

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК Sb_2S_3

© В. А. Меджидзаде, С. П. Джавадова, С. Ф. Джафарова, А. Ш. Алиев, Д. Б. Тагиев

Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана,
Азербайджан, AZ 1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113
E-mail: vuska_80@mail.ru

Поступила в Редакцию 5 апреля 2022 г.
После доработки 1 февраля 2023 г.
Принята к публикации 10 марта 2023 г.

В гальваностатическом режиме исследована зависимость состава полупроводниковых тонких пленок Sb_2S_3 , электроосажденных из водного электролита, содержащего $SbOCl$ и Na_2SO_3 , от условий электролиза. Показано, что при увеличении концентрации $SbOCl$ и времени электролиза содержание сурьмы в полученных пленках увеличивается. С повышением же температуры электролита, плотности тока и увеличением концентрации Na_2SO_3 содержание сурьмы в тонких пленках уменьшается. Установлен оптимальный состав электролита и режим электрохимического осаждения для получения тонких пленок химического соединения Sb_2S_3 с составом, близким к стехиометрическому.

Ключевые слова: полупроводники; электроосаждение; тонкие пленки Sb_2S_3 ; плотность тока; время электролиза

DOI: 10.31857/S0044461822100127; EDN: AEYGAS

В последние десятилетия уделяется все больше внимания разработке новых тонкопленочных материалов для создания защитных, упрочняющих, полупрозрачных, диэлектрических, магнитных покрытий, широко используемых в микро- и нанoeлектронике [1–5]. В зависимости от выполняемой функции толщина слоя осаждаемого материала может колебаться в пределах от нескольких ангстрем до нескольких десятков микрометров.

Сульфид сурьмы Sb_2S_3 является важным полупроводником. Это соединение довольно широко исследовано для возможного применения в оптоэлектронных, микроволновых устройствах и фотоэлектрических структурах, включая солнечные элементы [6–16].

В природе сульфид сурьмы встречается в виде минерала стибнита с ромбической кристаллической структурой. Его особые свойства, такие как высокий показатель преломления, четко выраженный кван-

товый размерный эффект, светочувствительность и термоэлектрические свойства, делают этот материал пригодным для вышеупомянутых областей. Применение Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 в структуре солнечных элементов связано с его оптическими свойствами. Оптическая ширина запрещенной зоны для кристаллических тонких пленок Sb_2S_3 находится в диапазоне 1.6–1.8 эВ. Пленки обладают высоким коэффициентом поглощения [17–19]. Так, например, тонкая пленка Sb_2S_3 толщиной 1 мкм может поглощать почти 95% солнечного излучения [20].

Для формирования тонкопленочных слоев Sb_2S_3 применяются различные технологии: химическое осаждение из паровой фазы [21], спрей-пиролиз [22], химическое осаждение в ванне [23–25], термическое испарение [26, 27], электроосаждение [15] и др. В зависимости от метода получения тонкие пленки Sb_2S_3 могут обладать как *p*-, так и *n*-типом проводимости [28–30]. Среди упомянутых методов электроосаж-

дению уделяется большое внимание в связи с его простотой и экономичностью, поскольку с помощью этого метода можно хорошо контролировать состав и однородность полученных пленок.

Цель работы — изучение зависимости состава и качества совместно осажденных тонких полупроводниковых пленок Sb_2S_3 , полученных электроосаждением из водного тартратного электролита, от состава последнего и условий электролиза. Данная работа — продолжение серии исследований по электрохимическому получению халькогенидных соединений [1–3, 5, 31, 32].

Экспериментальная часть

Для приготовления электролитов исходные вещества $SbOCl$ (х.ч., 2A Pharmachem) и Na_2SO_3 (х.ч., ООО «Реахим») по отдельности растворяли в бидистиллированной воде, содержащей 0.007 М винной кислоты (х.ч., IndiaMART).

Поляризационные кривые регистрировали на потенциостате IVIUMSTAT Electrochemical Interface. При этом была использована стеклянная трехэлектродная электрохимическая ячейка. Рабочим электродом служил Pt-электрод площадью $0.3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ и Ni-электрод площадью 2 см^2 ; электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательный электрод — платиновая пластинка площадью 4.0 см^2 . Для получения образцов Ni-электроды сначала подвергали электрохимической полировке в концентрированной азотной кислоте HNO_3 , а затем восстанавливали в растворе, состоящем из H_2SO_4 , H_3PO_4 и лимонной кислоты ($T = 293\text{--}303 \text{ К}$, плотность тока $i = 50 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, $\tau = 180 \text{ с}$) и промывали дистиллированной водой.

Процессы электрохимического осаждения осуществляли в гальваностатическом режиме. Для регулирования температуры в электролизере использовали универсальный ультратермостат UTU-4.

Морфологию, рельеф, а также элементный анализ (энергодисперсионную спектроскопию, ЭДС) электроосажденных образцов Sb_2S_3 изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа марки Carl Zeiss Sigma (SEM). Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных тонких слоев осуществляли с помощью специального рентгенофазового анализатора D2 Phaser компании Bruker (фильтр $Cu_{K\alpha}$, Ni).

Обсуждение результатов

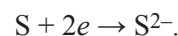
Для определения области потенциалов, при которых осуществляется совместное осаждение сурьмы с серой, были сняты потенциодинамические

поляризационные кривые для электролита состава $SbOCl + Na_2SO_3 + 0.007 \text{ М } C_4H_6O_6$ (винная кислота). До этого был исследован процесс электровосстановления сурьмы и серы по отдельности [31, 32].

На рис. 1, а представлена циклическая поляризационная кривая процесса совместного осаждения сурьмы с серой на Pt-электроде. Кривая снята в интервале потенциалов $1.0\text{--}0.85 \text{ В}$. Видно, что начиная со стационарного потенциала 0.3 В до потенциала -0.5 В происходит электровосстановление сульфит-ионов по реакции



Далее, начиная с -0.5 до -0.7 В происходит глубокое восстановление серы до сульфид-ионов по реакции



После потенциала -0.7 В образующиеся сульфид-ионы взаимодействует с ионами сурьмы и на поверхности электрода осаждаются в виде $Sb\text{--}S$:

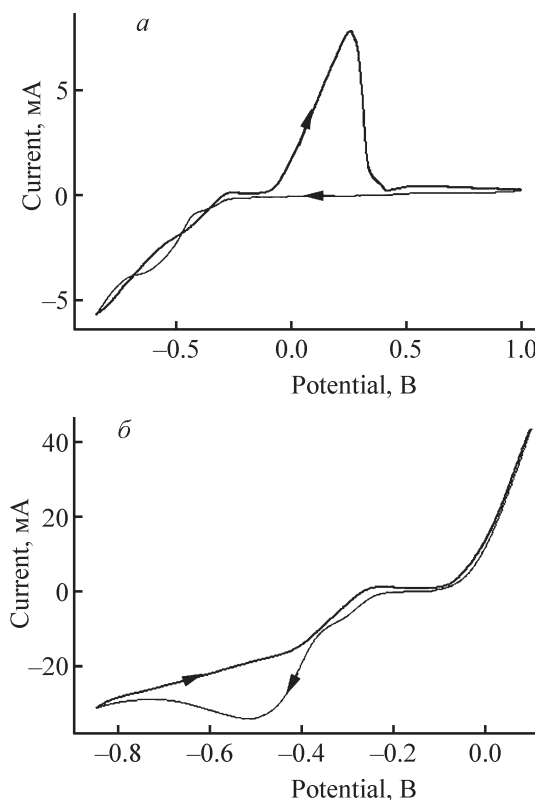
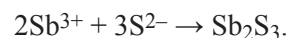


Рис. 1. Циклическая поляризационная кривая электроосаждения тонких пленок Sb_2S_3 на Pt- (а) и Ni-электродах (б).

Электролит (М): $0.06SbOCl + 0.04Na_2SO_3 + 0.007C_4H_6O_6$, $T = 298 \text{ К}$, $E_V = 0.03 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

Электроосаждение сурьмы с серой изучено также и на пористом никелевом электроде. Как видно из рис. 1, *б*, по сравнению с платиновым электродом электроосаждение протекает по тому же механизму, только на рис. 1, *а* имеет место анодный максимум, а на 1, *б* — катодный. На обоих электродах катодные пики наблюдаются при потенциале -0.5 В.

Полученные нами данные РФА осажденных тонких пленок $Sb-S$ (рис. 2) показывают, что пленки неоднородны: наряду с фазой Sb_2S_3 наблюдали также фазы Sb_2O_3 , $Sb_4O_5Cl_2$ и Na_2S_2 (рис. 2, *а*).

Для получения однородной фазы осаждение проводили в потенциостатическом режиме при потенциалах $-0.5 \div -0.7$ В; затем пленки, полученные

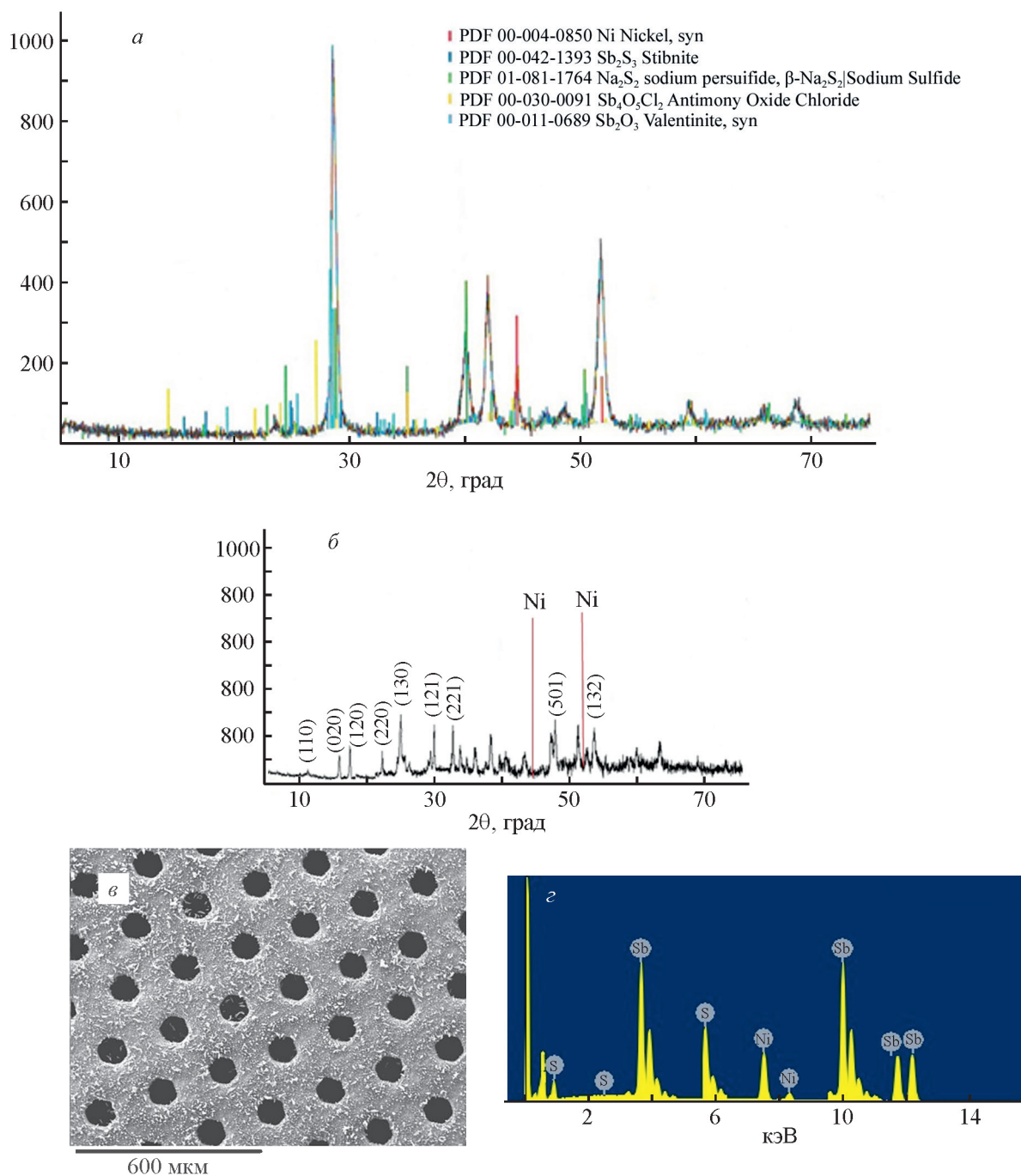


Рис. 2. Рентгенограммы осажденных тонких пленок (*а*) и тонких пленок Sb_2S_3 после отжига (*б*), а также их морфология — SEM-изображения (*в*) и EDS-спектр (элементный состав) (*г*).

Условия осаждения из электролита (М): $0.06SbOCl + 0.04Na_2SO_3 + 0.007C_4H_6O_6$.
 Время электролиза 150 мин, $T = 298$ К, электрод — пористый никель.

при приведенном потенциале, подвергали отжигу в атмосфере Ag в течение 1 ч (температура отжига 350–400°C). На рис. 2 приведены: рентгенограмма (рис. 2, б), морфология (СЭМ-изображения) (рис. 2, в) и рентгеновские энергодисперсионные спектры (ЭДС-спектры) (рис. 2, г) тонких пленок после отжига. Полученные рентгенограммы показывают, что Sb_2S_3 кристаллизуется в орторомбической структуре, соответствующей $Pbnm$ ($a = 11.2390 \text{ \AA}$, $b = 11.3130 \text{ \AA}$, $c = 3.8411 \text{ \AA}$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Подобные результаты были получены также и другими авторами [33–35].

Данные, полученные на рентгенограмме, свидетельствует о том, что пленка состоит из одной фазы с высокой кристаллическостью (рис. 2, б). Размер кристаллитов тонкой пленки Sb_2S_3 ~80–100 нм. На дифрактограмме (рис. 2, б) видны несколько сильных пиков, относящихся к плоскостям (120), (220), (130), (121), (221), (501) и (132) при углах 2θ , близких к $\sim 17^\circ$, $\sim 22^\circ$, $\sim 25^\circ$, $\sim 30^\circ$, $\sim 32.5^\circ$, 48° и 54° соответственно. Эти плоскости указывают на горизонтальный рост пленок; красные линии, наблюдаемые при $2\theta \sim 45^\circ$ и 52° , относятся к Ni-подложке. SEM-Изображение морфологии образцов показано на рис. 2, в. Как видно из рисунка, пленка равномерно и гладко покрыла поверхность никелевого электрода.

Из данных EDS-спектра, представленных на рис. 2, г, видно, что пленки в основном состоят только из сурьмы и серы, что подтверждает их химическую чистоту. Наличие атомов никеля в спектре обусловлено никелевой подложкой.

После изучения механизма и определения области потенциалов электроосаждения Sb_2S_3 было исследовано влияние различных факторов на состав осажденных пленок. Эксперименты проводили на Ni-электроде гальваностатическим методом электролиза. Показано, что изменение плотности тока оказывает существенное влияние на содержание сурьмы в осажденных тонких пленках (рис. 3). Увеличение катодной плотности тока от 1.5 до 8 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ снижает содержание сурьмы в покрытиях с 74.2 до 11.8%. Концентрация основных компонентов в электролите при этом изменяется в интервале 0.025–0.06 М. Такая зависимость состава катодного осадка от плотности тока объясняется тем, что скорость осаждения сурьмы в электролите зависит от величины предельного тока. Видимо, из-за этого с увеличением общей плотности тока ток, расходуемый на выделение сурьмы, остается постоянным, а ток, расходуемый на выделение серы, увеличивается, что приводит к уменьшению содержания сурьмы в катодных осадках.

Состав катодных пленок существенно зависит от изменения концентрации SbOCl в электролите.

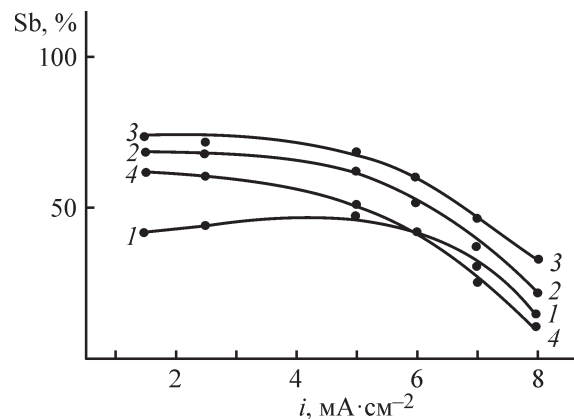


Рис. 3. Зависимость содержания сурьмы в электроосажденных тонких пленках от плотности тока, время электролиза 150 мин.

Электролит (М): 1 — $0.025\text{SbOCl} + 0.025\text{Na}_2\text{SO}_3 + 0.007\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, 2 — $0.05\text{SbOCl} + 0.05\text{Na}_2\text{SO}_3 + 0.007\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, 3 — $0.06\text{SbOCl} + 0.04\text{Na}_2\text{SO}_3 + 0.007\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, 4 — $0.04\text{SbOCl} + 0.06\text{Na}_2\text{SO}_3 + 0.007\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

Так, увеличение его концентрации в электролите значительно повышает содержание сурьмы в пленке (рис. 4, а). Как видно из рисунка, при времени электролиза изменение концентрации SbOCl от 0.025 до 0.06 М приводит к повышению содержания сурьмы в пленке от 42.2 до 69.8. Только в пленках, осажденных из электролита состава $0.06\text{SbOCl} + 0.04\text{Na}_2\text{SO}_3 + 0.007\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ в течение электролиза (210 мин), содержание сурьмы не увеличивается (рис. 4, а). Это объясняется неравномерным покрытием поверхности электрода при длительном электролизе, т. е. во время процесса осаждения осадки собираются на дно электролизера, и поэтому содержание сурьмы в составе пленок Sb_2S_3 после 150 мин электролиза не повышается. Однородные кристаллические равномерные черные пленки, имеющие состав, близкий к стехиометрическому, получают при времени электролиза 150 мин (рис. 4, а).

Состав катодных осадков существенно зависит также от концентрации Na_2SO_3 в электролите: увеличение его концентрации в электролите значительно уменьшает содержание сурьмы в сплаве. Кривые, приведенные на рис. 4, б, подтверждают это: только при плотностях тока 2.5–5.0 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ в составе пленок наблюдается высокий процент сурьмы. Далее с повышением концентрации Na_2SO_3 массовая доля сурьмы в составе осадков уменьшается от 60.1 до 25.7%. Самые низкие проценты сурьмы в пленках наблюдаются при плотности тока 7 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Положительный результат получен при плотности тока 5.0 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ из электролита состава $0.06\text{SbOCl} + 0.04\text{Na}_2\text{SO}_3 + 0.007\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ в течение 150 мин.

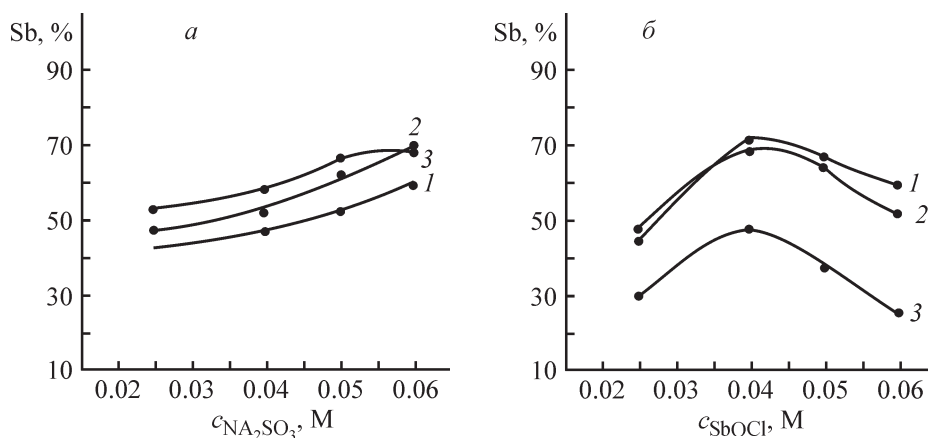


Рис. 4. Зависимость содержания сурьмы в электроосажденных тонких пленках от концентрации $SbOCl$ и Na_2SO_3 в электролите.

a — электролит (М): $0.04Na_2SO_3 + 0.007C_4H_6O_6$; $T = 298$ К; время электролиза (мин): 1 — 90, 2 — 150, 3 — 210; плотность тока $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

б — электролит (М): $0.06SbOCl + 0.007C_4H_6O_6$; $T = 298$ К; плотность тока ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$): 1 — 2.5, 2 — 5.0, 3 — 7.0; время электролиза 150 мин.

Содержание сурьмы в составе пленки меняется также при повышении температуры электролита от 298 до 328 К (рис. 5). Как видно, с повышением температуры и плотности тока содержание Sb в составе пленки уменьшается (рис. 5, кривые 2 и 3). Так, при плотности тока $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (рис. 5, кривая 2) содержание сурьмы в пленках уменьшается на 3.4% (падает от 69.8 до 66.4%). Исключение составляет кривая 1 (рис. 5) — при использовании электролита того же состава ($0.06SbOCl + 0.04Na_2SO_3 + 0.007C_4H_6O_6$) при плотности тока $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ с повышением температуры содержание сурьмы увеличивается от 67.7 до 71.2%.

С увеличением температуры электролита до 318 К качество полученных пленок улучшается, что опреде-

ляется по внешнему виду и по величине адгезии с электродом. Проведенные эксперименты показывают, что равномерные черные, плотные и блестящие покрытия осаждаются при 298–308 К. Состав пленок SbS_3 ближе к стехиометрическому и содержит 69.8% Sb и 30.2% S (стехиометрический состав 71.8% Sb и 28.2% S).

Результаты исследования влияния времени электролиза на совместное электроосаждение сурьмы с серой показаны на рис. 6. Как видно из рисунка, при низких плотностях тока с увеличением времени электролиза содержание сурьмы в осажденных пленках постепенно увеличивается. После 150 мин электролиза содержание сурьмы в составе пленок увеличивается медленно (рис. 6). Доказано, что при этом имеет место плохое сцепление полученных пленок с

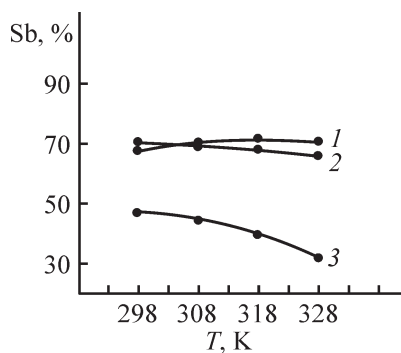


Рис. 5. Зависимость содержания сурьмы в электроосажденных тонких пленках от температуры электролита.

Электролит (М): $0.06SbOCl + 0.04Na_2SO_3 + 0.007C_4H_6O_6$; плотность тока ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$): 1 — 2.5, 2 — 5.0, 3 — 7.0; время электролиза 150 мин.

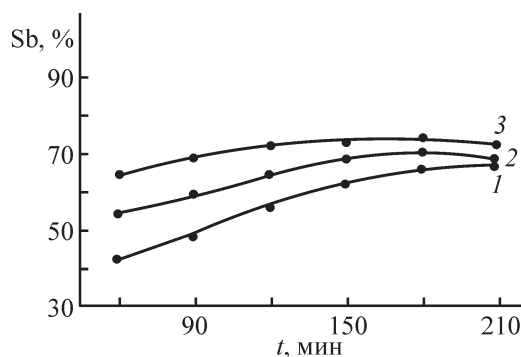


Рис. 6. Зависимость содержания сурьмы в электроосажденных тонких пленках от времени электролиза.

Электролит (М): $0.06SbOCl + 0.04Na_2SO_3 + 0.007C_4H_6O_6$; плотность тока ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$): 1 — 2.5, 2 — 5, 3 — 7; $T = 298$ К.

поверхностью электрода, так как при плохой адгезии поверхность электрода покрывается неравномерно, часть осадков осаждаются на дно ячейки.

Выводы

Электрохимическим методом на Ni-электродах исследован процесс совместного осаждения сурьмы с серой из виннокислых электролитов. Установлено, что осажденные тонкие пленки толщиной 3–5 мкм, по составу близкие к стехиометрическому, получают при следующем оптимальном сочетании состава электролита и режима электролиза: состав электролита: 0.06 М SbOCl + 0.04 М Na₂SO₃ + 0.007 М C₄H₆O₆, T = 298–308 К, плотность тока 5 мА·см⁻², время электролиза 150 мин.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Азербайджана в рамках научно-исследовательских программ по приоритетным направлениям в 2022 г.

Информация об авторах

Меджидзаде Вюсала Асим кызы, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5639-3104>

SCOPUS: Author ID: 57193275482

<https://scholar.google.com/citations?hl=ru&user=owW OjdIAAAAJ>

Web of Science ResearcherID P-9196-2019

Джавадова Севиндж Пири кызы

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7974-6072>

Джафарова Самира Фикрет кызы, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-3928-2960>

Алиев Акиф Шихан оглы, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0560-5263>

<https://scholar.google.com/citations?user=22Sn7vcAAA AJ&hl=ru&authuser=2>

SCOPUS: Author ID: 56385376400

Web of Science ResearcherID W-7967-2019

Тагиев Дильгам Бабир оглы, академик

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8312-2980>

Список литературы

- [1] Aliyev A. Sh., Eminov Sh. O., Sultanova T. Sh., Mejidzadeh V. A., Kuliyeve D. A., Jalilova H. D., Tagiyev D. B. Electrochemical production of thin films of cadmium sulphide on nickel electrodes and research into their morphology // Chem. Problems. 2016. V. 14. N 2. P. 139–145.
- [2] Меджидзаде В. А., Джавадова С. П., Алиев А. Ш., Тагиев Д. Б. Влияние основных факторов на состав тонких пленок Bi₂Se₃ // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 1. С. 42–46.
<https://doi.org/10.31857/S0044461821010060>
[Majidzade V. A., Javadova S. P., Aliyev A. Sh., Tagiyev D. B. Effect of major factors on the composition of thin Bi₂Se₃ films // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. N 1. P. 38–42.
<https://doi.org/10.1134/S1070427221010067>].
- [3] Majidzade V. A., Aliyev A. Sh., Guliyev P. H., Babanly D. M. Electrodeposition of the Sb₂Se₃ thin films on various substrates from the tartaric electrolyte // J. Electrochem. Sci. Eng. 2020. V. 10. N 1. P. 1–9.
<http://dx.doi.org/10.5599/jese.676>
- [4] Вирт И. С., Рудый И. А., Курило И. В., Лопатинский И. Е., Линник Л. Ф., Тетёркин В. В., Потера П., Лука Г. Свойства тонких пленок Sb₂S₃ и Sb₂Se₃, полученных методом импульсной лазерной абляции // ФТП. 2013. Т. 47. № 7. С. 997–1001.
- [5] Zeynalova A. O., Majidzade V. A., Javadova S. P., Aliyev A. Sh. Electrochemical synthesis of iron monoselenide thin films // Chem. Problems. 2021. V. 19. N 4. P. 262–271.
- [6] Simeon O. O., Mishark N. N., Chukwuemeka A. Effect of concentration on the morphological and optical properties of dye-sensitized antimony sulphide (Sb₂S₃) thin film // Global J. Eng. Sci. Res. 2018. V. 10. N 5. P. 112–119. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1463829>
- [7] González-Lúa R., Escorcía-García J., Pérez-Martínez D., Nair M. T., Campos J., Nair P. K. Stable performance of chemically deposited antimony sulfide-lead sulfide thin film solar cells under concentrated sunlight // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2015. V. 3. N 4. P. 9–16. <https://doi.org/10.1149/2.0111503jss>
- [8] Choi Y., Lee Y. H., Im S. H., Noh J. H., Mandal T. N., Yang W. S., Seok S. I. Efficient inorganic-organic heterojunction solar cells employing Sb₂(S_x/Se_{1-x})₃ graded-composition sensitizers // Advanced Energy Mater. 2014. V. 7. N 4. I. 1301680.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201301680>
- [9] Ali N., Ahmed R., Haq B., Shaari A., Hussain R., Goumri-Said S. A novel approach for the synthesis of tin antimony sulphide thin films for photovoltaic application // Solar Energy. 2015. V. 113. P. 25–33.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.12.021>
- [10] Wan L., Ma C., Hu K., Zhou R., Mao X., Pan S., Wong L. H., Xu J. Two-stage co-evaporated CuSbS₂

- thin films for solar cells // *J. Alloys Comp.* 2016. V. 680. P. 182–190.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.193>
- [11] Sun P., Yao F., Ban X., Huang N., Sun X. Directly hydrothermal growth of antimony sulfide on conductive substrate as efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells // *Electrochem. Acta.* 2015. V. 174. P. 127–132.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.138>
- [12] Choi Y. C., Yeom E. J., Ahn T. K., Seok S. I. CuSbS₂ Sensitized inorganic–organic heterojunction solar cells fabricated using a metal-thiourea complex solution // *Angewandte Chemie.* 2015. V. 54. N 13. P. 4005–4009. <https://doi.org/10.1002/anie.201411329>
- [13] Bansal N., Mahony F. T., Lutz T., Haque S. A. Solution processed polymer–inorganic semiconductor solar cells employing Sb₂S₃ as a light harvesting and electron transporting material // *Advanced Energy Mater.* 2013. V. 3. N 8. P. 986–990.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201300017>
- [14] Bao H., Cui X., Li C. M., Song Q., Lu Z., Guo J. Synthesis and electrical transport properties of single-crystal antimony sulfide nanowires // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. N 45. P. 17131–17135.
<https://doi.org/10.1021/jp076828q>
- [15] Ţiga ũ N., Gheorghies C., Rusu G. I. Condurache-Bota S. The influence of the post-deposition treatment on some physical properties of Sb₂S₃ thin films // *J. Non-Crystall. Solids.* 2005. V. 351. N 12–13. P. 987–992.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.12.014>
- [16] Boughalmi R., Boukhachem A., Kahlaoui M., Maghraoui H., Amlouk M. Physical investigations on Sb₂S₃ sprayed thin film for optoelectronic applications // *Mater. Sci. Semiconductor Processing.* 2014. V. 26. P. 593–602.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.05.059>
- [17] Kriisa M., Krunk M., Oja Acik I., Kärber E., Mikli V. The effect of tartaric acid in the deposition of Sb₂S₃ films by chemical spray pyrolysis // *Mater. Sci. Semiconductor Processing.* 2015. V. 40. P. 867–872.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.049>
- [18] Moon S.-J., Itzhaik Y., Yum J.-H., Zakeeruddin S. M., Hodes G., Grätzel M. Sb₂S₃-based mesoscopic solar cell using an organic hole conductor // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 10. N 1. P. 1524–1527.
<https://doi.org/10.1021/jz100308q>
- [19] Choi Y. C., Lee D. U., Noh J. H., Kim E. K., Seok S. I. Highly improved Sb₂S₃ sensitized-inorganic-organic heterojunction solar cells and quantification of traps by deep-level transient spectroscopy // *Advanced Functional Mater.* 2014. V. 24. N 23. P. 3587–3592.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201304238>
- [20] Validžić I. L., Mitrić M., Abazović N. D., Jokić B. M., Milošević A. S., Popović Z. S., Vukajlović F. R. Structural analysis, electronic and optical properties of the synthesized Sb₂S₃ nanowires with small band gap // *Semiconductor Sci. Technol.* 2014. V. 29. N 3. 035007.
- [21] Murtaza G., Akhtar M., Azad Malik M., O'Brie P., Revaprasadu N. Aerosol assisted chemical vapor deposition of Sb₂S₃ thin films: Environmentally benign solar energy material // *Mater. Sci. Semiconductor Processing.* 2015. V. 40. P. 643–649.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.038>
- [22] Gadakh S. R., Bhosale C. H. Effect of concentration of complexing agent (tartaric acid) on the properties of spray deposited Sb₂S₃ thin films // *Mater. Chem. Phys.* 2002. V. 78. P. 367–371.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00101-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00101-3)
- [23] Krishnan B., Arato A., Cardenas E., Das Roy T. K., Castillo G. A. On the structure, morphology, and optical properties of chemical bath deposited Sb₂S₃ thin films // *Appl. Surface Sci.* 2008. N 254. P. 3200–3206.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.10.098>
- [24] Kulkarni A. N., Rajendra Prasad M. B., Ingle Ravi V., Pathan H. M., Eldesoky G. E., Naushad Mu, Patil Rajendra S. Structural and optical properties of nanocrystalline Sb₂S₃ films deposited by chemical solution deposition // *Optical Mater.* 2015. V. 46. P. 536–541.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.04.066>
- [25] Messina S., Nair M. T. S., Nair P. K. Solar cells with Sb₂S₃ absorber films // *Thin Solid Films.* 2009. V. 517. N 7. P. 2503–2507.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.060>
- [26] Escorcia-García J., Becerra D., Nair M. T. S., Nair P. K. Heterojunction CdS/Sb₂S₃ solar cells using antimony sulfide thin films prepared by thermal evaporation // *Thin Solid Films.* 2014. 569. P. 28–34.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.08.024>
- [27] Aousgi F., Dimassi W., Bessais B., Kanzari M. Effect of substrate temperature on the structural, morphological, and optical properties of Sb₂S₃ thin films // *M. Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 350. P. 19–24.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.126>
- [28] Subramania S., Chithralekha P., Pathinettam Padiyan D. Enhanced electrical response in Sb₂S₃ thin films by the inclusion of polyaniline during electrodeposition // *Phys. B.* 2010. V. 405. P. 925–931.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.10.016>
- [29] Chen J.-H., Chiu S.-K., Luo J.-D., Huang S.-Y., Ting H.-A., Hofmann M., Hsieh Y.-P., Ting C.-C. Robust formation of amorphous Sb₂S₃ on functionalized graphene for high-performance optoelectronic devices in the cyan-gap // *Scientific Reports.* 2020. V. 10. Article number 14873.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-70879-1>
- [30] Abd-El-Rahman K. F., Darwish A. A. A. Fabrication and electrical characterization of *p*-Sb₂S₃/*n*-Si heterojunctions for solar cells application // *Current Appl. Phys.* 2011. V. 11. N 6. P. 1265–1268.
<https://doi.org/10.1016/J.CAP.2010.12.006>

- [31] *Majidzade V.A., Guliyev P.H., Aliyev A.Sh., Elrouby M., Tagiyev D.B.* Electrochemical characterization and electrode kinetics for antimony electrodeposition from its oxychloride solution in the presence of tartaric acid // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1136. P. 7–13.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.082>
- [32] *Меджидзаде В. А.* Электрохимическое поведение сульфит ионов в виннокислом электролите // *Azerbaijan Chem. J.* 2018. N 1. P. 83–87.
- [33] *Park C.-M., Hwa Y., Sung N.-E., Sohn H.-J.* Stibnite (Sb_2S_3) and its amorphous composite as dual electrodes for rechargeable lithium batteries // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 1097–1102.
<https://doi.org/10.1039/B918220A>
- [34] *Chen L., Zhu W., Han Q., Yang X., Lu L., Wang X.* Preparation of rod-like Sb_2S_3 dendrites processed in conventional hydrothermal // *Mater. Lett.* 2009. V. 63. P. 1258–1261.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.02.055>
- [35] *Ma J., Duan X., Lian J., Kim T., Peng P., Liu X., Liu Z., Li H., Zheng W.* Sb_2S_3 with various nanostructures: Controllable synthesis, formation mechanism, and electrochemical performance toward lithium storage // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 44. N 16. P. 13210–13217.
<https://doi.org/10.1002/chem.201000962>