинена поглинанням тонкого шару SnO₂, що утворюється на поверхні плівок SnS.

На нашу думку, дослідження спектрів другої похідної коефіцієнта поглинання є актуальним, оскільки в цьому випадку ми сподіваємося отримати точнішу інформацію щодо енергетичного положення електронних переходів, а також визначити півширину смуг ACFD. Останні дані дають змогу отримати інформацію щодо однорідності досліджуваних матеріалів, що дуже важливо для оптимізації кристалічної й оптичної якості в результаті їх термічного відпалу.

Спектр ACSД досліджуваних плівок показано на рис. 3, *b* (крива 2). Як видно з цього рисунка, особливістю такого спектру є те, що максимуми смуг ACFD відповідають енергетичним положенням, що визначаються перетином спектральної залежності другої похідної коефіцієнта поглинання з віссю абсцис. Це дає змогу точніше визначати енергію оптичних переходів, пов'язаних з певним типом електронних переходів. Вертикальні лінії, показані на рисунку, є підтвердженням цього. Таким чином, у спектрі ACSД спостерігається низка таких перетинів у точках з енергіями 1,149, 1,488, 1,724, 2,058, 3,137 і 3,300 еВ, які збігаються з максимумами смуг ACFD.

Слід зазначити, що кожна смуга у спектрі ACSД має особливість у вигляді дисперсійної кривої, де перетин з віссю абсцис визначає енергію електронних переходів, а різниця між мінімумом на короткохвильовій стороні спектра й максимумом на довгохвильовій стороні визначає півширину смуг ACFD. Останні, як видно з рис. 3, *b* (крива 2), добре корелюють зі смугами fotocувливості плівок SnS, пов'язаними з певними типами електронних переходів. Таким чином, ці півширини, очевидно, безпосередньо пов'язані з кристалічною й оптичною якістю досліджуваних наноматеріалів.

Важливо зазначити, що в цьому випадку півширину смуги можна визначити з достатньою точністю також у разі її помітного перекриття з іншими смугами на довгохвильових або короткохвильових краях. Це чітко видно для смуг ACFD в точках з енергіями 1,149 і 3,300 еВ, де ці значення відповідають приблизно 30 та 110 меВ.

3.4. Спектри стаціонарної фотолюмінесценції

Ефективним методом вивчення природи електронних процесів, пов'язаних з наявністю різних кристалічних фаз у плівках сульфиду олова, є також вивчення їх низькотемпературних спектрів фотолюмінесценції [61–64]. Аналіз таких спектрів дає змогу виявити наявність різних кристалічних фаз, оскільки енергії процесів рекомбінації будуть для них різними. Водночас можуть виникнути певні труднощі, оскільки крім оптичних переходів, спричинених міжзонними переходами, можуть відбуватися також переходи, що включають енергетичні рівні станів дефектів. Тому смуги фотолюмінесценції мають різну природу і можуть перекриватися, і це суттєво ускладнює аналіз структури спектрів низькотемпературної фотолюмінесценції. Слід зазначити, що вивчення спектрів фотолюмінесценції також дає змогу отримати інформацію про однорідність досліджуваних плівок, оскільки структура спектрів фотолюмінесценції дуже чутлива до наявності різних кристалічних фаз і структурних дефектів.

На рис. 4 показано низькотемпературний (4,5 К) спектр ФЛ плівок сульфиду олова. Цей спектр відповідає центральній частині (зразок 1) досліджуваного матеріалу ($20 \times 20 \text{ мм}^2$), що становить понад 90% його площі. Таким чином, форма спектрів ФЛ однакова для основної частини поверхні досліджуваних зразків, що свідчить про високу однорідність таких плівок. Однак, як буде показано нижче, форма спектра ФЛ помітно відрізняється на краях досліджуваного зразка. Збудження ФЛ здійснювалося світлодіодом з довжиною хвилі 274 нм. Тут спостерігаються три смуги ФЛ: при 451 нм (2,75 еВ), 590 нм (2,10 еВ) і 715 нм (1,73 еВ). Раніше в [65] спостерігалася смуга фотолюмінесценції в точці 720 нм, яка зумовлена міжзонними переходами. Згідно з результатами рентгенівської дифракції, як зазначалось, досліджувані плівки,

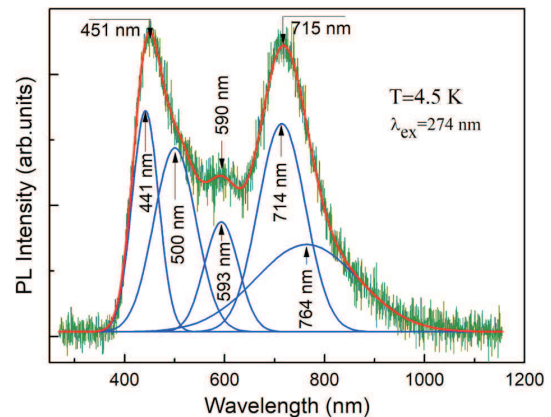


Рис. 4. Низькотемпературна фотолюмінесценція тонких плівок SnS (зразок 1)

окрім основної фази SnS, містять також інші фази (SnS_2 та SnO_2). Отже, структура спектра фотолюмінесценції може бути зумовлена наявністю в досліджуваних плівках різних кристалічних фаз. Як видно з рис. 4, найкоротшу смугу фотолюмінесценції в точці 451 нм не можна ідентифікувати з жодною кристалічною фазою сульфиду олова, оскільки її енергетичне положення значно перевищує значення ширини забороненої зони. Отже, ця смуга фотолюмінесценції, очевидно, зумовлена наявністю фази SnO_2 . Як було показано в [65], плівки SnO_2 демонструють піки фотолюмінесценції в точках 371 нм і 430 нм, які пов'язані з деяким випромінюванням поблизу краю зони та поверхневими дефектами наночастинок SnO_2 , відповідно. Було показано, що випромінювання смуги фотолюмінесценції в точці 430 нм залежить від форми наночастинок [66]. Слід зазначити, що малі наночастинки SnO_2 мають багато дефектів, таких як вакансії кисню, через велику площу поверхні. Тому інтенсивність фотолюмінесценції цієї смуги повинна зростати зі зменшенням розміру наночастинок. Вимірювання фотолюмінесценції наночастинок SnO_2 також були проведені в [66], де спостерігалися смуги в точках 470 нм і 480 нм. Ці смуги пов'язані з випромінюванням з поверхневих та глибоких пасток.

Як видно з рисунка 4, апроксимація деконволюції спектра фотолюмінесценції показує наявність п'яти компонентів у точках 441 нм (2,81 еВ), 500 нм (2,48 еВ), 593 нм (2,09 еВ), 714 нм (1,73 еВ) і 764 нм (1,62 еВ). На нашу думку, поява смуг фотолюмінесценції у точках 441 нм і 500 нм може

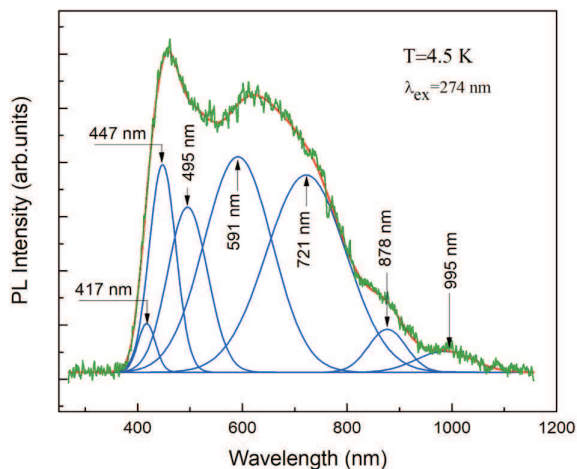


Рис. 5. Спектр фотолумінесценції при низьких температурах (4,5 К) плівок сульфїду олова (зразок 2)

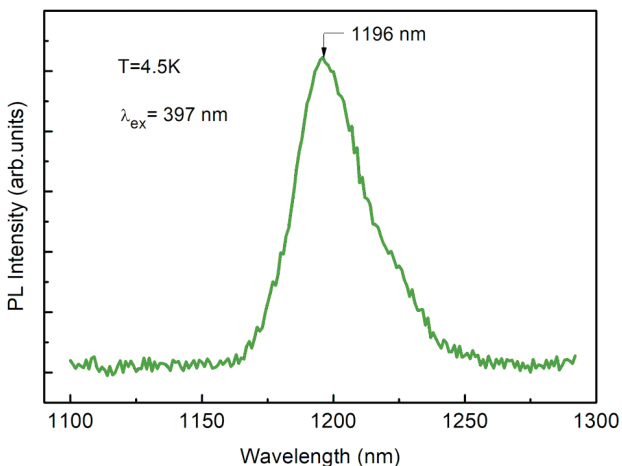


Рис. 6. Низькотемпературна фотолумінесценція плівок SnS, збуджена 395 нм

бути пов'язана з участю в процесі рекомбінації дефектів в об'ємі й на поверхні наночастинок SnO₂ відповідно. В [67] спостерігалися дві смуги сильної інтенсивності у точках 549 нм і 700 нм для SnS₂ із шириною забороненої зони близько 2,2 еВ, що автори пояснюють такими механізмами: процесами рекомбінації, що включають власні дефекти, зв'язані екситони, дефекти, спричинені напруженнями в плівках, і домішковими станами. Очевидно, що смуга фотолумінесценції в точці 593 нм зумовлена фазою SnS₂. Водночас, смугу в точці 714 нм можна пов'язати з наявністю фази SnS, що відповідає прямим дозволеним переходам [65]. Цей ре-

зультат також корелює з даними вимірювань поглинання та фотопровідності. Інша смуга в точці 764 нм, також пов'язана з цим типом оптичного переходу, може бути зумовлена випромінюванням, що включає неглибокий рівень дефектів з енергією іонізації, що дорівнює приблизно 100 меВ.

На рис. 5 показано низькотемпературний спектр фотолумінесценції плівок сульфїду олова (зразок 2). У цьому випадку випромінювання вимірювалося приблизно за три мм від краю досліджуваного зразка SnS. Як видно з рис. 5, деконволюційна апроксимація відображає сім компонентів спектру фотолумінесценції в точках 417 нм (2,97 еВ), 447 нм (2,80 еВ), 495 нм (2,50 еВ), 591 нм (2,10 еВ), 721 нм (1,72 еВ), 878 нм (1,41 еВ), 995 нм (1,25 еВ). Тут короткохвильова область спектру фотолумінесценції містить три компоненти в точках 417 нм, 447 нм і 495 нм. Це вказує на те, що в цьому випадку для наночастинок SnO₂ спостерігаються процеси рекомбінації, що включають три рівні дефектів з різною енергією іонізації. Ще дві смуги фотолумінесценції в точках 591 нм і 721 нм зумовлені процесами рекомбінації, пов'язаними з міжзонними оптичними переходами фаз SnS₂ і SnS відповідно. Водночас, смуга фотолумінесценції в точці 878 нм, очевидно, зумовлена подібними оптичними переходами, що включають рівень дефектів, який раніше спостерігався у спектрі fotocувливості. Поява смуги фотолумінесценції в точці 995 нм може бути пов'язана з непрямыми міжзонними переходами фази SnS.

Таким чином, аналіз структури спектрів фотолумінесценції показує, що отримані плівки сульфїду олова для зразків 1 та 2 є однорідними з точки зору наявності різних кристалічних фаз. Однак кількість їхніх власних структурних дефектів різна. Для зразків, отриманих поблизу краю нанесених плівок (зразок 2), кількість таких дефектів помітно зростає.

На рис. 6 показано спектр фотолумінесценції наноструктурованих плівок SnS за гелієвих температур, отриманий за допомогою оптичного збудження в точці 395 нм, де виявлено досить вузьку смугу в точці 1196 нм (1,037 еВ). Враховуючи, що ширина забороненої зони для домішкової вторинної фази Sn₂S₃ становить близько 1,0 еВ, можна припустити, що така смуга зумовлена процесами рекомбінації, що включають енергетичні смуги цієї сполуки, або випромінюванням екситонних станів.

3.5. Кінетика фотолюмінесценції та її аналіз

Вивчення фотолюмінесценції з часовим розділенням наноструктурованих напівпровідникових плівок дає змогу отримати важливу інформацію про часову еволюцію різних процесів електронної рекомбінації, тобто особливості їхніх електронних властивостей, які визначають швидкодію пристроїв, розроблених на основі досліджуваних матеріалів. Слід зазначити, що час життя різних електронних процесів залежить від наявності власних і домішкових дефектів у таких матеріалах, а також вторинних кристалічних фаз.

Вивчення кінетичних залежностей смуг фотолюмінесценції дає змогу отримати інформацію про їх часову еволюцію [38] та час загасання фотолюмінесценції [36, 37], що є дуже корисним для встановлення природи електронних процесів і швидкодії досліджуваних наноструктурних матеріалів, що в подальшому визначатиме ефективність їхнього застосування. У цьому випадку ми можемо отримати середній час життя, а також розподіл часів життя окремих збуджених станів. Аналіз отриманих результатів дає змогу детально вивчити природу різних дефектів та їх вплив на електронні процеси.

У роботі представлено дослідження кінетики окремих смуг в спектрах фотолюмінесценції наноструктурованих плівок SnS. Такі дослідження дали змогу визначити час життя для різних рекомбінаційних процесів і, таким чином, отримати додаткову інформацію про їхню природу, пов'язану з певним типом оптичних переходів, яка визначається енергією таких оптичних переходів. На рис. 7 показано спектр фотолюмінесценції SnS, отриманий за кімнатної температури. Видно, що цей спектр демонструє структуру в якій проявляються смуги високої інтенсивності в точках 450 і 500 нм, а також слабші смуги в точках 596 і 684 нм. Чутливість спектрометра уможливила проведення дослідження кінетики фотолюмінесценції для смуг фотолюмінесценції в точках 450 і 596 нм.

На рис. 8 показано експериментально отриману часову залежність затухання фотолюмінесценції для плівок SnS для довжини хвилі 450 нм, що відповідає максимуму найкороткохвильовішої смуги ФЛ. Видно, що час затухання переважно охоплює часовий інтервал до 15 нс. Згодом експерименталь-

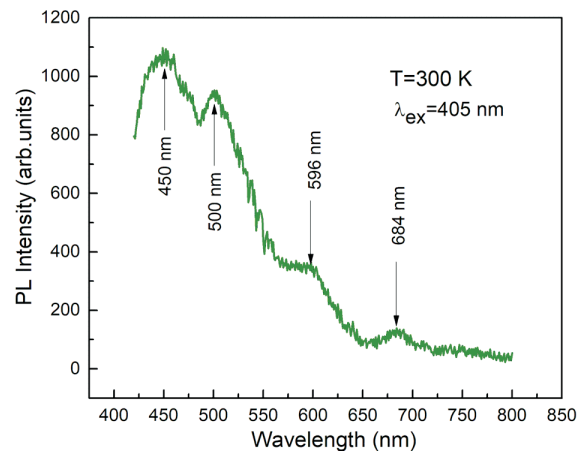


Рис. 7. Спектр фотолюмінесценції плівок SnS за кімнатної температури

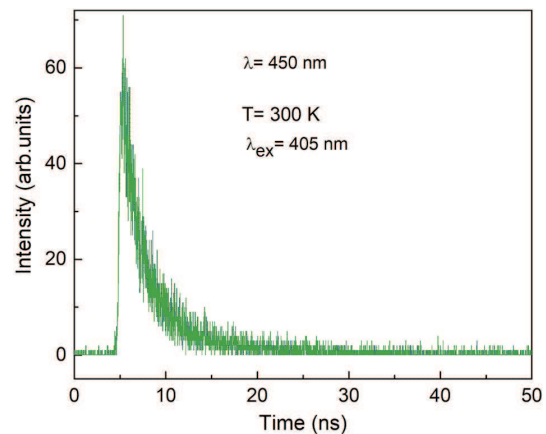


Рис. 8. Експериментальна кінетика смуги фотолюмінесценції в точці 450 нм наночастинок SnS зі збудженням імпульсним лазером з довжиною хвилі 405 нм

ні результати було апроксимовано не однією експоненційною функцією чи сумою двох функцій, як це зазвичай робиться в літературі, а натомість ми виконали аналіз кінетики затухання фотолюмінесценції, використовуючи непараметричний підхід реконструкції розподілу часу життя, що базується на реконволюції та методі невід'ємних найменших квадратів. Такий аналіз дає змогу відновити складні багатоекспоненціальні компоненти затухання без припущення заздалегідь визначеної кінетичної моделі, що робить її придатною для систем, що демонструють дисперсійну або сильно гетерогенну динаміку рекомбінації. Аналіз виконує реконволюцію з логарифмічно розташованим базисом експо-

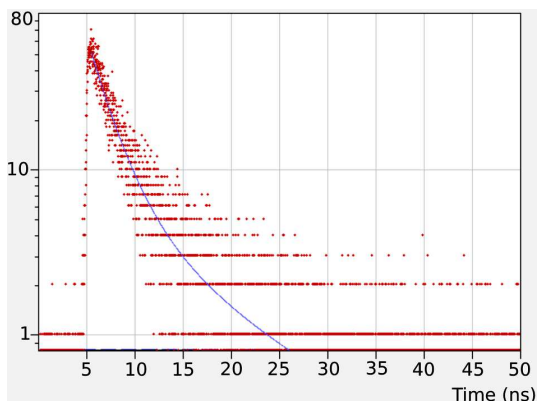


Рис. 9. Кінетика затухання фотолюмінесценції наночастинок SnS за кімнатної температури для довжини хвилі 450 нм та її апроксимація сумою 200 експоненціальних компонентів

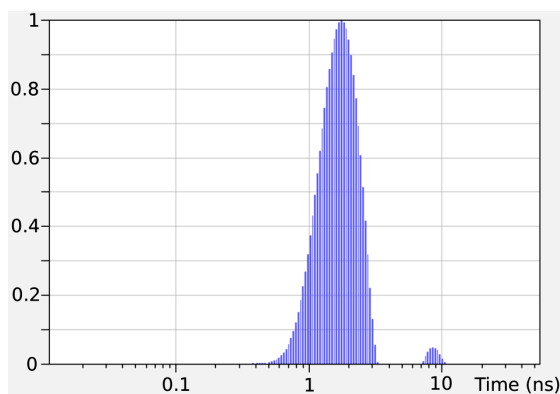


Рис. 10. Розподіл часів рекомбінації для наночастинок SnS на довжині хвилі 450 нм (2,75 еВ) з енергетичним вікном 5 меВ

Таблиця 1. Параметри, отримані за допомогою апроксимації кривої затухання фотолюмінесценції з $\lambda = 450$ нм

№ піка	f (%)	τ , нс	T , нс
1	93,46	1,707	1,758
2	6,5396	8,676	8,540

Примітка: f – внесок смуги в загальну ФЛ (частка площі), τ – положення піку за вагою (центроїд смуги), T – положення піку за висотою (τ для максимальної амплітуди).

ненціальних ядер, а також відновлення амплітуди за допомогою методу проєктовано-градієнтних невід’ємних найменших квадратів (PG-NNLS). Це дає змогу ефективно апроксимувати експериментальні дані серією з кількох сотень (ми використо-

ували 200) експоненціальних компонентів з фіксованими τ_i , рівномірно розподіленими у логарифмічному масштабі. $I(t) = \sum_{i=1}^N F\tau_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$ та відновлювати розподіл амплітуд $F\tau_i$ (розподіл за часом життя).

Такий підхід був раніше запропонований і використаний нами в [36, 37]. У цьому випадку, в результаті такого аналізу, отримується не усереднений час життя по ансамблю наночастинок, а розподіл часів життя для різних процесів рекомбінації.

На рис. 9 показано такий аналіз експериментально отриманої кінетичної залежності затухання фотолюмінесценції за допомогою описаного вище методу. На рис. 10 показано відновлений розподіл часів життя процесів рекомбінації, що відбуваються для довжини хвилі 450 нм з енергетичним вікном 5 меВ.

Як видно з рис. 10, у розподілі часів життя процесів рекомбінації спостерігаються дві відносно широкі смуги з максимумами в наносекундному діапазоні з часами 1,707 нс і 8,676 нс. Слід зазначити, що, як випливає з табл. 1, внесок першої смуги розподілу є визначальним і становить 93,46%. Напівширина такої смуги становить близько 2 нс, тобто, враховуючи значення максимуму розподілу, вона є досить значною.

Як було показано раніше під час вимірювання спектрів фотолюмінесценції наноструктурованих плівок SnS з $T = 4,5$ К, смуга випромінювання при 450 нм зумовлена процесами рекомбінації для вторинної фази SnO₂ за участю поверхневих станів, які виникають на поверхні синтезованих наночастинок різних розмірів.

Енергія й часи життя таких станів сильно залежать від розмірів наночастинок на поверхні яких вони утворюються. Для таких наночастинок завжди існує певний розподіл величини розтягнутості поверхневих зв’язків, в залежності від їхніх розмірів. Наявність такого розподілу в поверхневих станах призводить до прояву відповідного розподілу часів життя відповідних процесів рекомбінації. Слід зазначити, що енергія таких процесів рекомбінації не сильно відрізняється, тобто міститься в межах енергетичного вікна даних вимірювань (близько 5 меВ).

На рис. 11 представлено експериментально отримані кінетичні залежності затухання фотолюмінесценції (ФЛ) у точці 596 нм, який відповідає ма-

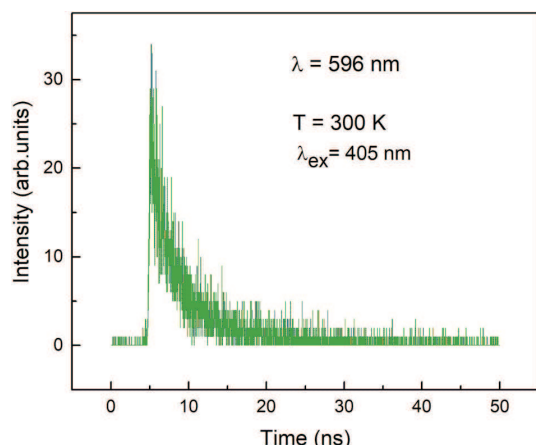


Рис. 11. Кінетика затухання фотолюмінесценції наночастинок SnS за кімнатної температури для довжини хвилі 596 нм

Таблиця 2. Параметри, отримані за допомогою апроксимації кривої затухання фотолюмінесценції з $\lambda = 596$ нм

№ піка	f (%)	τ , нс	T , нс
1	8,0e-6	0,013	0,012
2	88,68	2,329	2,257
3	11,32	13,815	13,493

ксімуму іншої інтенсивної смуги. Аналіз кінетики затухання ФЛ і відновлений розподіл часів життя для процесів рекомбінації, що відбуваються на довжині хвилі 596 нм, представлені на рис. 12 та рис. 13, відповідно, а параметри, отримані в результаті аналізу експериментального затухання ФЛ, наведені в табл. 2. Отримані результати вказують на те, що теоретично спостерігаються три максимуми розподілу. Однак внесок смуги розподілу в субнаносекундному діапазоні практично дорівнює 0. Найбільший внесок робить смуга розподілу часу життя з максимумом у точці 2,257 нс (88,68%), а інша в точці 13,493 нс становить близько 11,32%.

Насправді, якісний розподіл часів життя на довжинах хвиль 450 і 596 нм близький. Різниця полягає в тому, що в точці 596 нм максимуми часів розподілу дещо зміщені в бік довших часів життя. Це може свідчити про те, що для сполуки SnS₂ досліджуваний ансамбль наночастинок має різні набори наночастинок з двома середніми розмірами. Більше того, в кожному наборі все ще існує

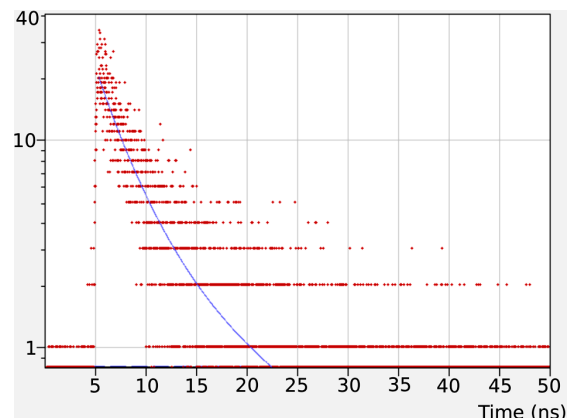


Рис. 12. Кінетика затухання фотолюмінесценції наночастинок SnS за кімнатної температури для довжини хвилі 596 нм та її апроксимація сумою 200 експоненціальних компонентів

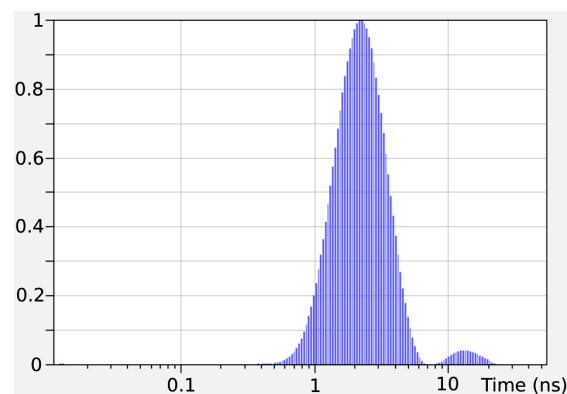


Рис. 13. Розподіл часів рекомбінації для наночастинок SnS на довжині хвилі 596 нм (2,08 eV) з енергетичним вікном 5 меВ

невелика дисперсія розмірів таких наночастинок, що призводить до певної дисперсії в розподілі часів життя процесів рекомбінації, пов'язаних з такими наночастинами.

4. Висновки

У цій роботі досліджувалися спектри поглинання й fotocутливості, а також стаціонарна фотолюмінесценція та її кінетика товстих (близько 30 мкм) наноструктурованих плівок SnS. Плівки отримувалися шляхом розпилення чорнил, виготовлених із суспензії наночастинок, на скляні підкладки. Вони мають орторомбічну фазу SnS, а середні розміри наночастинок становлять близько 20 нм. Такі плівки містять невелику кількість небажаних фаз SnS₂, SnO₂ і, можливо, Sn₂S₃.

На основі результатів досліджень поглинання й аналізу їхніх спектрів ACFD та ACSF, визначено значення ширини забороненої зони для різних кристалічних фаз SnS, а також для фази SnO₂. Показано, що метод ACSF дозволяє точніше визначити енергію оптичних переходів, пов'язаних з певним типом електронних переходів. Водночас, напівширина смуги ACSF дає змогу з високою точністю визначити ширину заборонених зон, а також отримувати інформацію щодо однорідності досліджуваних матеріалів. Показано, що структура фотолюмінесценції досліджуваних плівок може бути зумовлена наявністю в них різних кристалічних фаз, а також різних дефектів, енергії іонізації яких також було визначено.

Дослідження фотолюмінесценції з розділенням у часі наноструктурованих плівок SnS виявили складну, багатокомпонентну динаміку рекомбінації, що характеризується широкими розподілами часів життя, пов'язаними з гетерогенними каналами рекомбінації. Для смуги фотолюмінесценції в точці 450 нм рекомбінація визначається переважно короткочасною компонентою (~1,7 нс) з незначним внеском довгочасної компоненти, що узгоджується з рекомбінацією через поверхневі стани у вторинній фазі SnO₂. Подібна поведінка спостерігається в точці 596 нм, проте характерні часи життя зміщені в бік більших значень, що вказує на розмірні ефекти в межах різних підансамблів наночастинок. Отримані результати демонструють, що аналіз розподілу часів життя забезпечує детальне розуміння процесів рекомбінації, пов'язаних з дефектами й поверхневими станами, і є необхідним для розуміння та оптимізації оптоелектронних властивостей наноструктурованих матеріалів на основі SnS.

Показано, що часи життя збуджених станів у досліджуваних плівках містяться в наносекундному діапазоні.

Отже, наноструктуровані плівки SnS є ефективними швидкодійними матеріалами, придатними для створення на їх основі екологічних абсорбційних шарів для сонячних елементів.

1. Martin A. Green, Ewan D. Dunlop, Masahiro Yoshita, Nikos Kopidakis, Karsten Bothe, Gerald Siefer, Xiaojing Hao, Jessica Yajie Jiang. Solar Cell Efficiency Tables (Version 66). *Progress in Photovoltaics: Res. Appl.* **33**, 795 (2025).

2. <https://www.longi.com/en/news/>.
3. B.M. Kayes, H. Nie, R. Twist *et al.* 27.6% Conversion Efficiency, a New Record for Single-Junction Solar Cells Under 1 Sun Illumination. In: *Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2011).
4. M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, H. Sugimoto. Cd-free Cu (In, Ga)(Se, S)₂ Thin-Film Solar Cell With a New World Record Efficacy of 23.35%. In: *46th IEEE PVSC, Chicago, IL, June 19, 2019*.
5. M.J. Keevers, T.L. Young, U. Schubert, M.A. Green. 10% efficient CSG minimodules. In: *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan* (2007).
6. L. Han, A. Fukui, Y. Chiba *et al.* Integrated dye-sensitized solar cell module with conversion efficiency of 8.2%. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 013305 (2009).
7. L. Han, A. Fukui, Y. Chiba *et al.* Integrated dye-sensitized solar cell module with conversion efficiency of 8.2%. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 013305 (2009).
8. J. Faisst, E. Jiang, S. Bogati *et al.* Organic solar cell with an active area >1 cm² achieving 15.8% certified efficiency using optimized VIS-NIR anti-reflection coating. *Solar RRL* **7**, 2300663 (2023).
9. S. Sohila, M. Rajalakshmi, Chanchal Ghosh, A.K. Arora, C. Muthamizhchelvan. Optical and Raman scattering studies on SnS nanoparticles. *J. Alloys and Compounds* **509**, 5843 (2011).
10. G.H. Yue, W. Wang, L.S. Wang, X. Wang, P.X. Yan, Y. Chen, D.L. Peng. The effect of anneal temperature on physical properties of SnS films. *J. Alloys and Compounds* **474**, 445 (2009).
11. Juran Kim, Jayeong Kim, Seokhyun Yoon, Jeong-yoon Kang, Chan Wook Jeon, William Jo. Single phase formation of SnS competing with SnS₂ and Sn₂S₃ for photovoltaic applications: Optoelectronic characteristics of thin-film surfaces and interfaces. *J. Phys. Chem. C* **122** (6), 3523 (2018).
12. Yu. Kumagai, Lee A. Burton, Aron Walsh, Fumiyasu Oba. Electronic Structure and Defect Physics of Tin Sulfides: SnS, Sn₂S₃, and SnS₂. *Phys. Rev. Appl.* **6**, 014009 (2016).
13. Md A.M. Patwary, Md A.Hossain, B.C. Ghos, J. Chakrabarty, S.R. Haque, S.A. Rupa, J. Uddin, T. Tanaka, Copper oxide nanostructured thin films processed by SILAR for optoelectronic applications, *RSC Advances* **12**, 32853 (2022).
14. X. Han, L. Wang, H. Ling, Z. Ge, X. Lin, X. Dai, H. Chen. Critical review of thermochemical energy storage systems based on cobalt, manganese, and copper oxides. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **158**, 112076 (2022).
15. A.S. Zoolfaka, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O'Mullane, K. Kalantar-zadeh. Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications, *J. Mater. Chem. C* **2**, 5247 (2014).

16. D. Cabrera-Germana, J.A. García-Valenzuelab, M. Cota-Leala, M. Martínez-Gila, R. Acevedo, M. Sotelo-Lerma. Detailed characterization of good-quality SnS thin films obtained by chemical solution deposition at different reaction temperatures. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **89**, 131 (2019).
17. I. Ammar, A. Gassoumi, A. Akkari, F. Delpech, S. Ammar, N. Turki-Kamoun. Deposition of SnS thin films by chemical bath deposition method: Effect of surfactants. *Eur. Phys. J. Plus.* **134**, 505 (2019).
18. W. Shan, Z. Fu, M. Ma, Z. Liu, Z. Xue, J. Xu, F. Zhang, Yo. Li. Facile Chemical bath synthesis of SnS nanosheets and their ethanol sensing properties. *Sens.* **19**, 2581 (2019).
19. E. Sutter, J. Wang, P. Sutter. Surface passivation by excess sulfur for controlled synthesis of large, Thin SnS flakes. *Chem. Mater.* **32** (18), 8034 (2020).
20. K.J. Yu, Z. Yan, M. Han, J.A. Rogers. Inorganic semiconducting materials for flexible and stretchable electronics. *npj Flexible Electronics* **1**, 4 (2017).
21. G. Qinglei, Di Zengfeng. *Inorganic Flexible Electronics: Materials, Strategies, and Applications*. Editor by Yongfeng Mei, Gaoshan Huang, Xiuling Li (Wiley, 2022).
22. S. Huang, Y. Liu, Y. Zhao, Z. Ren, C.F. Guo. Flexible Electronics: Stretchable electrodes and their future. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1805924 (2019).
23. P. Pramanik, P.K. Basu, S. Biswas. Preparation and characterization of chemically deposited tin(II) sulphide thin films. *Thin Solid Films* **150**, 269 (1987).
24. G. Valiukonis, D.A. Guseinova, G. Krivaite, A. Sileica. Optical spectra and energy band structure of layer-type $A^{IV}B^{VI}$ compounds. *Phys. Status Solidi B* **135**, 299 (1986).
25. T. Jiang, G.A. Ozin, A. Verma, R.L. Bedard. Adsorption and sensing properties of microporous layered tin sulfide materials. *J. Mater. Chem.* **7**, 1649 (1998).
26. L.A. Burton, D. Colombara, R.D. Abellon, F.C. Grozema, L.M. Peter, T.J. Savenije, G. Dennler, A. Walsh. Synthesis, characterization, and electronic structure of single crystal SnS, Sn_2S_3 , and SnS_2 . *Chem. Mater.* **25**, 4908 (2013).
27. Juran Kim, Jayeong Kim, Seokhyun Yoon, Jeong-yoon Kang, Chan Wook Jeon, William Jo. Single phase formation of SnS competing with SnS_2 and Sn_2S_3 for photovoltaic applications: Optoelectronic characteristics of thin-film surfaces and interfaces. *J. Phys. Chem. C* **122** (6), 3523 (2018).
28. Yu. Kumagai, L.A. Burton, A. Walsh, F. Oba. Electronic structure and defect physics of tin sulfides: SnS, Sn_2S_3 , and SnS_2 . *Phys. Rev. App.* **6**, 014009 (2016).
29. L.A. Burton, D. Colombara, R.D. Abellon, F.C. Grozema, L.M. Peter, T.J. Savenije, G. Dennler, A. Walsh. Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single Crystal SnS, Sn_2S_3 , and SnS_2 . *Chem. Mater.* **25**, 4908 (2013).
30. G.L. Araujo, A. Marti. Absolute limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **33**, 213 (1994).
31. A.R. Garcia-Angelmo, R. Romano-Trujillo, J. Campos-Alvarez, O. Gomez-Daza, M.T.S. Nair, P.K. Nair. Thin film solar cell of SnS absorber with cubic crystalline structure. *Phys. Status Solidi A* **212** (10), 2332 (2015).
32. Yu.P. Gnatenko, A.P. Bukivskii, V.Yu. Yevdokymenko, A.S. Opanasyuk, P.M. Bukivskij, S.A. Iliash, I.G. Vertegel, O.I. Ovcharenko, R.V. Gamernyk. Optical and photoelectric properties of nanostructured SnS films obtained by spraying ink using a nanoparticle suspension. *Mater. Res. Express* **11** (12), 125002 (2024).
33. V. Yevdokymenko, R. Pshenychnyi, O. Dobrozhan, A. Opanasyuk, Yu. Gnatenko, P. Bukivskij, O. Klymov, V. Muñoz-Sanjosé. Structural, microstructural, and optical properties of SnS films deposited by spraying the nanoink with post-growth temperature treatment. *Appl. Phys. A* **130**, 593 (2024).
34. <https://www.edinst.com/product/advanced-fast-software/>.
35. *FAST Advanced Analysis of Fluorescence Kinetics* (Edinburgh Instruments Ltd, 2011).
36. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski. Photoluminescence lifetime studies of PbI_2 nanoclusters and microcrystallites in $Pb_{0.30}Cd_{0.70}I_2$ alloys. *J. Phys. Chem. Sol.* **120**, 147 (2018).
37. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko. Study of the photoluminescence kinetics of heterogeneous nanostructured $Pb_{0.30}Cd_{0.70}I_2$ solid solutions. *Mater. Chem. Phys.* **199**, 577 (2017).
38. Yu.P. Gnatenko, P.M. Bukivskij, Yu.P. Piryatinski, A.P. Bukivskii, P.A. Skubenko, R.V. Gamernyk. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of excitons in layered semiconductor PbI_2 nanoclusters. *J. Appl. Phys.* **112**, 093708 (2012).
39. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, P.M. Bukivskij, M.S. Furrier, L.M. Tarakhan, R.V. Gamernyk. Photoluminescence and photoelectric properties of CdTe crystals doped with Mo. *Physica B: Condensed Matter.* **546**, 411737 (2020).
40. J. Tauc. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* **3**, 37 (1968).
41. Yu.P. Gnatenko, P.M. Bukivskij, M.S. Furrier, A.P. Bukivskii, A.S. Opanasyuk. Temperature dependence of the band gap of high optical quality CdS: Dy thin films based on exciton spectra. *Mater. Res. Express* **5**, 125902 (2018).
42. Yu.P. Gnatenko, I.O. Faryna, P.M. Bukivskij, O.A. Shigiltchoff, R.V. Gamernyk, S.Yu. Paranchych, L.D. Paranchych. Optical and photoelectric properties of vanadium-doped $Cd_{1-x}Hg_xTe$ crystals. *J. Phys.: Condensed Matter* **14** (29), 7027 (2002).
43. Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski, R.V. Gamernyk, I.O. Faryna, P.M. Bukivskij, S.Yu. Paranchych, L.D. Paranchych. Elaboration of new uncooled detector materials

- highly sensitive in the near-IR region. *SPIE, Materials for Infrared Detectors III*, V, **5209**, 156 (2003).
44. Z. Zainal, M.Z. Hussein, A. Ghazali. Cathodic electrodeposition of SnS thin films from aqueous solution. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **40**, 347 (1996).
 45. W. Albers, C. Haas, H.J. Vink, J.D. Wasscher. Investigations on SnS. *J. Appl. Phys.* **32**, 2220 (1961).
 46. S. Lopez, A. Ortiz. Spray pyrolysis deposition of Sn_xS_y thin films. *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 2130 (1994).
 47. O.E. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes, R. Miles. Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices. *Thin Solid Films* **517**, 2485 (2009).
 48. M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio-Silver, M. Calixto. Structural, optical, and electrical properties of tin sulfide thin films grown by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* **517**, 2497 (2009).
 49. A.J. Ragina, K.V. Murali, K.C. Preetha, K. Deepa, T.L. Remadevi. A study of optical parameters of tin sulphide thin films using the Swanepoel method. In: *Optics: Phenomena, Materials, Devices, and Characterization 2011: International Conference on Light, AIP Conference Proceedings* **1391**, 752 (2011).
 50. A. Voznyi, V. Kosyak, P. Onufrijevs, L. Grase, J. Vecstaudza, A. Opanasyuk, A. Medvid'. Laser-induced SnS₂-SnS phase transition and surface modification in SnS₂ thin films. *J. Alloys Compd.* **688**, 130 (2016).
 51. L. Attou, B. Jaber, H. Ez-Zahraouy. Effect of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties of CuO nanoparticles, *Mediterr. J. Chem.* **7** (5), 308 (2018).
 52. A.E. Abdelrahman, W.M.M. Yunus, A.K. Arof. Optical properties of tin sulphide (SnS) thin film estimated from transmission spectra. *J. Non-Cryst. Solids.* **358**, 1447 (2012).
 53. N.R. Mathews, C.C. Garcia, I.Z. Torres. Effect of annealing on structural, optical and electrical properties of pulse electrodeposited tin sulfide films. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16**, 29 (2013).
 54. M. Reghima, A. Akkari, C. Guasch, N. Turki-Kamoun. Structure. Surface morphology, and optical and electronic properties of annealed SnS thin films obtained by CBD. *J. Electron. Mater.* **43**, 3138 (2014).
 55. J. Xu, Y. Yang, Z. Xie. Effect of vacuum annealing on the properties of sputtered SnS thin films. *Chalcogenide Lett.* **11**, 485 (2014).
 56. T. Gotoh. Control of carrier concentration in SnS films by annealing with S and Sn. *Phys. Status Solidi A* **213**, 1869 (2016).
 57. P. Jain, P. Arun. Influence of grain Size on the Band-gap of Annealed SnS Thin Films. *Thin Solid Films* **548**, 241 (2013).
 58. O.E. Ogah, K.R. Reddy, G. Zoppi, I. Forbes, R.W. Miles. Annealing studies and electrical properties of SnS-based solar cells. *Thin Solid Films* **511**, 7425 (2011).
 59. N. Revathi, S. Bereznev, M. Looirits, J. Raudoja, J. Lehner, J. Gurevits, R. Traksmaa, V. Mikli, E. Mellikov, O. Volobujeva. Annealing effect for SnS thin films prepared by high-vacuum evaporation. *J. Vac. Sci. Technol. A.* **32**, 061506 (2014).
 60. N.K. Samani, Z.D. Tafti, H.A. Bioki, M.B. Zarandi, s. Shayegh. Annealing effect on structural and optical constants of SnS thin films for solar cells application. *Optik.* **131**, 231 (2017).
 61. Yu.P. Gnatenko, O.A. Shigil'chev, E. Rutkovskii, G. Contreras-Puente, M. Cardenas-Garcia. Photoluminescence and multiphonon resonant Raman scattering in Ni-and Codoped Zn_{1-x}Mn_xTe crystals. *Phys. Solid State* **40**, 564 (1998).
 62. Yu.P. Gnatenko, A.S. Opanasyuk, M.M. Ivashchenko, P.M. Bukivskij, I.O. Faryna. Study of the correlation between structural and photoluminescence properties of CdSe thin films deposited by close-spaced vacuum sublimation. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **26**, 663 (2014).
 63. Yu.S. Yeromenko, Yu.P. Gnatenko, A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, P.M. Bukivskij, M.S. Furier, V. Kuznetsov, A.P. Bukivskii. Photoluminescence of high optical quality CdS: Dy thin films deposited by close-spaced vacuum sublimation. *J. Luminescence*, **197**, 343 (2018).
 64. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinskii, R.V. Gamernyk. Nature of radiative recombination processes in layered semiconductor PbCdI₂ nanostructural scintillation material. *J. Luminescence* **185**, 83 (2017).
 65. M. DevikaI, N. Koteeswara Reddy, M. Prashantha, K. Ramesh, S. Venkatramana Reddy, Y.B. Hahn, K.R. Gunasekhar. The physical properties of SnS films grown on lattice-matched and amorphous substrates, *Phys. Status Solidi A* **207**, 1864 (2010).
 66. Smritimala Sarmah, A. Kumara Optical properties of SnO₂ nanoparticles. *Indian J. Phys* **84**, 1211 (2010).
 67. N.G. Deshpande, A.A. Sagade, Y.G. Gudage, C.D. Lokhande. Ramphal Sharma, Growth and characterization of tin disulfide (SnS₂) thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique. *J. Alloys and Compounds* **436**, 421 (2007).

Одержано 11.01.26

Yu.P. Gnatenko, A.P. Bukivskii,
P.M. Bukivskij, S.A. Iliash, I.G. Vertegel,
O.I. Ovcharenko, A.S. Opanasyuk,
R.V. Gamernyk, M.S. Furyer

STATIONARY AND TIME-RESOLVED
PHOTOLUMINESCENCE OF NANOSTRUCTURED
TIN SULFIDE FILMS

In this work, the optical properties, including the photoluminescence spectra and their kinetics, of thick SnS films in the orthorhombic phase with low-level microdeformation were studied. They have the composition close to the stoichiome-

try. Besides, these films contain a small quantity of other crystalline phases, namely, SnS, SnS₂, SnO₂ and, possibly, Sn₂S₃ phases. The study of the absorption coefficient first and second derivative spectra, i.e. the ACFD and ACSD spectra, allowed us to determine exactly the band gaps of various crystalline phases. The analysis of ACSD spectra also makes it possible to obtain information regarding the homogeneity of the investigated nanomaterials, which is very important for the optimization of their crystal and optical quality. The study of the photoluminescence spectra allowed us to obtain information regarding the energy structure of the nanostructured SnS films and the nature of their defects. Based on the photoluminescence decay kinetics measurements, the lifetime distributions

for different recombination processes in SnS₂ and SnO₂ were studied. Such studies made it possible to determine the lifetimes for various recombination processes and thus obtain additional information about their nature associated with a certain type of optical transitions, which are determined by the energy of such optical transitions. It was shown that the excited-state lifetimes in the investigated films are in the nanosecond range. Thus, the results obtained may help to develop new fast-acting, efficient nanomaterials suitable for creating ecological absorber layers for solar cells based on them.

Keywords: photoluminescence, kinetics, band gap, defects, phase state, nanostructured films.