

УДК 549.3:546.812:564.05

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ *ONE-POT* СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ОЛОВА (II)

© 2024 г. Н. С. Кожевникова^{a, b, *}, Л. Н. Маскаева^{b, c}, А. Н. Еняшин^a, О. А. Липина^a, А. П. Тютюнник^a, И. О. Селянин^a, И. В. Бакланова^a, М. В. Кузнецов^a, В. Ф. Марков^{b, c}

^a Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

^b Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^c Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 22, Екатеринбург, 620137 Россия

*e-mail: kozhevnikova@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.

После доработки 23.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

В рамках принципов “зеленой химии” с использованием подхода *one-pot* получены фоточувствительные тонкие пленки сульфида олова (II) с *p*-типом проводимости и шириной запрещенной зоны 1.03 ± 0.09 эВ. С целью расширения номенклатуры сульфидизаторов, используемых в технологии нанесения тонких наноструктурированных пленок SnS методом химического осаждения, показана эффективность применения растворов тиосульфата натрия. Установлено, что тонкие пленки SnS с хорошей адгезией к диэлектрической подложке и размером областей когерентного рассеяния ~ 30 нм могут быть получены в результате химической реакции гидролитического распада тиосульфат-ионов. Условия получения SnS обоснованы термодинамическим анализом ионных равновесий. Квантово-химическими расчетами показано, что *p*-тип проводимости синтезированных пленок SnS обусловлен, вероятнее всего, вакансиями олова.

Ключевые слова: нанокристаллический сульфид олова (II), тонкие пленки, осаждение из растворов, *p*-тип проводимости.

DOI: 10.31857/S0044457X24010011 EDN: RNPGYM

ВВЕДЕНИЕ

Моносульфид олова(II) SnS, относящийся к классу полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, представляет собой перспективное соединение для поглощающего слоя тонкопленочных солнечных элементов [1–5]. Входящие в состав SnS олово и сера являются нетоксичными, легкодоступными и широко распространенными элементами, что делает SnS более привлекательным по сравнению с наиболее изученными на сегодняшний день соединениями поглощающих слоев на основе $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ и CdTe, содержащими либо дорогостоящие рассеянные элементы In, Ga, либо токсичный Cd. Кроме того, SnS имеет высокий коэффициент оптического поглощения ($\alpha > 10^4 - 10^5$ см⁻¹), оптимальную ширину запрещенной зоны ($E_g \sim 1.3 - 1.5$ эВ), высокие значения плотности ($10^{15} - 10^{18}$ см⁻³) и подвижности ($\sim 0.8 - 15$ см²/(В с)) свободных носителей заряда [2–4]. Соединение проявляет фотокаталитическую активность при облучении светом видимого диапазона в реакциях разложения органических красителей [6] и электрохимического разложения воды [7]. Кроме того, SnS входит в состав четверного полу-

проводникового соединения на основе $Cu_2A^{IV}B^{IV}S(Se)_4$, являющегося материалом для создания нового поколения тонкопленочных солнечных батарей [8, 9].

Для получения тонкопленочного полупроводника SnS разработан целый ряд методов, среди которых термическое вакуумное испарение [10, 11], магнетронное распыление в плазмообразующей среде аргона [12], физическое осаждение из газовой фазы [13], атомно-слоевое осаждение (молекулярное наплавление) [14], сульфидизация пленок металлического олова [15], спрей-пиролиз [16], электрохимическое осаждение [17] и химическое осаждение из растворов [18]. Среди упомянутых особый интерес представляет метод химического осаждения из растворов, который отличается высокой производительностью, простотой и минимальным энергопотреблением, наряду с широкими возможностями варьирования состава и функциональных свойств [18–23]. В публикациях, посвященных химическому осаждению тонких пленок SnS, обсуждаются перспективы использования в качестве халькогенизатора тиоацетамида CH_3CSNH_2 [19], тиомочевины

N_2H_4CS [20] и тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ [21, 22]. Однако сведений по механизму формирования тонкого слоя SnS на подложке при химическом осаждении в рамках принципов “зеленой химии”, т. е. с использованием экологически безопасного сульфидизатора $Na_2S_2O_3$, ни в российской, ни в зарубежной литературе нами не найдено.

В настоящей работе представлен простой низкотемпературный одnoreакторный (*one-pot*) синтез тонких пленок SnS, обладающих *p*-типом проводимости. В качестве сульфидизатора предложен анион тиосерной кислоты. Впервые выполнен термодинамический анализ ионных равновесий в системе $SnCl_2-Na_3C_6H_5O_7-Na_2S_2O_3-H_2O$, на основании которого выбраны составы реакционных смесей. Обсуждаются элементный и фазовый состав, степень окисления элементов, входящих в состав пленки SnS, а также кристаллическая структура, оптические и полупроводниковые свойства полученных пленок SnS. Природа возможных дефектов решетки синтезированного SnS рассмотрена с привлечением квантово-химических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки SnS были получены химическим осаждением из водных растворов с использованием хлорида олова(II) $SnCl_2$ и тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$. Роль лигандов выполняли цитрат-анионы $C_6H_5O_7^{3-}$ (Cit^{3-}). Осаждение пленок SnS проводили на ситалловые и стеклянные подложки в течение 30, 60, 90 и 120 мин при 343 К. Начальные концентрации были выбраны на основании термодинамического анализа ионных равновесий. При осаждении использовали реакционные смеси следующего состава: 0.06 моль/л $SnCl_2$, 0.15 моль/л Na_3Cit и 0.06 М $Na_2S_2O_3$. Величину pH поддерживали от 2.5 до 3.0.

Кристаллическую структуру и фазовый состав пленок SnS изучали на рентгеновском дифрактометре Stadi-P (Stoe) в геометрии Брэгга—Брентано с CuK_α -излучением в интервале углов $2\theta = 5^\circ - 100^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ и экспозицией в точке 70 с. Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов получали при комнатной температуре на рамановском дисперсионном спектрометре InVia Reflex Renishaw ($\lambda = 532$ нм, $P = 10$ мВт). Толщину пленок определяли методом интерференционной микроскопии на микроинтерферометре Линника МИИ-4М. Топологию и шероховатость поверхности пленок исследовали методом полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) при помощи комплекса NT-MDT Ntegra Prima II. Состав и основные химические формы элементов в пленках

определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Escalab MK II (VG Scientific, Великобритания) с магниевым катодом в качестве источника монохроматического рентгеновского излучения MgK_α (1253.6 эВ). При обработке спектров в качестве калибровочной выступала линия углерода $C1s$ с энергией связи 284.5 эВ. Травление образцов проводили аргоновой пушкой со скоростью 0.1 нм/с в течение 60 с.

Спектры светопропускания пленок SnS, осажденных на подложку из матированного стекла, были сняты на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония). Съемку проводили стандартным методом в диапазоне длин волн 200–1700 нм с шагом сканирования 1 нм. Коэффициенты поглощения α рассчитывали по формуле: $\alpha = 1/\tau \ln(1/T)$, где T – светопропускание пленки при заданной длине волны; τ – толщина пленки, см. Тип проводимости пленок SnS определяли методом термозонда по стандартной методике [23].

Квантово-химические расчеты комплектного и дефектного сульфида олова(II) выполняли в рамках метода теории функционала электронной плотности (DFT), как имплементировано в программе SIESTA 4.0 для периодических систем [24, 25]. Обменно-корреляционный потенциал описывали в приближении обобщенного градиента по Педью—Бурке—Эрнцерхофу. Волновые функции валентных состояний представляли в базисе двухэкспонентных псевдоорбиталей с введением поляризационных функций (дабл-дзета базис). Численное интегрирование проводили по сетке в прямом пространстве с обрезанием по энергии в 300 Ry. Набор *k*-точек генерировали методом Монкхорста—Пака с радиусом обрезания 15 Å. Все расчеты проводили с полной оптимизацией параметров решетки и атомных координат.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамический анализ начальных условий образования твердой фазы SnS

Выбор состава реакционной смеси и условий получения пленок SnS методом химического осаждения был сделан на основании предварительного термодинамического моделирования граничных условий для образования твердой фазы SnS и примесной фазы $Sn(OH)_2$ в системе $SnCl_2-Na_3Cit-Na_2S_2O_3-H_2O$ по разработанной ранее методике [26]. При проведении анализа ионных равновесий учитывали образование всех известных комплексных форм олова: $SnOH^+$ ($pK_1 = 11.6$); $Sn(OH)_2$ ($pK_2 = 20.94$);

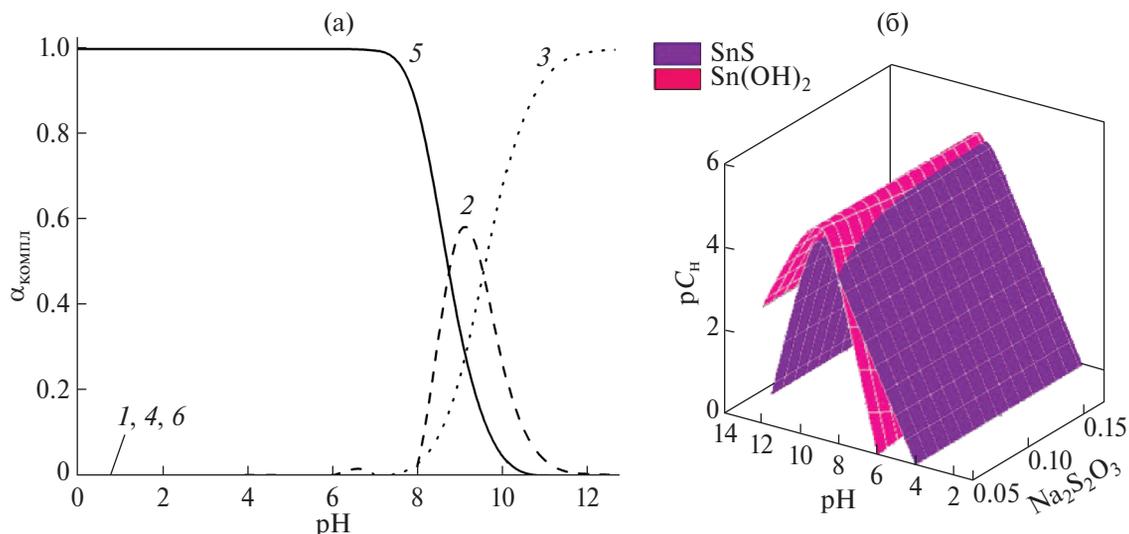


Рис. 1. Термодинамический анализ начальных условий образования твердой фазы SnS в водном растворе при 298 К: а — долевые концентрации (α) комплексов SnOH⁺ (1), Sn(OH)₂ (2), Sn(OH)₃⁻ (3), SnCit⁻ (4), SnCit₂⁴⁻ (5), Sn(OH)Cit²⁻ (6), образующихся в реакционной системе SnCl₂–Na₃Cit–H₂O; б — граничные условия образования твердых фаз SnS и Sn(OH)₂ в зависимости от pH среды и концентрации Na₂S₂O₃ в реакционной системе SnCl₂–Na₃Cit–Na₂S₂O₃–H₂O.

Sn(OH)₃⁻ ($pK_3 = 25.39$); SnCit⁻ ($pK_4 = 7.37$); SnCit₂⁴⁻ ($pK_5 = 12.8$); SnOHCit ($pK_6 = 12.56$) [27]. Критерием образования SnS в разбавленных растворах в первом приближении служило равенство $\text{ПИ}_{\text{SnS}} = \text{ПР}_{\text{SnS}}$, где ПИ_{SnS} — ионное произведение, $\text{ПР}_{\text{SnS}} = 10^{-25}$ при 298 К — произведение растворимости твердой фазы SnS [27]. Графическая зависимость доли комплексных форм металла ($\alpha_{\text{компл}}$) от величины pH среды приведена на рис. 1а.

При pH < 7.5 основной формой олова в растворе является комплексный анион SnCit₂⁴⁻ (рис. 1а). В области pH от 7.5 до 11 возрастает доля Sn(OH)₂, максимум которой достигается при pH 9.2. При pH > 9 начинает увеличиваться содержание комплекса Sn(OH)₃⁻, при pH > 12 данный комплекс является основной формой олова в растворе. Комплексы SnOH⁺, SnCit⁻ и Sn(OH)Cit²⁻ во всем диапазоне pH содержатся в малом количестве. Таким образом, взаимодействие раствора хлорида олова SnCl₂ с тиосульфатом натрия Na₂S₂O₃ в присутствии комплексобразующего агента Na₃Cit в водном растворе при pH < 7 описывается ионной реакцией:



Теоретические расчеты граничных условий образования SnS и Sn(OH)₂ выполнены при постоянной концентрации Na₃Cit 0.15 моль/л (рис. 1б). При учете кристаллизационного фактора [26] образование фазы SnS возможно при pH > 4. В области концентраций халькогенизатора Na₂S₂O₃ 0.05–0.2 моль/л возможно совместное осаждение SnS и Sn(OH)₂ в интервале pH от 6 до 12 (рис. 1б), при этом мини-

мальное содержание SnCl₂ C_H, необходимое для образования SnS, почти не изменяется во всем диапазоне концентраций Na₂S₂O₃. Следовательно, оптимальными условиями осаждения SnS, теоретически исключающими образование твердой фазы Sn(OH)₂, можно считать слабокислую область pH ~4–6.

Фазовый и химический состав тонких пленок SnS

На рис. 2 приведены экспериментальные рентгенодифракционные спектры тонких пленок SnS на ситалловой подложке и спектр ситалловой подложки без пленки. Кроме того, показаны теоретические спектры α -SnS и основных компонентов ситалла (силиката магния MgSiO₃ и рутила TiO₂). На рентгенограммах пленок SnS, полученных при различной длительности синтеза, присутствует набор дифракционных отражений, характерный для орторомбической структуры α -SnS (пр. гр. *Pnma*). Рентгенофазовый анализ не выявил наличия в пленке других, помимо α -SnS, оловосодержащих кристаллических фаз. Точный размер областей когерентного рассеяния (ОКР) экстраполяционным методом Вильямсона—Холла [28] установить сложно из-за наличия анизотропии уширения дифракционных рефлексов. Усредненное значение ОКР одинаково для всех образцов пленок и составляет 26 нм, что свидетельствует о прекращении роста монокристаллических частиц SnS после 60 мин синтеза.

На рис. 3 представлены КР-спектры пленок SnS. Линии при ~70 (B_{1g}), ~90 (A_g), ~170 (B_{3g}), ~190 (A_g) и ~220 (A_g) см⁻¹ характерны для α -SnS. Линии при

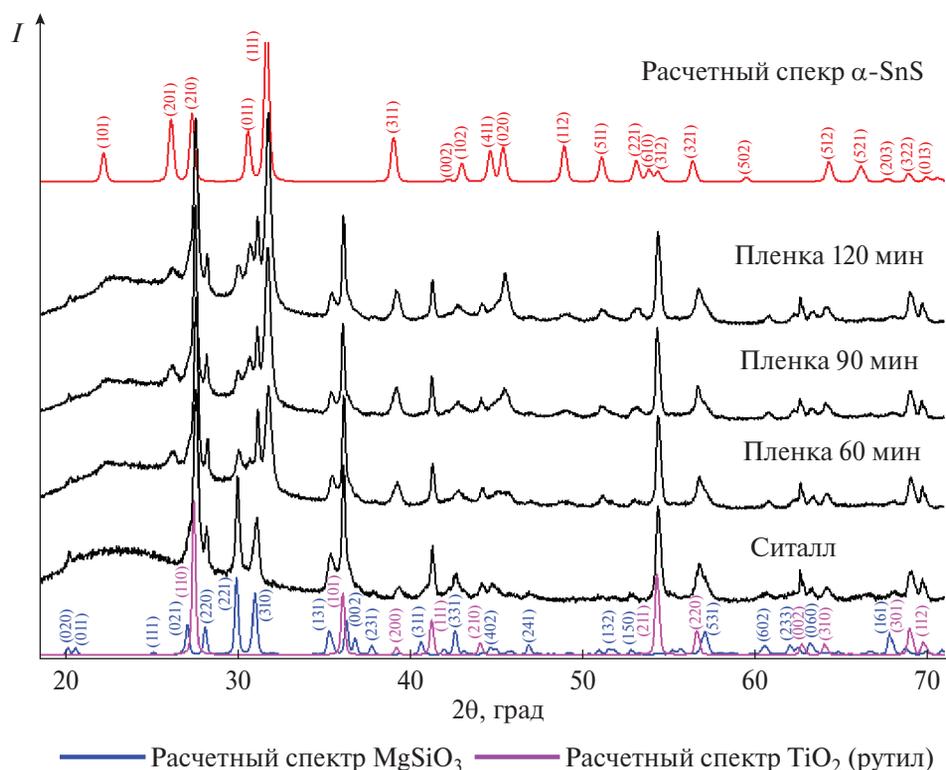


Рис. 2. Экспериментальные рентгенограммы тонких пленок SnS, полученных из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при 343 К и 60, 90, 120 мин синтеза. Экспериментальная рентгенограмма ситалловой подложки. Расчетные рентгенограммы α -SnS орторомбической структуры (пр. гр. $Pnma$) и основных компонентов ситалловой подложки: MgSiO_3 и TiO_2 (рутил).

~ 90 , ~ 170 и $\sim 220 \text{ см}^{-1}$ соответствуют поперечной оптической (ТО) моде. Пики при ~ 70 и $\sim 190 \text{ см}^{-1}$ относятся к продольным оптическим (ЛО) модам [29]. При коротком времени (30 мин) формирования пленки в КР-спектре обнаруживается малый по интенсивности пик при 151 см^{-1} . С увеличением времени процесса данная линия исчезает с образованием слабых пиков в диапазоне $170\text{--}180 \text{ см}^{-1}$ (B_{3g}). Линия при $\sim 140 \text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к моде B_{2u} , которая активна в ИК-спектре. Появление в спектрах КР дополнительных линий является следствием нестехиометрии или искажения структуры в результате разупорядочения атомов. Происходит снятие вырождения колебаний, расщепление линий на компоненты и появление неактивных мод.

Для исследования элементного состава синтезированных пленок SnS методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был проведен локальный элементный анализ пленки, полученной при времени осаждения 120 мин. Установлено, что пленка состоит преимущественно из олова и серы со средним содержанием 40.3 и 41.1 ат. % соответственно. Содержание кислорода составляет 18.6 ат. %.

Изучение элементного состава, химического и электронного состояния элементов на поверхности

изучаемых пленок проводили также методом РФЭС. На рис. 4 приведены обзорные РФЭС-спектры пленки до и после травления, отмечены линии олова Sn3p, Sn3d и Sn4d, серы S2p и S2s, кислорода O1s, углерода C1s, а также Оже-линии кислорода и олова. Из полученных спектров видно, что как на поверхности, так и в объеме присутствуют основные элементы материала тонкой пленки (олово и сера), а также побочные элементы — О и С. Других элементов, например Si, Ti, Mg, что говорило бы о включении в спектр материала подложки, или Cl, что указывало бы на наличие примесей исходной соли олова, обнаружено не было.

Травление пленок аргоновым пучком позволяет очистить поверхность образцов от различного рода загрязнений и снизить или практически полностью избавиться от углерода и кислорода. Так, после травления пленки Ag^+ -пучком на глубину 6 нм концентрация кислорода снижается в пять раз и оценивается нами на уровне ~ 1 ат. %.

Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и РФЭС согласуются между собой, обнаруживая сверхстехиометрический избыток атомов S ~ 1 ат. %. Высокое содержание кислорода в исходной пленке (16–18 ат. %) обусловлено его при-

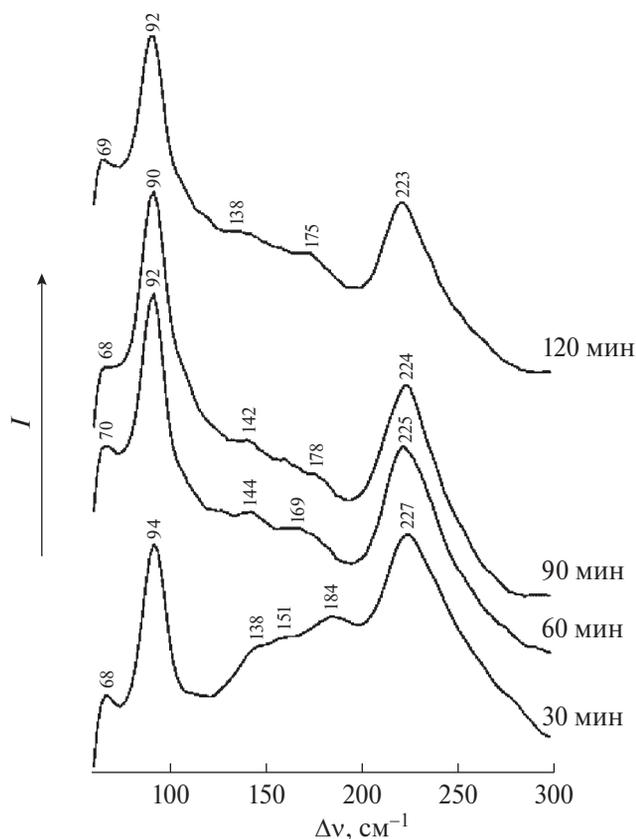


Рис. 3. КР-спектры тонких пленок SnS, полученных из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при 343 К и 60, 90 и 120 мин синтеза на ситалловых подложках.

существом в поверхностном слое глубиной 6–10 нм в виде соединения SnO или Sn(S,O) [30, 31].

Скорость роста, топология и фрактальная размерность поверхности тонких пленок SnS

В первые 30 мин синтеза на ситалловой подложке происходит активный рост толщины пленки до ~100 нм со скоростью 3.5 нм/мин (0.057 нм/с). Последующая выдержка подложки в реакционной смеси в течение еще 30 мин (до 60 мин) приводит к увеличению толщины до ~210 нм. Скорость роста пленки сохраняется прежней. В интервале 60–90 мин толщина пленки монотонно увеличивается от 210 до 480 нм со средней скоростью ~9 нм/мин

Таблица 1. Параметры шероховатости поверхности пленок SnS в начале и в конце процесса осаждения, полученные в результате обработки АСМ-изображений

Параметр	Время осаждения, мин	
	30	120
Средняя арифметическая шероховатость R_a , нм	158.0	91.5
Среднеквадратичная шероховатость R_q , нм	194.4	115.1
Коэффициент асимметрии профиля шероховатости R_{sk}	-0.4	-0.2
Максимальная высота профиля R_z , нм	506.5	322.0

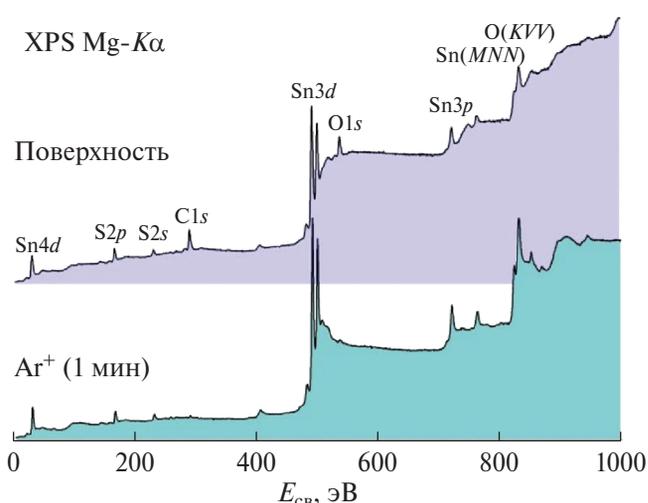


Рис. 4. Обзорные спектры поверхности пленки SnS, осажденной в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в течение 120 мин: до (поверхность) и после (Ag^+ в течение 1 мин) травления ионами Ag^+ (4 кэВ) на глубину ~6 нм.

(~0.15 нм/с), т. е. наблюдается повышение скорости формирования пленки в ~3 раза по сравнению с первоначальным периодом роста. В течение последующих 30 мин толщина пленки возрастает до 670 нм, и идет снижение скорости роста пленки на ситалле до ~6 нм/мин (~0.1 нм/с).

На рис. 5 представлены типичные АСМ-изображения пленок SnS. На начальном этапе синтеза (до 30 мин) частицы SnS, из которых формируется пленка, имеют вытянутую форму длиной 200–300 нм и шириной 50–100 нм. При увеличении длительности синтеза до 60 мин морфология пленки меняется, частицы агломерируются, при этом пленка сохраняет островковый характер с большим количеством пустот (впадин). Учитывая среднюю толщину пленки ~210 нм к моменту 60 мин синтеза, очевидно, что агломераты имеют плоское строение и заполняют поверхность подложки в двумерном пространстве. В конце синтеза, спустя 120 мин осаждения, пленка становится плотной, отдельные крупные агломераты уже не видны, а пленка состоит из мелких вытянутых частиц длиной ~200–400 нм. В табл. 1 представлены параметры, описывающие топологию поверхности

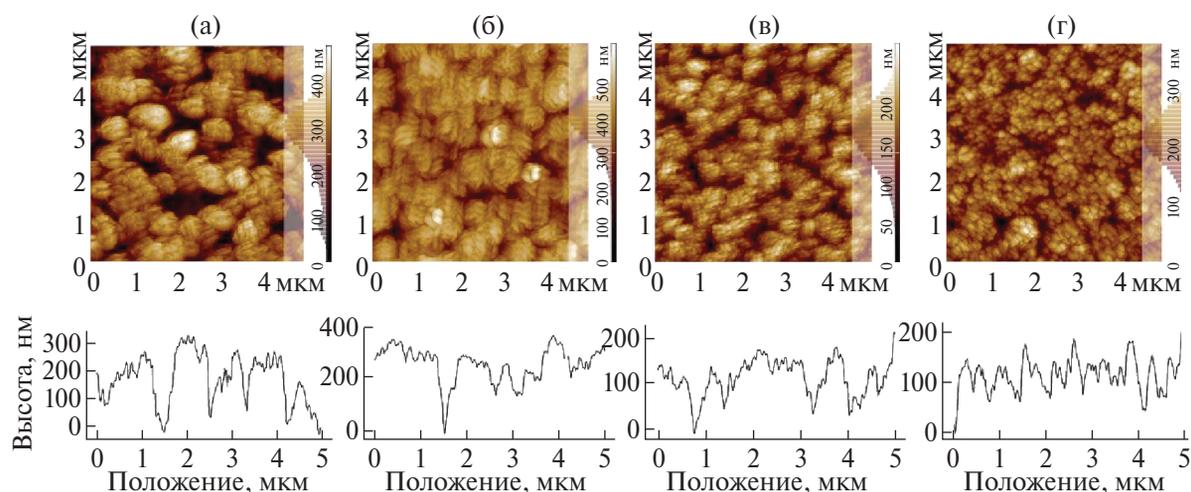


Рис. 5. Топология поверхности и профили поверхности по нормали, проведенные через центр изображения, тонких пленок SnS, полученных из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при 343 К на ситалловых подложках, в зависимости от длительности синтеза, мин: 30 (а), 60 (б), 90 (в), 120 (г). Размер АСМ-изображений $5 \times 5 \text{ мкм}^2$.

пленок SnS, полученных после 30 и 120 мин синтеза. Для пленок характерны достаточно резкие перепады высот рельефа, о чем свидетельствует значительная разница между максимальной высотой профиля поверхности R_z и параметрами, определяющими среднюю арифметическую R_a и среднеквадратичную R_q шероховатости. Максимальным значением средней арифметической и среднеквадратичной шероховатости, а также максимальной высотой профиля R_z обладает пленка, полученная в течение 30 мин синтеза.

Таким образом, с увеличением длительности синтеза количество твердой фазы SnS на подложке растет, слои становятся более плотными, при этом зерноподобная форма и размер частиц практически не меняются. Учитывая, что усредненное значение ОКР для всех образцов пленок не превышает 30 нм, можно утверждать, что частицы вытянутой формы представляют собой агрегаты наночастиц. Для всех образцов характерны достаточно резкие перепады высот рельефа (рис. 5).

Тип проводимости тонких пленок SnS

Согласно данным метода термо-ЭДС, все синтезированные пленки SnS вне зависимости от длительности синтеза обладают *p*-типом проводимости. Известно, что для беспримесных сульфидов олова именно избыток атомов металла или серы определяет *n*- или *p*-тип проводимости соответственно [32].

Квантово-химические расчеты

На основании данных энергодисперсионной рентгеновской и КР-спектроскопии, а также РФЭС

о несовершенном составе как минимум приповерхностных областей, а именно о возможной нестехиометрии между Sn и S, наличии кислородсодержащих фаз, установлено, что *p*-тип проводимости может быть обусловлен одним или несколькими типами дефектов. Дефицит олова в составе может объясняться как вакансиями в подрешетке Sn, так и избыточными атомами серы, насыщающими поверхность SnS. Кислород может присутствовать как в виде замещающих серу атомов, так и в виде адсорбата на поверхности SnS. Индивидуальная роль каждого из этих дефектов может быть выяснена с помощью квантово-химического моделирования.

Используемая нами DFT-схема хорошо воспроизводит параметры решетки α -SnS (теор. $a = 4.04$, $b = 4.34$, $c = 11.42 \text{ \AA}$) и привлекалась ранее для предсказания свойств нового полиморфа π -SnS [33] и наночастиц SnS с *n*-типом проводимости [34]. Согласно расчетам, кристалл SnS является полупроводником с шириной фундаментальной запрещенной щели не менее $E_g = 0.77 \text{ эВ}$. Классические схемы DFT-метода традиционно недооценивают величину запрещенной щели [35], что, однако, не мешает обсуждать ее относительную величину. Для изучения как поверхностных, так и решеточных дефектов использовали суперъячейку $3a \times 3b$ слэба (001)SnS толщиной в 3 молекулярных слоя с межстенным пространством в 23 \AA между периодическими образами. Согласно расчетам, такая “совершенная” пленка оказывается полупроводником с величиной $E_g = 1.09 \text{ эВ}$, что больше, чем расчетная величина E_g у монокристалла, и объясняется эффектом “квантового конфайнмента”. Теоретические плотности электронных состояний свидетельствуют о том, что

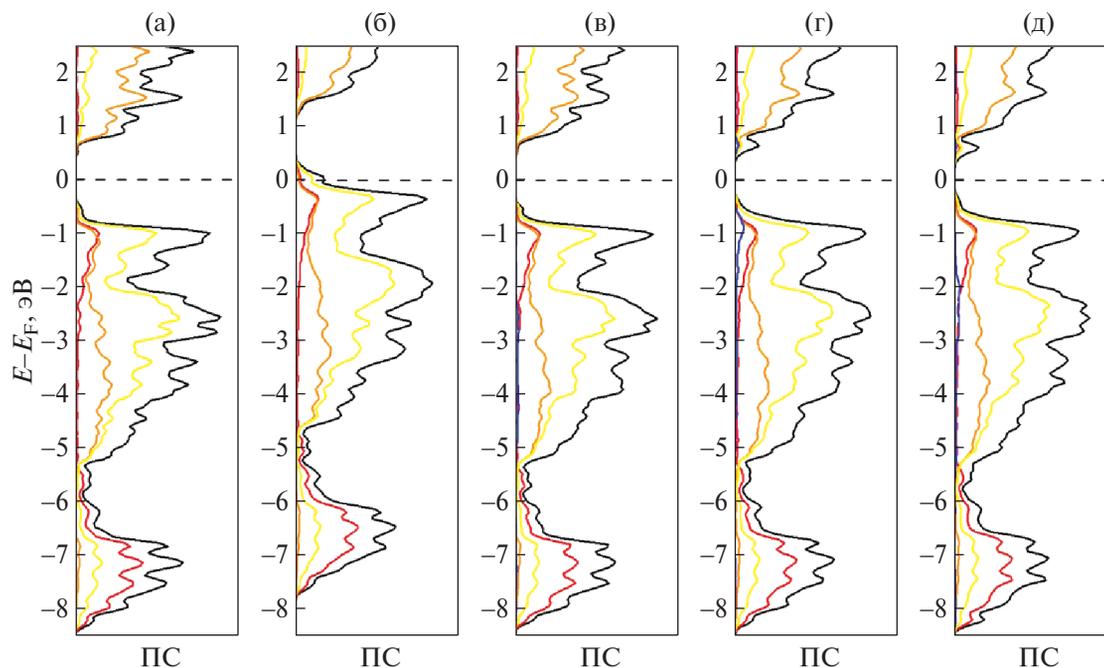


Рис. 6. Плотность электронных состояний (ПС) для слэбов (001)SnS в случае комплектного состава и решетки (а) и в случае дефектов: SnS с вакансиями в подрешетке Sn (б), SnS с замещением S на O (в), SnS с адсорбированными атомами S (г) и SnS с адсорбированными атомами O (д). Sn5s-, Sn5p- и S3p-состояния обозначены соответственно красным, оранжевым и желтым цветом. O2p- или S3p-состояния примесей замещения или адсорбатов обозначены синим цветом. Расчеты DFT GGA.

наличие поверхности не изменяет характер их распределения и тип химического связывания по сравнению с монокристаллом SnS (рис. 6а). Дно зоны проводимости представлено преимущественно Sn5p-состояниями. Потолок валентной полосы при $-5.5 \dots -0.5$ эВ относительно уровня Ферми состоит из S3p-состояний со значительной примесью Sn5s- и Sn5p-состояний. Нижележащая полоса в интервале $-6 \dots -8$ эВ представлена преимущественно валентными Sn5s-состояниями.

Согласно расчетам, основные черты зонной структуры и распределения плотности электронных состояний SnS сохраняются и при появлении точечных дефектов в объеме или на поверхности (рис. 6б–6д). Однако только в одном из рассмотренных вариантов — вакансии в подрешетке Sn — будет наблюдаться смещение уровня Ферми в область валентной полосы, обуславливающее, соответственно, и *p*-тип проводимости SnS (рис. 6б). Остальные модели соответствуют полупроводникам с собственным типом проводимости с практически той же величиной E_g , что и для бездефектного слэба (001)SnS. Точечные замещения атомов S на атомы O даже в моделируемой концентрации 3.7% обуславливают $E_g = 1.06$ эВ, что сопровождается значительной делокализацией O2p-состояний по верхней валентной полосе (рис. 6в). Появление адсорбиро-

ванных атомов S или O приводит к качественно одинаковым явлениям — смене изначально заданного КЧ 1 на 2 у атомов адсорбата и появлению новых незаполненных уровней в электронной структуре SnS, обнаруживаемых вблизи дна зоны проводимости со значительной долей Sn5s-состояний в составе (рис. 6г, д). В случае адсорбатов S и O величины фундаментальной запрещенной щели соответственно равны $E_g = 1.11$ и 1.09 эВ, а новые уровни отстают на ~ 0.2 эВ от зоны проводимости. При этом в случае адсорбата S у потолка валентной полосы заметно и появление локализованных S3p-состояний адсорбированных атомов, а аналогичные O2p-состояния адсорбата O располагаются в глубине валентной полосы.

Таким образом, DFT-расчеты указывают на вакансии олова как на превалирующий фактор в установленном *p*-типе проводимости синтезированных пленок SnS.

Оптические свойства тонких пленок SnS

Спектры светопропускания ($T(\lambda)$) тонких пленок SnS представлены на рис. 7а. По мере увеличения длительности осаждения происходит усложнение формы спектров: наряду с характерными областями спада, возникающими в результате межзонных электронных переходов в фазе SnS, в спектрах образ-

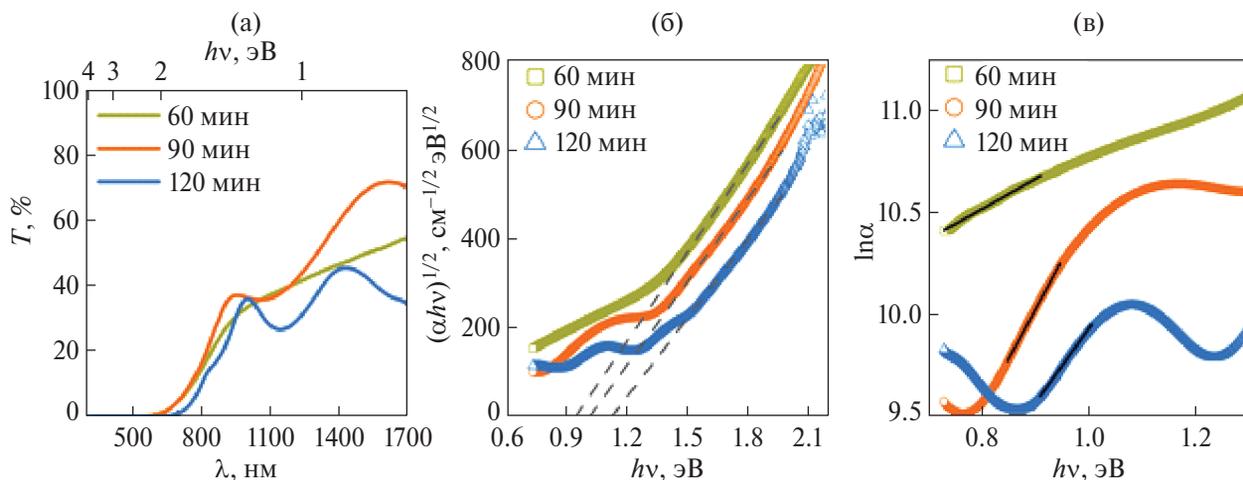


Рис. 7. Спектры светопропускания T тонких пленок SnS, осажденных из растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при 343 К (а). Графическое определение оптической ширины запрещенной зоны E_g (б) и энергии Урбаха E_U (в) для пленок SnS, осажденных в течение 60, 90 и 120 мин.

цов присутствуют явные интерференционные полосы. Появление последних указывает на высокую степень кристалличности и гладкую поверхность слоев, полученных при продолжительном осаждении. Для всех образцов существенное снижение светопропускания наблюдается в диапазоне длин волн 560–1010 нм (1.2–2.2 эВ), что связано с увеличением вероятности электронных переходов из валентной зоны в зону проводимости. Обсуждаемая область спада немного смещена в сторону больших длин волн для пленки, синтезированной в течение 120 мин. При $\lambda < 560$ нм для всех слоев наблюдается существенное поглощение падающего излучения. Рассчитанный коэффициент поглощения α достигает своих максимальных значений 7.5×10^5 , 5.6×10^5 и $2.4 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ для образцов, осажденных в течение 60, 90 и 120 мин соответственно.

В работах [36–40] расчет ширины запрещенной зоны E_g для SnS проводили в предположении, что он является как прямозонным, так и непрямозонным полупроводниковым материалом. В работе [41] на основании расчетов электронной структуры для моно- и бимолекулярных слоев, а также объемного кристалла SnS показано, что во всех случаях для SnS реализуются непрямые переходы. В связи с этим в настоящей работе расчет E_g выполняли для варианта непрямых разрешенных переходов. Для этого были построены функции вида $[\alpha hv]^{1/2} = f(hv)$ (рис. 7б). Экстраполяция линейного участка полученных кривых на ось абсцисс позволила определить величину запрещенной зоны согласно уравнению:

$$[\alpha hv]^{1/2} = C_2(hv - E_g).$$

По результатам графического определения, величина ширины запрещенной зоны для пленок, осажденных в течение 60, 90 и 120 мин, составляет 0.94, 1.01 и 1.12 эВ соответственно. Небольшая разница между полученными значениями указывает на схожесть электронной структуры образцов, что, в свою очередь, позволяет говорить о близости морфологических характеристик и отсутствии различных факторов (квантово-размерных эффектов, дефектов и т. п.), влияющих на величину E_g . Полученные данные согласуются с ранее опубликованными величинами, определенными для орторомбических пленок SnS.

В диапазоне малых энергий фотонов ($hv < E_g$) коэффициент поглощения α подчиняется правилу Урбаха [42]: $\alpha = \alpha_0 \exp[(hv - E_g)/E_U]$, где α_0 – константа, E_U – энергия Урбаха, эВ. Зависимости $\ln \alpha = f(hv)$, полученные для синтезированных пленок SnS, представлены на рис. 7в. Определенные из тангенсов углов наклона значения E_U составили 0.675, 0.205 и 0.272 эВ для пленок SnS, осажденных в течение 60, 90 и 120 мин соответственно. Высокие значения энергии Урбаха свидетельствуют о формировании внутри запрещенной зоны SnS локализованных дефектных состояний, причем с увеличением времени осаждения их количество уменьшается.

Механизм образования тонких пленок SnS

На основании совокупности экспериментальных данных можно предложить следующий механизм формирования тонких пленок SnS с p -типом проводимости на диэлектрической подложке. Поверхность исследуемых пленок с первых минут синтеза имеет микроструктуру, представляющую собой совокупность коллоидных частиц – агломератов или

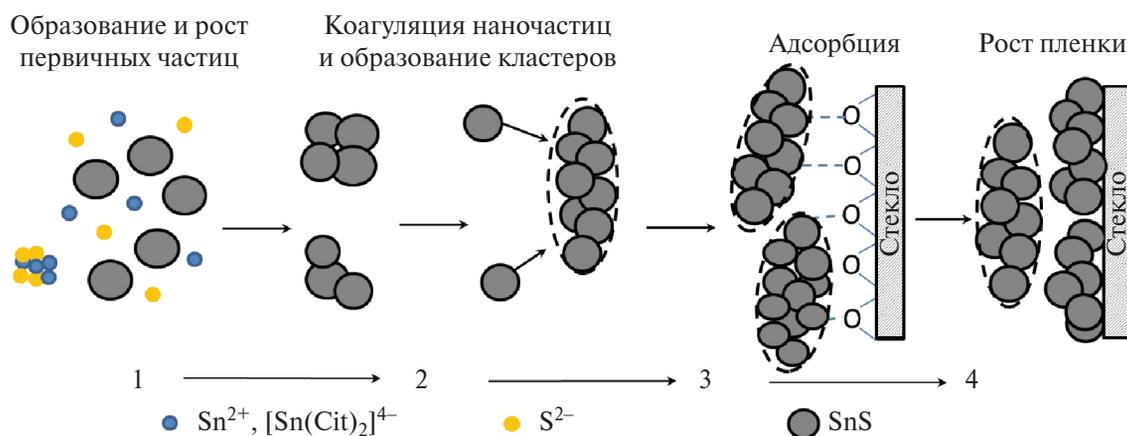


Рис. 8. Схема формирования пленки SnS, согласно модели “кластер–частица” (модели Виттена–Сандера), в трехмерном пространстве.

агрегатов наночастиц. Если рассматривать коллоидную частицу как фрактальный кластер/фрактальный агрегат, то к описанию тонкопленочных объектов можно привлечь представления фрактальной геометрии [43–46]. Параметром, численно характеризующим этот порядок, является фрактальная размерность D [47, 48]. Математической обработкой АСМ-изображений (рис. 4) получены значения параметров фрактальной размерности поверхности D_f для участков исследуемых образцов пленок SnS, которые составили при использовании метода триангуляции 2.42–2.48. Согласно [43, 47–49], полученные значения D_f свидетельствуют о том, что формирование фрактальных кластеров SnS происходит в трехмерном пространстве, т. е. преимущественно в объеме раствора, а не на поверхности подложки. Процесс роста кластера SnS происходит согласно модели “кластер–частица” или DLA-модели (Diffusion Limited Aggregation, диффузионно-контролируемая агрегация, модель Виттена–Сандера), в которой предполагается, что агрегаты растут за счет присоединения к агрегату (кластеру) свободной частицы, находящейся на достаточном удалении от кластера. Вероятно, роль первичных частиц выполняют образующиеся наночастицы SnS.

Формирование пленки SnS на подложке можно представить схемой (рис. 8). В начальный момент в пересыщенном растворе в результате реакции (1) образуется фиксированное число зародышей кристаллической фазы SnS, которые растут в течение первых 30 мин до наночастиц размером ~26 нм. На втором этапе имеют место процессы агломерации и/или агрегации наночастиц, приводящие к образованию кластеров в объеме раствора. В DLA-модели ассоциирующие наночастицы до столкновения с кластером совершают броуновское движение в про-

странстве, при этом длина пробега наночастицы мала по сравнению с характерными размерами области слияния наночастицы и кластера. Соприкосновение частицы с кластером ведет к их слипанию/взаимодействию с вероятностью 1, т. е. при первом же столкновении наночастицы с кластером происходит их слипание. На третьем этапе идет осаждение зерноподобных кластеров на подложку, при этом происходят процессы объединения кластеров в более крупные рыхлые агломераты неправильной формы. При увеличении длительности осаждения количество кластеров на подложке возрастает, пленка становится более плотной (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом химического осаждения с использованием подхода *one-pot* получены тонкие пленки α -SnS из гомогенных водных растворов тиосульфата натрия, количественные составы которых предварительно выбраны на основе термодинамического моделирования. Показано, что предпочтительной для получения твердой фазы α -SnS является кислая среда $2.5 < \text{pH} < 5.5$, обеспечивающая гидролиз тиосульфат-иона и исключающая образование гидроксида олова $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

Исходя из анализа морфологии тонких пленок SnS можно сделать вывод, что в течение 60 мин синтеза морфология поверхности пленок SnS имеет островковый характер за счет осаждения на подложку агломератов зерноподобной формы, сформированных из наночастиц SnS. При увеличении длительности синтеза количество поликристаллических агломератов уменьшается, пленки становятся более плотными, покрывают всю поверхность подложки. Формирование пленки SnS идет согласно модели “кластер–частица” в трехмерном пространстве.

Все синтезированные пленки SnS вне зависимости от длительности синтеза демонстрируют *p*-тип проводимости, происхождение которого связывается на основании выполненного квантово-химического моделирования с вакансиями олова в решетке SnS. Ширина запрещенной щели для пленок, осажденных в течение 60, 90 и 120 мин, составляет 0.94, 1.01 и 1.12 эВ соответственно. Небольшая разница между полученными значениями указывает на схожесть электронной структуры образцов.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности описанного *one-pot* подхода к синтезу полупроводниковых пленок SnS в качестве недорогого и доступного материала адсорбционного слоя солнечных элементов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с темой государственного задания ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А19-119031890025-9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brent J.R., Lewis D.J., Lorenz T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 39. P. 12689. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08236>
2. Banai R.E., Horn M.W., Brownson J.R.S. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 150. P. 112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.001>
3. Reddy K.T.R., Reddy N.K., Miles R.W. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2006. V. 90. № 18–19. P. 3041. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.06.012>
4. Mathews N.R., Anaya H.B.M., Cortes-Jacome M.A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. № 3. P. H337. <https://doi.org/10.1149/1.3289318>
5. Bashkurov S.A., Gremenok V.F., Ivanov V.A. et al. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 5807. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.04.030>
6. Kabouche S., Bellal B., Louafi Y. et al. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 195. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.04.031>
7. Gao W., Wu C., Cao M. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 688. Part A. P. 668. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.083>
8. Один И.Н., Гапанович М.В., Урханов О.Ю. и др. // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 1. С. 3. [Один И.Н., Гапанович М.В., Урханов О.Ю., et al // Inorganic Materials. 2021. V. 57. № 1. P. 3].
9. Гапанович М.В., Ракитин В.В., Новиков Г.Ф. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 3. [Gaпанovich M.V., Rakitin V.V., Novikov G.F. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. T. 67. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S0036023622010041>]
10. Schneikart A., Schimper H.-J., Klein A. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. № 30. P. 305109. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/30/305109>
11. Башкиров С.А., Гременок В.Ф., Иванов В.А. и др. // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 12. С. 2372.
12. Hartman K., Johnson J.L., Bertoni M.I. et al. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. № 21. P. 7421. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.186>
13. Wangperawong A., Herron S.M., Runser R.R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 052105. <https://doi.org/10.1063/1.4816746>
14. Sinsermsuksakul P., Heo J., Noh W. et al. // Adv. Energy Mater. 2011. V. 1. № 6. P. 1116. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100330>
15. Ballipinar F., Rastogi A.C. // J. Alloys Compd. 2017. V. 728. P. 179. [10.1016/j.jallcom.2017.08.295](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.295)
16. Sajeesh T.H., Warriar A.R., Kartha C.S. et al. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 15. P. 4370. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.040>
17. Takeuchia K., Ichimura M., Araia E. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2003. V. 75. № 3–4. P. 427. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00192-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00192-7)
18. Avellaneda D., Nair M.T.S., Nair P.K. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. № 7. P. D517. <https://doi.org/10.1149/1.2917198>
19. Hayakawa R., Takano Y. // Thin Solid Films. 2017. V. 636. P. 171. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.005>
20. Маскаева Л.Н., Федорова Е.А., Шемякина А.И. и др. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37. № 2. С. 1. [Maskaeva L.N., Fyodorova E.A., Shemyakina A.I. et al. // Butlerov Commun. 2014. Vol. 37. №2. P.1]
21. Chalapathi U., Poornaprakash B., Park S.H. // Solar Energy. 2016. V. 139. P. 238. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.09.046>
22. Chalapathi U., Poornaprakash B., Park S.H. // J. Alloys Compd. 2016. V. 689. P. 938. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.066>
23. Титов В.А., Рыбкин В.В., Соколов В.Ф. и др. Электронное материаловедение: Лабораторный практикум. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2003. 108 с.
24. Ordejon P., Artacho E., Soler J.M. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. R10441. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.R10441>
25. García A., Papior N., Akhtar A. et al. // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. P. 204108. <https://doi.org/10.1063/5.0005077>
26. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.
27. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.

28. Williamson G.K., Hall W.H. // *Acta Metall.* 1953. V. 1. P. 22. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
29. Chandrasekhar H.R., Humphreys R.G., Zwick U. et al. // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 15. P. 2177.
30. Stranick M.A., Moskwa A. // *Surf. Sci. Spectra.* 1993. V. 2. P. 45. <https://doi.org/10.1116/1.1247723>
31. Patel M., Kim J. // *Data in Brief.* 2017. V. 15. P. 252. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.09.037>.
32. Vidal J., Lany S., d'Avézac M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. № 3. P. 032104. <https://doi.org/10.1063/1.3675880>
33. Попов И.С., Козhevnikova Н.С., Еняшин А.Н. и др. // Докл. АН. Сер. Физ. химия. 2017. Т. 472. № 4. С. 416. [Popov I.S., Kozhevnikova N.S., Enyashin A.N. et al. // *Doklady Physical Chemistry.* 2017. V. 472. № 2. P. 23. <https://doi.org/10.1134/S0012501617020026>]
34. Kozhevnikova N.S., Maskaeva L.N., Lekomtseva E.E. et al. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2020. V. 11. № 5. P. 529. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-5-529-536>
35. Li W., Walther C.F.J., Kuc A. et al. // *J. Chem. Theory Comput.* 2013. V. 9. № 7. P. 2950. <https://doi.org/10.1021/ct400235w>
36. Guneri E., Ulutas C., Kirmizigul F. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 257. № 4. P. 1189. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.104>
37. Hartman K., Johnson J.L., Bertoni M.I. et al. // *Thin Solid Films.* 2011. V. 519. № 21. P. 7421. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.186>
38. Koteeswara Reddy N., Hahn Y.B., Devika M. et al. // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 093522. <https://doi.org/10.1063/1.2729450>
39. Parenteau M., Carlone C. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. P. 5227.
40. Burton L.A., Colombara D., Abellon R.D. // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. № 24. P. 4908. <https://doi.org/10.1021/cm403046m>
41. Titova L.V., Fregoso B.M., Grimm R.L. Chapter 5: Group-IV monochalcogenides GeS, GeSe, SnS, SnSe, in book *Chalcogenide: From 3D to 2D and Beyond.* Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials: 2020. P. 119–151.
42. Urbah F. // *Phys. Rev.* 1953. V. 92. P. 1324.
43. Ролдугин В.И. // *Успехи химии.* 2003. Т. 72. № 10. С. 931. [Roldugin V.I. // *Russ. Chem. Rev.* 2003. V. 72. № 10. P. 931. <https://doi.org/10.1070/RC2003v-072n10ABEH000805>]
44. Торхов Н.А., Божков В.Г., Ивонин И.В. и др. // *Физика и техника полупроводников.* 2009. Т. 43. № 1. С. 38.
45. Самсонов В.М., Кузнецова Ю.В., Дьякова Е.В. // *Журн. техн. физики.* 2016. Т. 86. № 2. С. 71.
46. Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Иванов Д.В. Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2019. 168 с.
47. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 136 с.
48. Смирнов Б.М. // *Успехи физ. наук.* 1986. Т. 149. № 2. С. 177.
49. Федер Е. Фракталы / Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 254 с.

LOW-TEMPERATURE ONE-POT SYNTHESIS OF TIN(II) SULFIDE NANOCRYSTALLINE THIN FILMS

N. S. Kozhevnikova^{a,b,*}, L. N. Maskaeva^{b,c}, A. N. Enyashin^a,
O. A. Lipina^a, A. P. Tyutyunnik^a, I. O. Selyanin^a, I. V. Baklanova^a,
M. V. Kuznetsov^a, V. P. Markov^{b,c}

^a*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, Ekaterinburg, Russia*

^b*Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*

^c*Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia, Ekaterinburg, Russia*

*e-mail: kozhevnikova@ihim.uran.ru

Photosensitive thin films of tin (II) sulfide with p-type conductivity and a band gap of 1.03 ± 0.09 eV have been obtained within the framework of the principles of «green chemistry» using the one-pot approach. In order to expand the range of sulfidizers used in the technology of deposition of thin nanostructured SnS films by chemical deposition, the efficiency of using sodium thiosulfate solutions is shown. It has been found that thin SnS films with good adhesion to a dielectric substrate and a size of coherent scattering regions of about 30 nm can be obtained as a result of a chemical reaction of the hydrolytic decomposition of thiosulfate ions. The conditions for obtaining SnS are substantiated by the thermodynamic analysis of ionic equilibria. Quantum-chemical calculations show that the p-type conductivity of the synthesized SnS films is most likely due to tin vacancies.

Keywords: nanocrystalline tin (II) sulfide, thin films, deposition from solutions, p-type conductivity