

УДК 541.124:542.952.6:547.313

Т. В. ГАЛКОВСКИЙ, Н. В. БОГОМАЗОВА,
И. М. ЖАРСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК ОКСОСУЛЬФИДА ОЛОВА(II) МЕТОДОМ SILD

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Методом SILD (последовательное ионное осаждение) получены тонкие полупроводниковые пленки оксосульфида олова толщиной от 100 нм до 1 мкм при варьировании количества циклов наслаивания от 10 до 100. Зафиксирован экстремальный характер влияния количества циклов наслаивания на толщину, химический состав и структурные особенности получаемых пленок. Показано, что пленки толщиной порядка 1 мкм состоят из частиц размерами от 70 нм до 300 нм. Стехиометрический состав пленок варьируется от $\text{SnS}_{0,1}\text{O}_{0,8-0,9}$ (повышенная толщина, 50–70 циклов наслаивания) до $\text{SnS}_{0,2-0,4}\text{O}_{1-1,8}$ (пониженная толщина, 10–40 или 80–100 циклов наслаивания). Наиболее высокое поверхностное электросопротивление порядка 360 Ом/□ имеют субмикронные пленки приблизительного состава $\text{SnO}_{0,9}\text{S}_{0,1}$.

The SILD (Successive Ionic Layer Deposition) method was used to produce thin semiconductor tin oxosulfide films with a thickness in a range of 100 nm – 1 μm by varying the number of laminating cycles from 10 to 100. The extreme character of cycles number influence on films thickness, chemical composition and structural features was recorded. Films with a thickness of 1 μm consist of particles with sizes ranging from 70 nm to 300 nm. The stoichiometric composition of films can be changed from $\text{SnS}_{0,1}\text{O}_{0,8-0,9}$ (increased thickness, 50–70 cycles) to $\text{SnS}_{0,2-0,4}\text{O}_{1-1,8}$ (reduced thickness, 10–40, 80–100 cycles). Submicron films with approximate composition of $\text{SnO}_{0,9}\text{S}_{0,1}$ have the highest superficial resistance about 360 Ohms/□.

Ключевые слова: пленки полупроводниковые; оксосульфид олова; SILD; структура; скорость осаждения; элементный состав; электросопротивление.

Keywords: semiconductor films; tin oxosulfide; SILD; structure; deposition rate; elemental composition; electric resistance.

Создание современных микро- и наноэлектронных устройств зачастую сопряжено с выполнением ряда специфичных требований, предъявляемых к функциональным пленочным элементам и структурам, включая сложный химический состав формируемых пленок, заданную морфологию частиц или пространственную структуру пленочных объектов. Упорядоченные микро- и наноразмерные пленки и гетероструктуры используются для создания транзисторов с высокой подвижностью электронов, лазеров, фотоэлементов, светодиодов и других электронных устройств. Совершенствование этих при-

боров во многом связано с поиском перспективных материалов и технологий их получения в заданном структурно-химическом состоянии.

К перспективным бюджетным материалам для микро- и нанoeлектроники сегодня наряду с достаточно хорошо изученными оксидами олова можно отнести сульфиды олова(II) [1–4]. Моносульфид SnS характеризуется высоким значением коэффициента оптического поглощения в видимой и ближней инфракрасной области спектра на уровне 10^4 – 10^5 см⁻¹ и повышенным значением ширины запрещенной зоны. Она составляет в зависимости от структурно-химического состояния материала 1,1–1,8 эВ [5], что близко к значению E_g для Si и GaAs. Это открывает возможность использовать сульфид олова(II) в качестве функционального материала пленочных и гетероструктурных оптоэлектронных преобразователей, включая тонкопленочные фотоэлементы [6–8], вместо более токсичных традиционных сульфида и теллурида кадмия. Интересными предложениями для экономичных фотоэлементов являются также гетеропереходы на основе оксидных и сульфидных пленок одного и того же металла, например меди или олова [9], или разных металлов, например сульфида олова и оксида цинка [10]. Кроме того, достаточно активно исследуются смешанные оксидно-сульфидные пленки состава $Me_xS_yO_z$ [11, 12]. Возможность варьирования соотношения оксидной и сульфидной составляющей в этих материалах позволяет управлять такими важными параметрами полупроводника, как электросопротивление, ширина запрещенной зоны и тип проводимости, поскольку они существенно различаются. К примеру, для более узкозонного SnS характерен *p*-тип, а для более широкозонного SnO₂ – *n*-тип проводимости [9, 10].

Получение стехиометрических пленок сульфидов или оксосульфидов олова затруднено из-за термической и химической неустойчивости в окислительной среде, а также склонности к гидролизу ионов олова и серосодержащих ионов в водной среде. Сегодня разработан ряд методов получения пленок сульфидов олова. К наиболее распространенным можно отнести вакуумные методы [13, 14], химическое и электрохимическое осаждение [15–19] и сульфурризацию олова с использованием различных прекурсоров, включая тиоацетамид CH₃CSNH₂, тиомочевину CSN₂H₄ или тиосульфат натрия Na₂S₂O₃ [20, 21]. Однако многие из этих методов либо предполагают использование сложного оборудования, либо не позволяют обеспечить достаточно высокую воспроизводимость формирования субмикронных функциональных слоев.

В рамках развития нанотехнологических процессов разрабатывают новые газофазные и жидкофазные методы прецезионного наслаивания пленок, основанные на необратимой хемосорбции монослоев атомов, молекул, ионов или других частиц. Среди них наиболее технологичным, а также достаточно хорошо воспроизводимым является жидкофазный метод SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) или SILD (Successive Ionic Layer Deposition) [22]. Данный метод основан на последовательном чередовании операций необратимой хемосорбции ионов на поверхности подложки при ее обработке

в растворах катионного, а также анионного прекурсоров и операций очистки поверхности от избыточных частиц, более слабо связанных с поверхностью за счет физической адсорбции. Метод послойного синтеза перспективен для разработки воспроизводимых технологий формирования наноразмерных структур для электроники, включая фоточувствительные пленки и гетеропереходы на основе сульфидов Zn, Cd и Sn [23–25]. При этом в литературе мало представлено сведений о путях регулирования микроструктуры и состава пленок сульфидов и оксосульфидов олова(II), полученных методом SILD.

Цель исследования – формирование нано- и микроструктурных слоев полупроводниковых сульфидов или оксосульфидов олова(II) методом SILD на планарных прозрачных подложках, а также изучение влияния количества циклов обработки на микроструктуру, состав и электрические свойства пленок.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки осаждали методом SILD на предварительно подготовленные стеклянные подложки с нанесенным на них электропроводящим слоем ИТО состава $\text{In}_{1,8}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_3$. Для этого подложки последовательно обрабатывали в растворах катионных и анионных прекурсоров с промежуточной промывкой деионизованной водой. Для формирования пленок в качестве катионных прекурсоров использовали 0,01–0,1 М растворы SnCl_2 при pH 2–3, а в качестве анионных прекурсоров – 0,01–0,1 М растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при pH 6–8. Продолжительность обработки на каждом этапе, включая промывки, составляла 30 с. Количество циклов наслаивания варьировали от 10 до 100, после чего подложки с пленками термически обрабатывали при температуре не выше 350 °С в течение 30–60 мин.

Полученные пленочные структуры изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), спектрофотометрии, ИК-Фурье спектроскопии, гравиметрии, двухзондовым резистивным методом в воздушной среде. В частности, микрофотографии поверхности и сколов образцов были получены на растровом электронном микроскопе Vega-3 с разрешением до 5 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ. EDX исследование проводили на приборе Quantex 200 фирмы Bruker, глубина зондирования до 1,5 мкм и более. Спектры оптического пропускания получали в диапазоне длин волн 300–700 нм на спектрофотометре Metertech sp8001. ИК-спектры отражения-пропускания были получены на ИК-Фурье микроскопе-спектрометре Nicolet iN10 с использованием кристалла Ge (угол падения излучения 45°) методом НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Использование данного метода позволяет анализировать микро- и наноразмерные твердофазные пленки и представлять их в виде удобных для интерпретации спектров пропускания в диапазоне волновых чисел 650–4000 см^{-1} . Омические зондовые измерения осуществляли двухконтактным методом после нанесения системы серебряных

электродов, которая позволяла на электропроводящей подложке ИТО/стекло измерять как поверхностное электросопротивление пленки, так и контактное сопротивление границы пленка/подложка при помощи универсальных цифровых вольтметров с диапазоном измерений от 0,01 Ом до 20 МОм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения процессов наслаивания тонких пленок сульфида или оксосульфида олова(II) проведена серия экспериментов, в ходе которых количество циклов SILD-обработки увеличивалось от 10 до 100. Анализ СЭМ-изображений поверхности и сколов пленок, полученных после термообработки, показал, что во всех опытах происходит формирование сплошного покрытия на поверхности подложки. Изображения сколов полученных структур (рис. 1) указывают на заметные морфологические и топологические различия между сформированными слоями. В частности, низкопористые слои с размером сферических структурных элементов порядка 20–30 нм наблюдались в тонких пленках, сформированных при относительно небольшом количестве циклов обработки (10–30, рис. 1, *a*) или, наоборот, при большом их числе (80–100, рис. 1, *г*). Образование ограниченных кристаллитов с размерами более 70 нм выявлено в приповерхностном слое пленок толщиной не менее 100 нм (рис. 1, *б, в*), полученных в результате 40–70 циклов обработки. Такие пленки имеют повышенную пористость и шероховатость. Пленки наибольшей толщины формируются при 70-кратном повторении циклов обработки (рис. 1, *в*). В этом случае толщина слоя составляет около 1 мкм. Средний размер сферических частиц, образующих структурную матрицу, как и в случае тонких пленок, не превышает 20–30 нм, а максимальный размер ограниченных кристаллитов достигает 300 нм, что превышает толщину низкопористой матричной части пленки.

Таким образом, анализируя структурные особенности полученных пленок, можно отметить, что при последовательном наслаивании в результате 10–30 циклов обработки на поверхности подложки образуются наноструктурированные низкопористые пленки толщиной до 100 нм (рис. 1, *a*). При дальнейшем увеличении количества циклов обработки до 50–70 образуются пленки толщиной 0,3–0,9 мкм, структуру которых можно назвать матрично-кристаллитной (рис. 1, *б, в*), поскольку в них наряду с разрыхлением наноструктурированной матричной части пленки наблюдается рост на ее поверхности достаточно крупных кристаллитов размером свыше 100 нм. Причем в случае 80–100 циклов обработки образования кристаллитов на поверхности пленки не наблюдается (рис. 1, *г*).

Анализ зависимости между геометрической толщиной пленки и количеством циклов SILD-осаждения проведен по СЭМ-изображениям сколов полученных структур (см. рис. 1). При обработке экспериментальных данных

учитывалось наличие на стеклянной пластине электропроводящего слоя ИТО толщиной около 40 нм (см. рис. 1, *a*). Параллельно проводились гравиметрические и спектрофотометрические измерения, позволяющие судить о количестве осажденного материала.

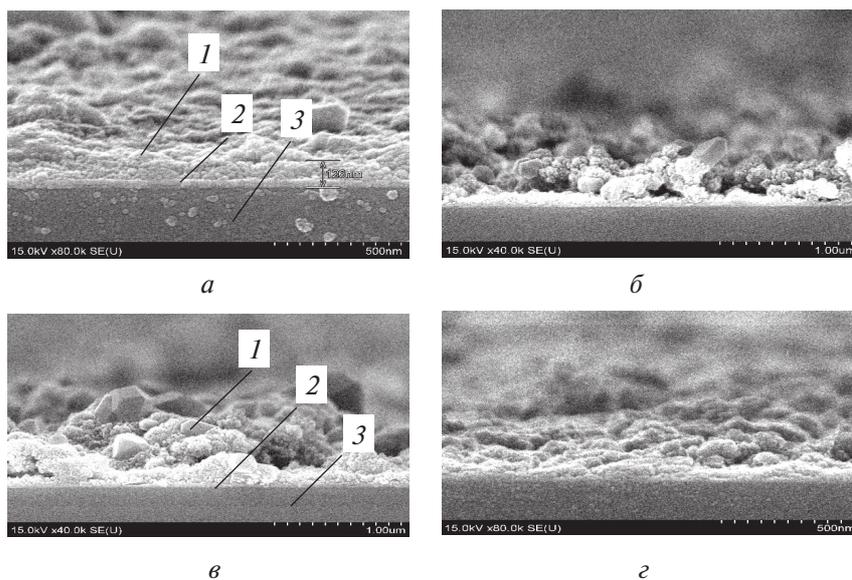


Рис. 1. СЭМ-изображения структур $\text{SnO}_x\text{S}_y/\text{ИТО}/\text{стекло}$ при количестве циклов обработки:

a – 30; *б* – 50; *в* – 70; *г* – 90; 1 – пленка SnO_xS_y ; 2 – пленка ИТО; 3 – стекло

Различными методами установлен экстремальный характер зависимости толщины пленок, а также их оптического пропускания и массы от количества циклов наслаивания (рис. 2). Точка экстремума всех этих зависимостей соответствует случаю 70 циклов обработки, при котором геометрическая толщина (0,9 мкм) по данным электронной микроскопии, удельный привес по данным гравиметрии ($0,52 \text{ мг/см}^2$) и оптическое пропускание при длине волны 600 нм (33 %) по данным спектрофотометрии указывают на образование наиболее толстой, массивной и малопрозрачной пленки. Наиболее резкие изменения характеристик полученных пленок происходят при 50–80 циклах наслаивания. Представляется, что незначительное увеличение толщины и массы пленки при увеличении числа циклов наслаивания от 10 до 40 (рис. 2, кривые 2, 3) может быть связано с кинетическим торможением этапа формирования плотного матричного подслоя, когда на поверхности происходит заполнение и уплотнение переходных слоев границы раздела пленка-подложка. Значительный прирост толщины и массы пленки в процессе 50–70-кратной обработки подложки, с одной стороны, может быть обусловлен облегчением процессов осаж-

дения пленки на химически родственной поверхности. С другой стороны, в этих случаях возможна реализация комбинированного ионно-коллоидного механизма наслаивания, чему благоприятствуют шероховатая поверхность, а также увеличение времени эксплуатации склонных к гидролизу растворов-прекурсоров. Достаточно резкое уменьшение толщины пленок при увеличении количества циклов обработки свыше 70 может быть обусловлено механическим удалением структурных элементов, преимущественно ограниченных кристаллитов, с поверхности подложки. Такому процессу способствуют существенная пористость более толстых покрытий и достаточно длительная динамическая обработка в водных средах при наслаивании.

С практической точки зрения важным показателем формирования функциональных слоев является значение скорости осаждения. В данной работе оценивалась относительная скорость наслаивания (нм/цикл), приведенная к количеству циклов обработки, а также абсолютная линейная скорость (нм/мин), при расчете которой учитывалась полная продолжительность процесса наслаивания, включая операции промывки. Полученные значения относительной скорости осаждения 2–13 нм/цикл (табл. 1) в случае пленок повышенной толщины существенно превышают теоретические значения порядка 0,3–1 нм/цикл, соответствующие механизму монослойного ионного осаждения [21]. Это, вероятнее всего, обусловлено реализацией смешанного механизма ионно-коллоидного наслаивания частиц из растворов-прекурсоров. Такой результат на практике позволяет варьировать условия формирования функциональных слоев для достижения заданной технологической задачи, включая либо медленное ионное наслаивание наноразмерных низкопористых покрытий, либо быстрое ионно-коллоидное наслаивание субмикронных слоев повышенной пористости и шероховатости. Абсолютные значения скорости осаждения на уровне 5 нм/мин сопоставимы со скоростью процессов вакуумного напыления.

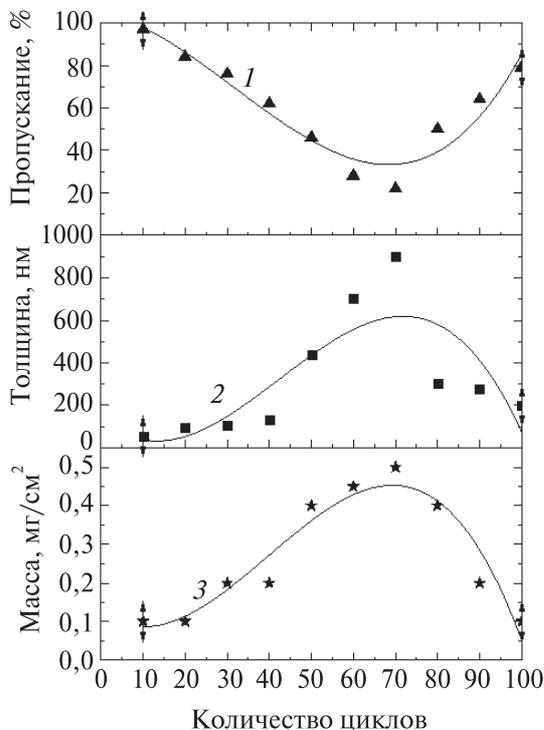


Рис. 2. Зависимость характеристик пленок SnO_xS_y от количества циклов обработки:
 1 – оптическое пропускание, %;
 2 – толщина, нм; 3 – масса, мг/см²

Таблица 1

Физико-химические параметры пленок SnO_xS_y

Количество циклов обработки	Средняя толщина, нм	Скорость осаждения		Расчетный состав	Поверхностное электро-сопротивление, Ом/□
		относительная, нм/цикл	абсолютная нм/мин		
10	35	3,5	1,7	$\text{SnO}_{1,02}\text{S}_{0,41}$	220
20	40	2,0	1,0	$\text{SnO}_{0,59}\text{S}_{0,20}$	230
30	85	2,8	1,4	$\text{SnO}_{0,62}\text{S}_{0,10}$	244
40	130	3,2	1,6	$\text{SnO}_{0,60}\text{S}_{0,12}$	260
50	410	8,2	4,1	$\text{SnO}_{0,88}\text{S}_{0,08}$	360
60	700	11,7	5,8	$\text{SnO}_{0,81}\text{S}_{0,08}$	355
70	900	12,9	6,4	$\text{SnO}_{0,85}\text{S}_{0,08}$	362
80	310	3,9	1,9	$\text{SnO}_{0,87}\text{S}_{0,06}$	320
90	290	3,2	1,6	$\text{SnO}_{1,47}\text{S}_{0,16}$	300
100	180	1,8	0,9	$\text{SnO}_{1,84}\text{S}_{0,18}$	288

Согласно данным EDX во всех образцах наряду с атомами, входящими в состав стекла и пленки ИТО, присутствуют элементы SILD-осажденных слоев (Sn, O и S) на уровне до 7 ат. % в случае наиболее толстых пленок (рис. 3, а).

Количественный анализ элементного состава непосредственно осажденных пленок проводился с учетом того, что атомы всех элементов, входящих в состав стекла и ИТО, связаны в оксиды и имеют максимальную степень окисления. Полученные таким образом данные об относительном содержании элементов в SILD-осажденных пленках (рис. 3, б) демонстрируют преобладание в них олова (20–80 циклов обработки) или кислорода (10, 90, 100 циклов обработки). Обработка этих данных позволяет предположить, что стехиометрический состав сформированных пленок (см. табл. 1) изменяется от $\text{SnO}_{0,6-0,9}\text{S}_{0,1}$ для пленок повышенной толщины (40–80 циклов наслаивания) до $\text{SnO}_{1-1,8}\text{S}_{0,2-0,4}$ для пленок пониженной толщины (10–30 и 90–100 циклов наслаивания). Монотонное уменьшение содержания олова, серы и увеличение содержания кислорода в пленках при увеличении количества циклов обработки (рис. 3, б), вероятно, обусловлено усилением влияния гидролиза в растворах-прекурсорах. Стехиометрические соотношения между обнаруженным содержанием металлического (олово) и неметаллических (кислород и сера) компонентов (см. табл. 1) наиболее точно соответствуют степени окисления олова +2 в случае пленок повышенной толщины (50–80 циклов обработки). При увеличении количества циклов обработки до 90–100 стехиометрия пленок соответствует более высокой степени окисления олова, что может быть связано с окислением ионов олова кислородом воздуха при длительных обработках.

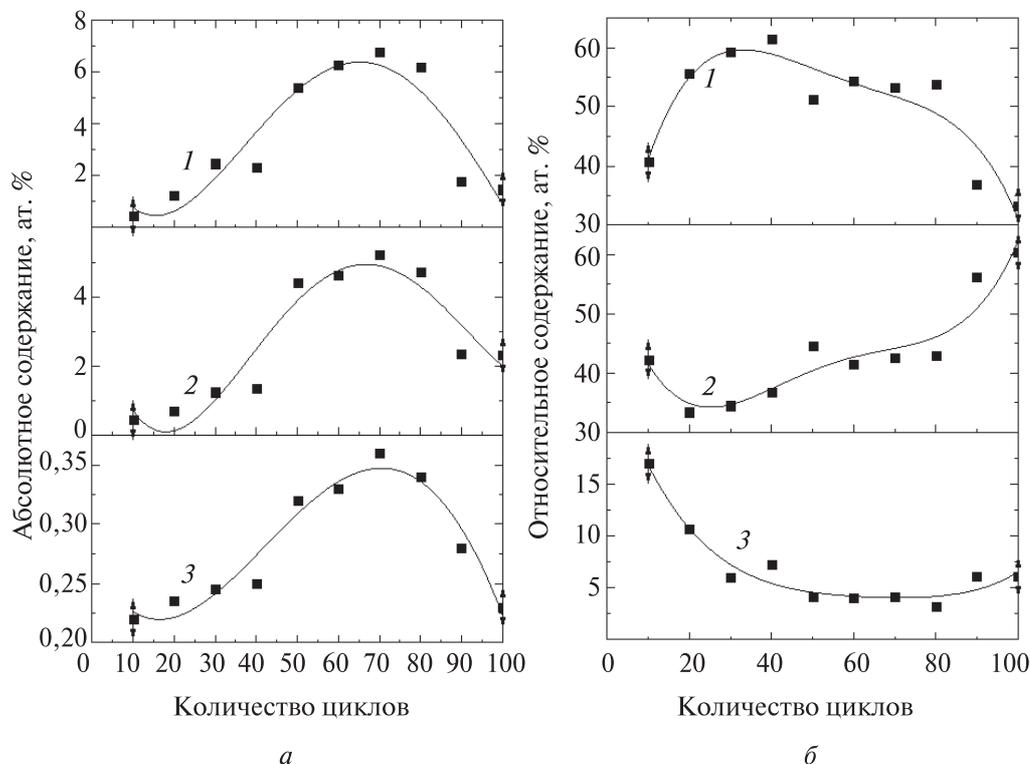


Рис. 3. Зависимость содержания атомов Sn (1), O (2) и S (3) в подложке SnO_xS_y/ITO/стекло (а) и в пленке SnO_xS_y (б) от количества циклов наплаивания

Данные о химической природе полученных пленок получены также с помощью ИК-спектров отражения-пропускания для пленок повышенной толщины (40–70 циклов обработки). На полученных спектрах хорошо разрешалась линия, близкая по положению к характеристической частоте связи между кислородом и оловом Sn–O (822 см⁻¹) [25]. Выявление пика, характерного для связи Sn–S (488 см⁻¹), при ИК-исследованиях тонких пленок на германиевом кристалле методом НПВО невозможно по причине ограничения рабочего диапазона минимальной частотой 650 см⁻¹. Для всех исследованных пленок пик связи Sn–O смещался в низкочастотную область (табл. 2), что можно объяснить присутствием в оксиде более низкочастотной связи Sn–S. Величина и направление смещения частоты связи Sn–O согласуются с данными EDX о содержании неметаллических атомов в пленках. В частности, наиболее сильное смещение пика связи Sn–O зафиксировано для пленки с повышенным содержанием серы.

Таблица 2

Данные ИК-Фурье спектроскопии и EDX для пленок SnO_xS_y

Количество циклов наслаивания	Экспериментальная частота линии Sn–O на ИК-спектре	Соотношение S : O по данным EDX
40	802	0,20
50	808	0,09
60	805	0,10
70	811	0,09

Измерялось и анализировалось поверхностное электросопротивление пленок, повышенное значение которого способствует проявлению термо- и фоточувствительности покрытия. Полученная зависимость электросопротивления от количества циклов наслаивания имеет экстремальный характер (см. табл. 1), соответствующий зависимостям толщины, массы и оптического пропускания (см. рис. 2). Максимальное поверхностное электросопротивление на уровне около 350–360 Ом/□ зафиксировано для наиболее толстых пленок. Это электросопротивление в 10–50 раз превышает электросопротивление слоя ИТО. Поскольку теоретически поверхностное электросопротивление обратно пропорционально толщине пленки, результат может быть обусловлен доминирующим влиянием состава пленок, полученных при 50–70 циклах наслаивания, который наиболее близок к стехиометрии соединений двухвалентного олова. В этом случае увеличение электросопротивления происходит при уменьшении концентрации электроактивных собственных дефектов, что характерно для оксидных и халькогенидных полупроводников.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности формирования методом SILD nano- и микро-размерных пленок SnO_xS_y . Зафиксирована экстремальная зависимость толщины функционального покрытия от количества циклов наслаивания при варьировании количества циклов обработки в диапазоне 10–100. Пленки пониженной толщины (до 200 нм) имеют более плотную и однородную структуру с размером зерен 20–30 нм в отличие от пористых слоев толщиной до 1 мкм, на поверхности которых образуются кристаллиты размером 70–300 нм. Преобладание в более толстых пленках $\text{SnO}_{1-x}\text{S}_x$ оксидного компонента, а также высокая относительная скорость их осаждения (более 10 нм/цикл) позволяют предположить реализацию комбинированного ионно-коллоидного механизма наслаивания при увеличении времени эксплуатации склонных к гидролизу растворов-прекурсоров. Омическое сопротивление полученных пленок определяется их химическим составом и зависит от концентрации электроактивных

собственных дефектов в полупроводнике. В частности, наиболее высокое поверхностное электросопротивление порядка 360 Ом/□ получено для наиболее толстых стехиометричных пленок приблизительного состава $\text{SnO}_{0,9}\text{S}_{0,1}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Miles R. W., Ogah O. E., Zoppi G., Forbes I. Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 4702–4705.
2. Korotcenkov G., Cho B. K. Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and Challenges // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. Vol. 2. P. 182–196.
3. Башкиров С. А., Гременок В. Ф., Иванов В. А. Физические свойства тонких пленок SnS, полученных методом горячей стенки // *ФТП*. 2011. Т. 45, № 6. С. 765–769.
4. Deshpande N. G., Sagade A. A., Gudage Y. G. [et al.]. Growth and characterization of tin disulfide SnS_2 thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 436, № 1–2. P. 421–426.
5. Patel M., Kim J., Kim Y. K. Growth of large-area SnS films with oriented 2D SnS layers for energy-efficient broadband optoelectronics // *Adv. Funct. Mater.* 2018. Vol. 28. P. 1804737.
6. Avellaneda D., Delgado G., Nair M. T. S., Nair P. K. Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells // *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515, № 15. P. 5771–5782.
7. Jamali-Sheini F., Cheraghizade M., Yousefi R. Impact of growth temperature on the properties of SnS film prepared by thermal evaporation and its photovoltaic performance // *Cur. App. Phys.* 2015. Vol. 15. P. 897–901.
8. Kul M. Electrodeposited SnS film for photovoltaic applications // *Vacuum*. 2014. Vol. 107. P. 213–218.
9. Буданов А. В., Власов Ю. Н., Гречкина М. В. [и др.]. Формирование тонкопленочных полупроводниковых гетероструктур на основе оксидов и халькогенидов олова и меди // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18, № 4. С. 481–486.
10. Ан В. В. Закономерности получения наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) и материалы на их основе для триботехники и фотовольтаики : дис. ... д-ра хим. наук : 05.16.08 / В. В. Ан. Томск, 2019. 303 с.
11. Nakashima Y., Ichimura M. Electrochemical deposition of $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z\text{O}$ thin films and their application for heterojunction solar cells // *Inter. J. Photoenergy*. 2012. Vol. 2012. Ar. ID 171432.
12. Haleem A. M. A., Sugiyama M., Ichimura M. Sulphurisation of the electrochemical deposition indium sulfide oxide thin film and its photovoltaic application // *Mater. Sciences Appl.* 2012. Vol. 3. P. 802–806.
13. Miles R. W., Ogah O. E., Zoppi G., Forbes I. Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 4702–4705.
14. Yago A., Sasagava S., Akaki Y. [et al.]. Comparison of buffer layers on SnS thin film solar cells prepared by co-evaporation // *Phys. Status Solidi C*. 2017. Vol. 14, № 6. P. 1600194.
15. Hayakawa R., Takano Y. Preparation of SnS films in chemical solution using microwave irradiation // *Thin Solid Films*. 2017. Vol. 636. P. 171–176.

16. *Shan W., Fu Z., Ma M.* Facile chemical bath synthesis nanosheets and their ethanol sensing properties // *Sensors*. 2019. Vol. 19. Ar. 2581.
17. *Kul M.* Electrodeposited SnS film for photovoltaic applications // *Vacuum*. 2014. Vol. 107. P. 213–218.
18. *Avellaneda D., Krishnan B., Rodriguez A. C.* Heat treatments in chemically deposited SnS thin films and their influence in CdS/SnS photovoltaic structures // *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 2015. Vol. 26, № 8. P. 5585–5592.
19. *Zhang G., Fu Z., Wang Y., Wang H.* Facile synthesis of hierarchical SnS nanostructures and their visible light photocatalytic properties // *Adv. Powd. Techn.* 2015. Vol. 26. P. 1183–1190.
20. *Ghosh B., Das M., Banerjee P., Das S.* Fabrication and optical properties of SnS thin films by SILAR method // *App. Surf. Sci.* 2008. Vol. 254. P. 6436–6440.
21. *Толстой В. П.* Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии // *Успехи химии*. 2006. Т. 75, № 2. С. 183–199.
22. *Ghosh B., Chowdhury S., Banerjee P., Das S.* Fabrication of CdS/SnS hetero-structured device using successive ionic layer adsorption and reaction deposited SnS // *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519, № 10. P. 3368–3372.
23. *Pathan H. M., Lokhande C. D.* Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method // *Bull. Mater. Sci.* 2004. Vol. 27, № 2. P. 85–111.
24. *Bogomazova N., Gorokh G., Zakhlebayeva A.* [et al.]. Photosensitive sulfide heterostructures obtained by using Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction on planar and profiled substrates // *J. Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 1124. P. 081032.
25. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1991.

Поступила в редакцию 02.10.2019