

## Влияние комбинированной добавки $\text{KMnO}_4$ и $\text{NH}_4\text{I}$ на фоточувствительные свойства пленок $\text{PbS}$

© Л.Н. Маскаева<sup>1,2</sup>, А.В. Бельцева<sup>1</sup>, О.С. Ельцов<sup>1</sup>, И.В. Бакланова<sup>3</sup>, И.А. Михайлов<sup>4</sup>, В.Ф. Марков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский институт ГПС МЧС России, 620062 Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620102 Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup> Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, 119991 Москва, Россия

e-mail: larisamaskaeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.01.2023 г.

В окончательной редакции 09.10.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

Методом химического осаждения получены пленки  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$ ,  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$ ,  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  с хорошей адгезией к стеклянной подложке толщиной от 250 до 490 нм. Исследованы их состав, морфология и фоточувствительные свойства. Комплексными исследованиями с использованием КР-, ИК и оже-спектроскопии установлено присутствие на поверхности пленок ряда примесных кислородсодержащих фаз ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{PbSO}_4$ ) и цианамид  $\text{PbCN}_2$ . Выявлен синергетический эффект повышения фотоответа пленок  $\text{PbS}$ , синтезированных в присутствии комбинации добавок  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{I}$ , который обусловлен образованием на поверхности кристаллитов оптически активной фазы пентаоксида дийода  $\text{I}_2\text{O}_5$ .

**Ключевые слова:** химическое осаждение, тонкие пленки, сульфид свинца, пентаоксид дийода, ИК, КР-, оже-спектроскопия, фоточувствительные свойства, синергетический эффект.

DOI: 10.61011/OS.2023.10.56890.4557-23

### Введение

Благодаря уникальному сочетанию электрофизических и фотоэлектрических характеристик узкозонный тонкопленочный сульфид свинца  $\text{PbS}$  (0.41 eV при 300 K) успешно применяется в различных практических приложениях, включая создание фотоприемников и фотоприемных устройств с предельными пороговыми характеристиками (что особенно важно, работающих при комнатной температуре [1–4]), формирование гетероструктур для солнечных батарей [5,6], сенсоров для определения токсичных соединений в воздушной среде и тяжелых металлов в водной среде [7–9], квантовых точек [10]. Успешное использование таких устройств зависит от метода синтеза сульфида свинца с улучшенными функциональными свойствами.

Для получения тонкопленочных слоев  $\text{PbS}$  традиционно используют как физические, так и химические методы. Из многообразия методов синтеза этого соединения нередко предпочтение отдается химическому осаждению из водных растворов [3,6–8,10,11–16], отличающемуся простотой технологического оформления, высокой производительностью, экономичностью, возможностью нанесения пленок на металлические, полупроводниковые и диэлектрические подложки любой формы и размеров. Более того, по мнению многих исследователей [17–19] химически осажденные пленки сульфида свинца —

одни из наиболее фоточувствительных материалов, используемых в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах спектра. Однако независимо от метода получения пленок  $\text{PbS}$  с управляемыми фотоэлектрическими характеристиками важная роль отводится модифицированию их морфологии и структуры путем отжига в кислородсодержащей среде при 250–550°C [15,18,20,21] для насыщения кислородом межкристаллитных границ. Степень этого насыщения весьма высока. В частности, в известных теоретических моделях [22] предполагается, что кислород в них распределяется по межфазным границам кристаллитов по всей глубине слоя, участвуя в обеспечении фотоответа. По мнению авторов [21] при отжиге кислород, адсорбированный на микродефектах кристаллитов, поглощается зернами сульфида свинца с образованием кислородсодержащих фаз  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_3$ . Эти соединения, а также адсорбированный кислород создают акцепторные уровни, являющиеся „ловушками“ для электронов, оптимизируя, таким образом, концентрацию основных носителей, что и приводит к росту фоточувствительности обсуждаемых слоев.

В подавляющем большинстве публикаций, посвященных синтезу пленок  $\text{PbS}$  методом химического осаждения из растворов, вопрос о включения кислорода в поверхностный слой решается введением в реакционную смесь так называемых веществ-оксидантов [18,21],

в частности, сульфита натрия  $Na_2SO_3$  [23], пероксида водорода  $H_2O_2$  [24,25], смеси пероксодисульфата калия  $K_2S_2O_8$  и  $H_2O_2$  [1]. Помимо веществ с окислительными свойствами для повышения фоточувствительности в ряде случаев в реакционную смесь вводят также восстановители, например гидразингидрат  $N_2H_4 \cdot H_2O$  [26], гидроксилламин солянокислый  $NH_2OH \cdot HCl$  [27].

Еще одним приемом, существенно влияющим на фотоэлектрические характеристики пленок  $PbS$ , является введение в реакционную смесь при химическом осаждении специальных легирующих добавок, в том числе солей некоторых металлов, играющих ингибирующую роль при образовании фазы сульфида свинца за счет увеличения индукционного периода процесса. В этом случае продолжительность индукционного периода может достигать 30–50 min, в течение которого в пленках  $PbS$  накапливаются основные соли и карбонат свинца  $PbCO_3$ , образующийся в результате поглощения  $CO_2$  из воздуха щелочной реакционной смеси [28,29]. При этом возрастает вероятность протекания реакций с образованием фазы основного ацетата свинца  $2PbO \cdot Pb(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ , который адсорбируется на поверхности пленки  $PbS$ . Можно утверждать, что роль кислородсодержащих примесей в пленке сульфида свинца аналогична роли основного сульфата свинца  $nPbO \cdot PbSO_4$ , образующегося после проведения высокотемпературной активации  $PbS$  с целью приобретения фотопроводящих свойств путем увеличения времени жизни основных носителей [21,30]. Относительно действия используемых при синтезе окислителей в литературе отмечается значительная роль соединений  $PbSO_4$  и  $PbO$ , образующихся на поверхности зерен  $PbS$ , в придании фотоэлектрических свойств [31].

Значительно меньше исследований проведено по использованию галогенов и галогенидсодержащих соединений в качестве сенсibiliзирующих добавок для получения фоточувствительных пленок халькогенидов свинца. Так, по мнению E.M. Larramendi et. al [32] введение в реактор бромида калия  $KBr$  не вносит в состав пленки  $PbS$  как кислородсодержащих соединений, так и брома, но оказывает влияние на морфологию поверхности и оптоэлектрические свойства. В работе установлена экстремальная зависимость фоточувствительности от концентрации бромида калия, но не упоминается при этом роль сульфита натрия  $Na_2SO_3$ , также присутствующего в реакционной смеси.

Среди галогенов особенно примечательна роль йода, обеспечивающего при синтезе или при последующей обработке с его участием наиболее высокий фотоответ пленок халькогенидов металлов к ИК излучению. Нами ранее было показано [33], что пленки  $PbS$ , химически осажденные в присутствии  $NH_4I$ , отличаются относительно высокой вольт-ваттной чувствительностью к ИК излучению и не требуют для этого дополнительных операций сенсibiliзации.

Принято считать, что фотопроводящие пленки  $PbS$  состоят из системы кристаллитов, разделенных межкри-

сталлитными барьерами [34]. По мнению Petriz кристаллиты должны иметь размер от 0.1 до  $1.0 \mu m$  и ширину межкристаллитных барьеров от 0.5 до  $2.0 \text{ \AA}$  [34,35]. Indrea и Barbu в свое время показали [36], что сенсibiliзирующая к свету пленка  $PbS$  представляет собой гетерогенную систему кристаллитов со средними размерами  $320 \text{ \AA}$ , разделенных межкристаллитными барьерами  $\sim 160 \text{ \AA}$ . Межкристаллитные барьеры являются наиболее уязвимыми зонами относительно сохранения химического состава, учитывая процессы на межфазных границах, связанные с сегрегацией примесей и их окислением [34,37]. Следуя положениям теории межкристаллитных барьеров, авторами [38] показано, что темновое сопротивление осажденных пленок  $PbS$  зависит от количества барьеров между кристаллитами. Первичный фотоэффект, заключающийся в увеличении плотности носителей, является результатом поглощения света кристаллитами сульфида свинца, создающими пары „дырка–электрон“. В частности, основными носителями тока являются дырки, так как обсуждаемые в работе слои обладают проводимостью  $p$ -типа. Эффекты вторичного усиления могут возникать в результате снижения межкристаллических барьеров за счет захвата неосновных носителей (электронов). Acharya и Bose [38] экспериментально показали, что высота барьера уменьшается при освещении. По мнению Espevik et. al [21] фотовозбуждение приводит к захвату электронов вблизи межзеренных барьеров, уменьшая тем самым толщину обедненного слоя в зерне и увеличивая туннельной коэффициент токопередачи. Аналогичный механизм был предложен Алешиним с соавторами [31].

Известно [39], что в соответствии с фазовой диаграммой  $Pb-S$  сульфид свинца обладает нестехиометрией по основным элементам из-за некоторого избытка атомов свинца и в связи с этим является полупроводником  $n$ -типа. По мнению [18,40] с введением в пленку кислорода либо кислородсодержащих примесей проводимость  $n$ -типа может трансформироваться в устойчивый  $p$ -тип. Согласно [32,33], введение в реакционную смесь бромида калия или йодида аммония при химическом осаждении также изменяет тип проводимости пленок  $PbS$  с „ $n$ “ на „ $p$ “. С другой стороны, как отмечалось в [33], пленки  $PbS$ , осажденные в присутствии йодида аммония  $NH_4I$ , обладающего восстановительными свойствами, не требуют дополнительных операций фотосенсibiliзации и отличаются относительно высокой вольт-ваттной чувствительностью к ИК излучению.

С точки зрения исследователей [17,21,32] обязательным условием наличия высокой фоточувствительности в допированных пленках  $PbS$  является инверсия типа проводимости от электронной к дырочной ( $n \rightarrow p$ ) и высокая степень компенсации примесных уровней в объеме кристаллитов. Как отмечали авторы [41], в образцах пленок, полученных из водных растворов, фоточувствительность проявляется только при повышении содержания оксиданта до уровня, когда на поверхности кристаллитов  $n$ -типа появляются образованные кислородом или

кислородсодержащей примесью акцепторные состояния, захватывающие электроны из объема кристаллитов. Так, в свое время [1] было установлено, что максимальный фотоответ химически осажденных пленок PbS соответствовал содержанию в них до 15–26 mass% сульфата свинца PbSO<sub>4</sub>. Mohamed et. al [42] оже-спектроскопией показали присутствие кислорода и углерода как на поверхности, так и в объеме fotocувствительных пленок сульфида свинца за счет образования, по их мнению, основного ацетата свинца 2PbO·Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и цианмида свинца PbCN<sub>2</sub>, образующегося в результате разложения халькогенизатора.

Итак, как следует из приведенной литературы, fotocувствительные свойства пленок сульфида свинца во многом определяются физико-химической природой допантов и особенностями их участия в механизме fotocувствительности. Причем определяющую роль играет образование соединений на межфазной границе, а не в объеме слоя. В частности, адсорбированный на микродефектах кристаллитов кислород поглощается зернами сульфида свинца с образованием оксидных фаз PbO, PbSO<sub>4</sub>, PbO·PbSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>3</sub> [21,30], PbCO<sub>3</sub> [28,29] и возникновением инверсионных каналов в приповерхностной области кристаллитов с *p*-типом проводимости и туннельным механизмом переноса дырок через межкристаллитные прослойки [43].

В случае допирования пленок сульфида свинца йодом нами в [33] было высказано предположение о возможном самокомпенсационном механизме fotocувствительности за счет образования точечных дефектов в виде примеси PbI<sub>2</sub>, с участием которой происходит инверсия типа проводимости (*n* → *p*) с оптимизацией концентрации носителей заряда в полупроводниковом слое [44].

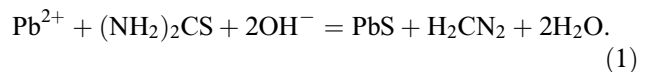
Таким образом, в настоящее время существуют противоречивые представления о характере соединений в составе химически осажденных тонких пленок сульфида свинца, играющих важную роль в обеспечении их fotocувствительных свойств. Анализ литературы выявил неоднозначность имеющихся результатов о легирующем действии и влиянии добавок окислительной или восстановительной природы на структурные и морфологические характеристики, полупроводниковые и функциональные свойства пленок PbS. При этом в литературе отсутствуют данные по химическому осаждению пленок сульфида свинца в присутствии, например, такого выраженного окислителя как перманганат калия KMnO<sub>4</sub>.

Поэтому для понимания природы фотоответа пленок PbS и его связи со структурными и электрофизическими характеристиками обсуждаемого соединения, а также для практической реализации полученных результатов при создании высокоэффективных оптоэлектронных устройств большой интерес представляет получение слоев путем химического осаждения при одновременном присутствии в реакционной смеси веществ

с различными окислительно-восстановительными свойствами. В связи с этим в настоящей работе проведено сравнительное исследование морфологии, полупроводниковых и фотоэлектрических свойств пленок PbS, химически осажденных в присутствии индивидуальных добавок NH<sub>4</sub>I и KMnO<sub>4</sub>, а также при их комбинации.

## Методика эксперимента

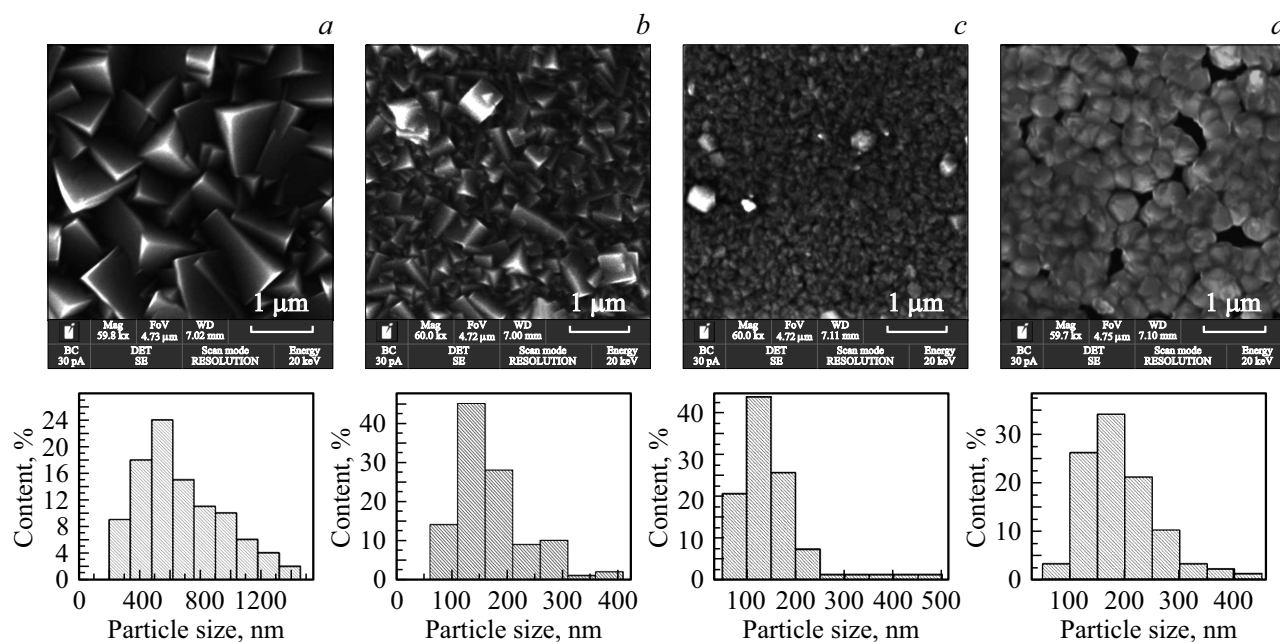
Пленки сульфида свинца получали химическим осаждением из водных растворов по реакции



Аммиачно-цитратная реакционная смесь по осаждению пленок включала ацетат свинца Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, цитрат натрия Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, гидроксид аммония NH<sub>4</sub>OH и тиомочевину (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS [29]. Пленку, полученную из этой смеси без введения дополнительных добавок, обозначали PbS(0). Во втором варианте синтеза в приведенную реакционную смесь дополнительно вводили 0.15 mol/l йодида аммония NH<sub>4</sub>I, в результате получали слои PbS(NH<sub>4</sub>I). В третьем варианте реакционная смесь содержала от 0.01 до 10 mmol/l окислителя в виде перманганата калия KMnO<sub>4</sub>, а пленки, осажденные в его присутствии, обозначали PbS(KMnO<sub>4</sub>). Слои, осажденные при добавлении комбинации KMnO<sub>4</sub> (0.01–5.0 mmol/l) и NH<sub>4</sub>I (0.15 mol/l), были обозначены как PbS(KMnO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>I). Осаждение пленок проводили при 353 K в течение 90 min на предварительно обезжиренные подложки из предметного стекла (72.2% SiO<sub>2</sub>, 14.3% Na<sub>2</sub>O, 1.2% K<sub>2</sub>O, 6.4% CaO, 4.3% MgO, 1.2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.03% FeO, 0.3% SO<sub>3</sub>) с использованием жидкостного термостата „ТС-ТБ-10“, обеспечивающего погрешность поддержания температуры ±0.1 K. Толщину полученных пленок определяли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4М с погрешностью 10%.

Морфологию и элементный состав пленок изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Scanning Electron Microscope Tescan Vega 4 LMS с энергодисперсионной рентгеновской приставкой (EDS) Oxford Xplores EDS–AZtecOne. Погрешность определения элементного состава пленок составляла около 10%. Размер частиц определяли с помощью программного продукта Measurer с дальнейшей обработкой данных в пакете прикладных программ Grapher 9.6.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов регистрировали при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел 50–1200 cm<sup>-1</sup> с использованием конфокального рамановского микроскопа Renishaw InVia Reflex (λ<sub>лазер</sub> = 532 nm, 1 s, P = 50 mW). Инфракрасные спектры синтезированных пленок записаны на фурье-спектрометре Bruker Alpha, приставка НПВО (ZnSe) в диапазоне 500–4000 cm<sup>-1</sup> с разрешением 4 cm<sup>-1</sup>. Оже-спектры изучаемых пленок были получены на оже-электронном спектрометре Jamp-9510F компании JEOL



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические изображения пленок  $\text{PbS}(0)$  (a),  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$  (b),  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$  (c),  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  (d), осажденных из растворов, содержащих  $0.15 \text{ mol/l NH}_4\text{I}$  и  $1.0 \text{ mmol/l KMnO}_4$ , а также гистограммы распределения частиц по размерам.

под углом наклона образца относительно электронного пучка  $30^\circ$  при ускоряющем напряжении  $10 \text{ keV}$  до и после ионного травления. Диаметр электронного пучка при профилировании составлял около  $100 \mu\text{m}$ . Для получения профиля распределения по глубине использовалась ионная пушка с энергией ионов аргона  $2000 \text{ eV}$ . Скорость травления исследуемых образцов составила  $63 \text{ nm/min}$ . Ошибка метода составляла  $\sim 10\%$ .

Фоточувствительные свойства пленок изучали с использованием изготовленных на их основе чувствительных элементов размером  $5 \times 5 \text{ mm}$  с электрохимически нанесенными омическими никелевыми контактами. Измерение вольтовой чувствительности синтезированных пленок проводили на специализированном стенде К.54.410 с источником ИК излучения в виде абсолютно черного тела (АЧТ) с температурой  $573 \text{ K}$  при облученности чувствительного элемента  $10^{-4} \text{ W/cm}^2$ , частоте модуляции излучения  $800 \text{ Hz}$  и напряжении смещения  $50 \text{ V}$ . Фотоотклик регистрировали в виде падения напряжения на согласованном нагрузочном сопротивлении.

Тип проводимости осажденных пленок определяли по знаку термоэдс при создании градиента температур в области зондовых контактов.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Химическим осаждением при фиксированных концентрациях компонентов в цитратно-аммиачной реакционной ванне были получены зеркальные пленки  $\text{PbS}(0)$ ,  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$ ,  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$ ,  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  с хорошей

адгезией к стеклянным подложкам толщиной  $490$ ,  $380$ ,  $280$  и  $250 \text{ nm}$  соответственно.

Эволюцию морфологии синтезированных пленок, в которых наблюдается мономодальный характер распределения зерен по размерам, иллюстрируют их электронно-микроскопические изображения (рис. 1). Так, пленка  $\text{PbS}(0)$  (рис. 1, a) состоит из хорошо ограненных плотно прилегающих друг к другу кристаллитов со средним размером  $400\text{--}800 \text{ nm}$  ( $\sim 70\%$ ), имеющих ориентацию как (111), так и (220). Введение  $1.0 \text{ mmol/l KMnO}_4$  в реактор не изменяет форму зерен, но приводит к уменьшению их размеров до  $100\text{--}200 \text{ nm}$  ( $\sim 75\%$  от общего числа) и появлению  $\sim 14\%$  наночастиц (рис. 1, b). Существенным различием пленок  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$  и  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  от рассмотренных выше является исчезновение четкой огранки кристаллитов. Пленка сульфида свинца, легированная йодом  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$ , представляет собой достаточно однородную микроструктуру со средним размером зерен  $100\text{--}200 \text{ nm}$  ( $\sim 70\%$ ) и единичными глобулами диаметром до  $500\text{--}600 \text{ nm}$  с содержанием до  $\sim 20\%$  наноразмерных частиц (рис. 1, c). При одновременном содержании в реакционной ванне  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{I}$  происходит формирование тонкопленочного слоя из зерен  $100\text{--}250 \text{ nm}$  ( $\sim 80\%$ ) со снижением доли наночастиц до  $\sim 3\%$  (рис. 1, d). На микроизображениях пленок  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  визуально наблюдается непокрытие подложки, однако это говорит не об отсутствии пленки на этих участках, а лишь об уменьшении ее толщины.

Содержание основных элементов (Pb, S, O, I) в пленках  $\text{PbS}(0)$ ,  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$ ,  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$ ,  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4,$

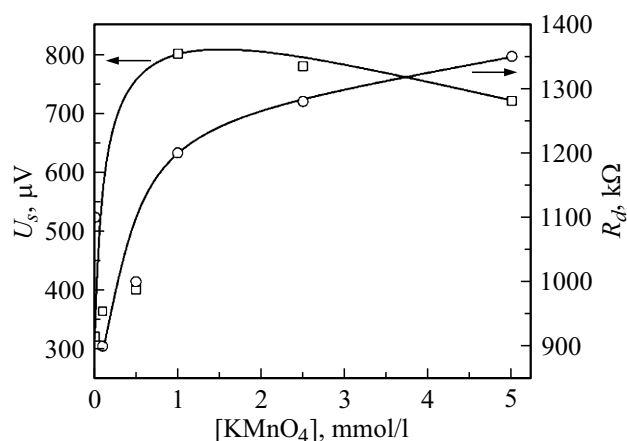
Характеристические частоты (в  $\text{cm}^{-1}$ ) полос поглощения поверхностных соединений в пленках PbS(0), PbS(NH<sub>4</sub>I), PbS(KMnO<sub>4</sub>), PbS(KMnO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>I)

PbS(0)	PbS(NH <sub>4</sub> I)	PbS(KMnO <sub>4</sub> )	PbS(KMnO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> I)	Соединение, колебания связи	Литературные данные
759	732	758	744	PbO	718.4 [55]
	833		856	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	835–809 [61]
942		947		PbSO <sub>4</sub>	966 [57]
	1297		1259	Валентные колебания связи C=S	1060–1400 [59]
			1455	PbCO <sub>3</sub>	1435 [58]
1538	1527	1571		CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1578 [60]
		1747	1746	PbCO <sub>3</sub>	1741 [58]
1946	1945	1938	1941	PbCN <sub>2</sub>	1950 [56]
2228		2285		Валентные колебания C≡N	2260–2240 [59]
2349		2390		Валентные колебания C≡N	2300–2250 [59]
		3161		Валентные колебания группы NH	3100 [60]
	3741			Свободная гидроксильная группа OH	3600-2700 [59]

*Примечание.* Более обоснованно ассоциировать полученные результаты с полосами поглощения в спектрах продуктов адсорбции диоксида углерода и карбонат-ионов на оксидных поверхностях. Так, в [59] частота колебания C–O мостиковых карбонатных групп в спектре одной из оксидных систем наблюдается при  $1750\text{ cm}^{-1}$ , а антисимметричные валентные колебания в структуре  $\text{CO}_3^{2-}$  — при  $1430\text{ cm}^{-1}$ . В [60] также показано, что полосы в этой области наблюдаются, в частности, в спектрах  $\text{CO}_2$ , адсорбированного на целом ряде оксидов металлов.

NH<sub>4</sub>I) определяли с помощью элементного энергодисперсионного микроанализа по всей площади их поверхности. В нелегированной пленке PbS наблюдается близкое содержание атомов свинца (50.1 at.%) и серы (49.9 at.%). В свою очередь в пленках PbS(KMnO<sub>4</sub>), полученных при введении в реакционную ванну окислителя, содержание этих элементов уменьшается соответственно до 45.9 и 44.4 at.% и обнаруживается до 3.6–9.7 at.% кислорода. Элементный анализ легированного йодом слоя PbS(NH<sub>4</sub>I) свидетельствует о том, что как отдельные глобулы, так и поверхность состоят преимущественно из свинца и серы, содержание которых составило 49.8 и 48.3 at.% соответственно, а йода ~ 1.9 at.%. Однако получение более точной информации об элементном составе пленок PbS(KMnO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>I) оказалось затруднительным из-за их малой толщины и визуально наблюдаемых неоднородностей (рис. 1, d).

Полученные пленки PbS(0) обладали проводимостью *n*-типа. Включение в пленку PbS(KMnO<sub>4</sub>) кислорода не изменило типа проводимости. В легированных слоях PbS(NH<sub>4</sub>I) и PbS(KMnO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>I) по измерению знака термоэдс зарегистрирован устойчивый дырочный полупроводниковый характер проводимости.



**Рис. 2.** Зависимость вольтовой чувствительности  $U_s$  и темнового сопротивления  $R_d$  элементов  $5 \times 5\text{ mm}$  на основе пленок PbS(KMnO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>I) от концентрации KMnO<sub>4</sub> в реакционной ванне при содержании 0.15 mol/l NH<sub>4</sub>I.

Влияние комбинации легирующих добавок при одновременном введении в реакционную ванну KMnO<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>I на функциональные свойства тонкопленочных слоев PbS(KMnO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>I), в частности на их вольтовую

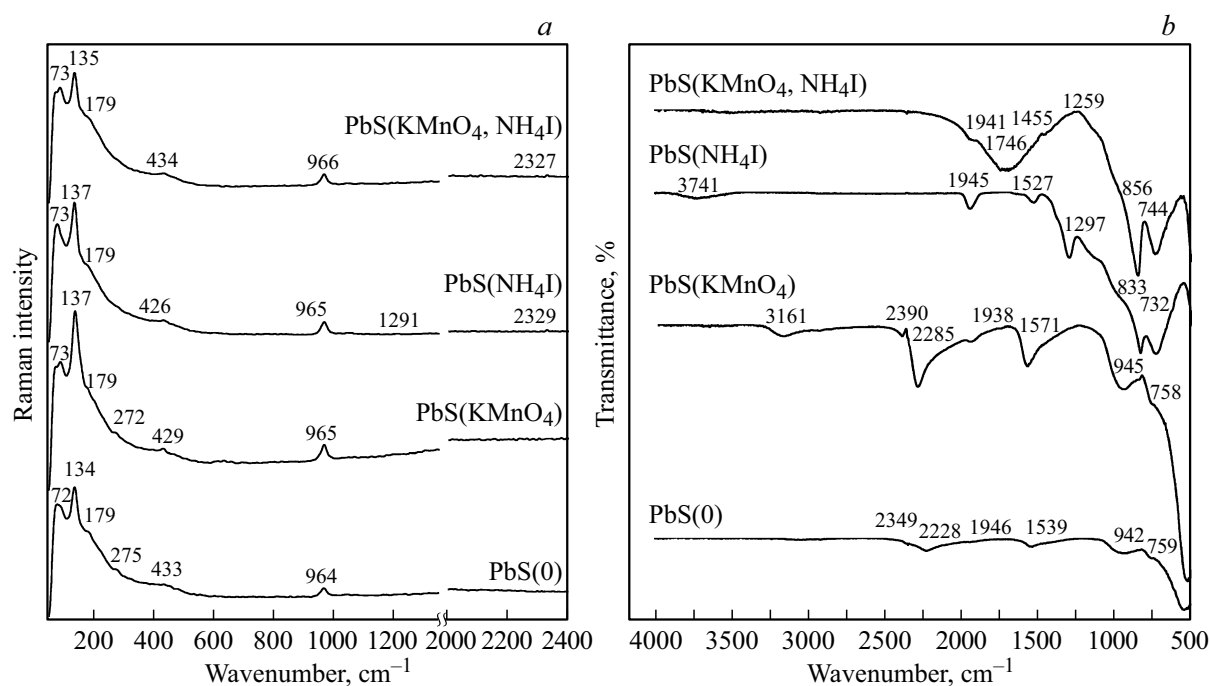


Рис. 3. Спектры КР (a) и ИК спектры пропускания (b) пленок  $\text{PbS}(0)$ ,  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$ ,  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$ ,  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$ .

чувствительность  $U_S$  и темновое сопротивление  $R_d$ , при варьировании концентрации окислителя демонстрирует рис. 2. Как видно из рисунка, пленка  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$ , осажденная из раствора с добавкой  $0.15 \text{ mol/l NH}_4\text{I}$ , но без  $\text{KMnO}_4$ , имеет значение вольтовой чувствительности при заданных условиях на уровне  $320 \mu\text{V}$ . Дополнительное введение в раствор  $\text{KMnO}_4$  способствует существенному повышению фотоответа пленок, причем зависимость вольтовой чувствительности от концентрации перманганата калия имеет экстремальный характер. Максимальное значение  $U_S$ , равное  $\sim 800 \mu\text{V}$ , соответствует концентрации  $\text{KMnO}_4$ , равной  $1.0 \text{ mmol/l}$ . Дальнейшее увеличение содержания  $\text{KMnO}_4$  сопровождается постепенным снижением  $U_S$  до  $\sim 700 \mu\text{V}$  при  $5.0 \text{ mmol/l}$ , а при  $10 \text{ mmol/l}$  — до  $600 \mu\text{V}$ . Можно предположить, что пленка, осажденная при  $1.0 \text{ mmol/l KMnO}_4$  и  $0.15 \text{ mol/l NH}_4\text{I}$  в реакторе, имеет концентрацию основных носителей (дырок), близкую к оптимальной, за счет присутствия примесных фаз и особенностей ее микроструктуры. Таким образом, введение в реактор комбинированной добавки  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{I}$  повышает вольтовую чувствительность пленок  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  почти вдвое, свидетельствуя о синергетическом эффекте. Что касается зависимости  $R_d = f([\text{KMnO}_4])$ , то следует отметить рост темнового сопротивления от  $900$  до  $1300 \text{ k}\Omega$  и до  $1450 \text{ k}\Omega$  ( $10 \text{ mmol/l}$ ) с повышением концентрации перманганата калия в реакционной ванне.

Lagatendi et al [32] дали заслуживающее внимания объяснение аналогичной экстремальной зависимости фоточувствительности  $\text{PbS}$  от концентрации бромида калия  $\text{KBr}$  в реакционной ванне, определяемое поверх-

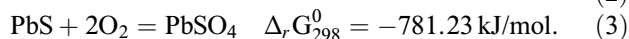
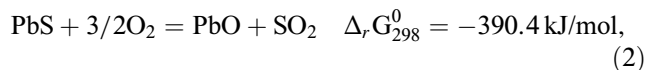
ностными, а не объемными характеристиками пленки, в частности беспорядком инверсионных каналов, присутствующих на границах зерен. Причем примесь брома в составе поликристаллической пленки  $\text{PbS}$  не была обнаружена, наблюдалось лишь изменение морфологии поверхности слоя.

С целью идентификации примесных соединений как на поверхности, так и в объеме полупроводниковых слоев  $\text{PbS}(0)$ ,  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$ ,  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$ ,  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  нами был применен комплекс методов исследования, включающих КР-, ИК и оже-спектроскопию.

Спектры КР обсуждаемых пленочных образцов, зарегистрированные при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел  $50\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ , приведены на рис. 3, a. Как известно, положение и форма линий в спектрах КР зависят от молекулярной структуры соединения. На спектрах КР исследуемых пленок присутствуют шесть колебательных активных рамановских мод около  $72\text{--}73$ ,  $134\text{--}137$ ,  $179$ ,  $275$ ,  $426\text{--}433$ ,  $964\text{--}966 \text{ cm}^{-1}$  [45,46]. Интенсивный пик  $134\text{--}137 \text{ cm}^{-1}$  отражает комбинацию продольных и поперечных акустических мод ( $\text{LA} + \text{TA}$ ) [47–49]. Нами была зафиксирована мода и при более низкой частоте ( $72\text{--}73 \text{ cm}^{-1}$ ), которую можно отнести к поперечным оптическим модам ( $\text{TO}$ ) [50,51]. Наблюдаемая слабая линия рамановского рассеяния в структуре  $\text{PbS}$  в интервале частот  $179\text{--}181 \text{ cm}^{-1}$  относится к продольной оптической моде ( $\text{LO}$ ), а линия при  $426\text{--}434 \text{ cm}^{-1}$  происходит из первого обертона основных продольных оптических ( $\text{LO}$ ) фононных мод  $\text{PbS}$  ( $2\text{LO}$ ) [52]. По данным [53] мода вблизи  $272\text{--}275 \text{ cm}^{-1}$ , принадлежащая  $\text{PbO}$ , зарегистрирована только в спек-

трах КР пленок PbS(0) и PbS(KMnO<sub>4</sub>). За валентные симметричные колебания  $\nu_1$  SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (PbSO<sub>4</sub>) отвечает мода 964–966 см<sup>-1</sup> [54], наблюдаемая в спектрах КР всех синтезированных пленочных образцов.

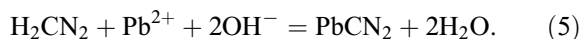
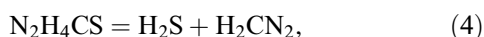
Образование примесных фаз (PbO, PbSO<sub>4</sub>), идентифицированных рамановской спектроскопией, можно объяснить окислением сульфида свинца:



Стоит обратить внимание, что термодинамически выгоднее образование сульфата свинца по сравнению с образованием оксида, что подтверждается присутствием на спектрах КР более интенсивного пика на частоте 964–966 см<sup>-1</sup> и слабого пика в низкочастотной области 272–275 см<sup>-1</sup>. Таким образом, спектрами КР удалось идентифицировать присутствие в пленках только двух примесных фаз — PbO и PbSO<sub>4</sub>, что согласуется с данными, приведенными в [21,30].

Чтобы получить полный набор нормальных колебаний, а, следовательно, и положение колебательных уровней энергии связи соединений, образовавшихся на поверхности образцов, необходимо привлечь результаты и ИК спектроскопии. ИК спектры пленочных образцов PbS(0), PbS(NH<sub>4</sub>I), PbS(KMnO<sub>4</sub>), PbS(KMnO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>I), содержащие ряд характеристических полос поглощения, позволяющих установить их химический состав, приведены на рис. 3, б.

В таблице дано отнесение колебательных частот, найденных в ИК спектрах обсуждаемых пленок и в литературных источниках. Для всех обсуждаемых пленочных образцов наиболее ярко выражены линии поглощения с максимумами 732–759, 1938–1946 см<sup>-1</sup>, отвечающие в соответствии с литературными сведениями (718.4 см<sup>-1</sup> [55] и 1950 см<sup>-1</sup> [56]) оксиду PbO и цианамиду PbCN<sub>2</sub>. Образование цианамид свинца PbCN<sub>2</sub> является следствием гидролитического разложения тиомочевины в аммиачно-цитратной реакционной смеси с рН 12.2, происходящее в соответствии с реакциями



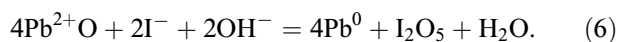
О наличии в пленках сульфата свинца PbSO<sub>4</sub>, как и на спектрах КР, можно судить по полосам поглощения 943 см<sup>-1</sup> (PbS(0)) и 947 см<sup>-1</sup> (PbS(KMnO<sub>4</sub>)), характеризующим валентные колебания SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-иона с небольшим смещением в низкочастотную область по сравнению с частотой 966 см<sup>-1</sup>, приведенной в [57].

ИК спектры пленок PbS(KMnO<sub>4</sub>), PbS(KMnO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>I) содержат полосы поглощения 1747, 1455 и 1746 см<sup>-1</sup>, которые предположительно можно отнести к карбонату свинца, образующемуся в результате поглощения CO<sub>2</sub> из воздуха щелочной реакционной смесью. Зарегистрированные частоты близки по своим

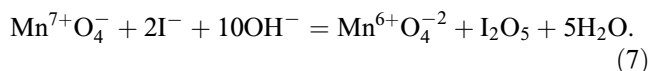
значениям к 1741 и 1435 см<sup>-1</sup>, приведенным в [58] для карбоната. Однако, вероятно, более обоснованно идентифицировать полученные результаты с полосами поглощения в спектрах продуктов адсорбции диоксида углерода и карбонат-ионов на оксидных поверхностях. Так, в [59] частота колебания С–О мостиковых карбонатных групп в спектре одной их оксидных систем наблюдается при 1750 см<sup>-1</sup>, а антисимметричные валентные колебания С=О — при 1450 см<sup>-1</sup> в структуре CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. В [60] также показано, что полосы в этой области наблюдаются, в частности, в спектрах CO<sub>2</sub>, адсорбированного на целом ряде оксидов металлов.

Валентные колебания С≡N на частотах 2228, 2285 см<sup>-1</sup> и 2349, 2390 см<sup>-1</sup>, идентифицированные в ИК спектрах PbS(0) и PbS(KMnO<sub>4</sub>), близки к значениям 2260–2240 и 2300–2250 см<sup>-1</sup> [61]. В поверхностном слое PbS(KMnO<sub>4</sub>) зарегистрированы валентные колебания группы N–H на частоте 3161 см<sup>-1</sup> [60] и слабая по интенсивности полоса поглощения при 3741 см<sup>-1</sup>, ответственная за свободную гидроксильную группу OH [61]. Полосы поглощения в области 1527–1571 см<sup>-1</sup> характеризуют колебания группы ацетат-ионов CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> [62] на поверхности пленочных образцов PbS(0), PbS(NH<sub>4</sub>I), PbS(KMnO<sub>4</sub>).

Рассмотрим особенности ИК спектров фоточувствительных пленочных образцов PbS(NH<sub>4</sub>I) и PbS(KMnO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>I). На спектре пленки PbS(NH<sub>4</sub>I) в диапазоне частот 835–809 см<sup>-1</sup> [63] обнаружена полоса поглощения на частоте колебаний 833 см<sup>-1</sup>, характерная для пентаоксид диоксида I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Образование этой светочувствительной фазы обязано появлению примесной фазы PbO, которая в щелочной среде выступает в качестве окислителя йодид-ионов I<sup>-</sup> в реакции

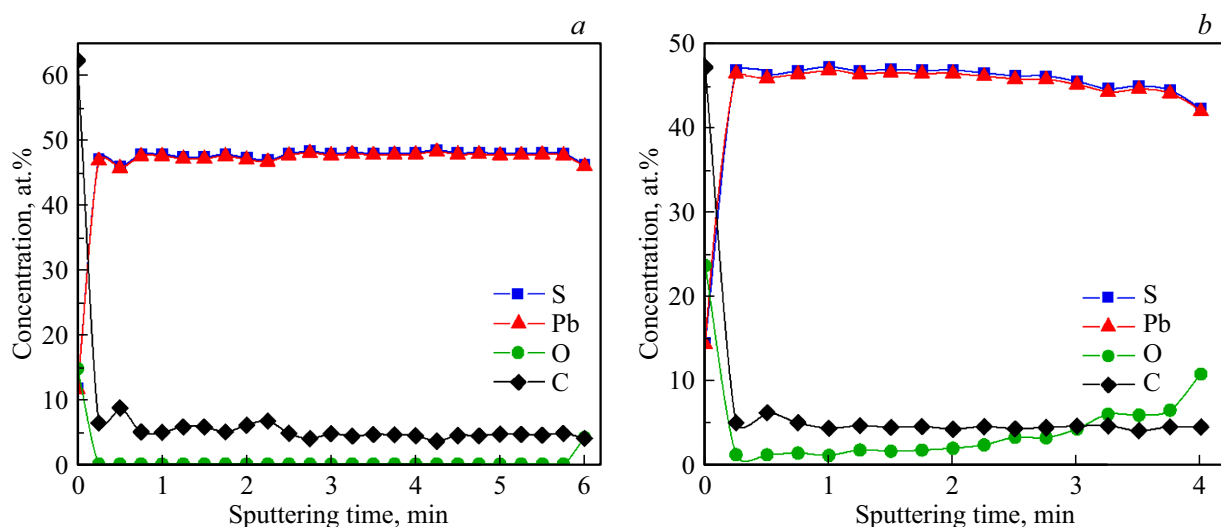


Исследования показали, что дополнительное введение в реактор помимо йодида аммония еще и окислителя в виде KMnO<sub>4</sub> сопровождается сдвигом полосы поглощения в высокочастотную область с 833 до 856 см<sup>-1</sup> и повышением ее интенсивности. Это можно интерпретировать как повышение содержания I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на поверхности пленки PbS(KMnO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>I) за счет дополнительного окисления йодид-ионов I<sup>-</sup> перманганат-ионами MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> по реакции



Еще одной особенностью ИК спектров пленок PbS(NH<sub>4</sub>I) и PbS(KMnO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>I) является присутствие валентных колебаний связи С=S [61]: более интенсивный узкий пик на частоте 1297 см<sup>-1</sup> и слабый на частоте 1259 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что при введении в реакционную смесь комбинированной добавки окислителя KMnO<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>I возникает синергетический эффект их действия, связанный с более интенсивным образованием оптически



**Рис. 4.** Концентрационные профили распределения элементов по толщине пленок  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$  и  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$ , осажденных на стеклянные подложки из реакционных смесей, содержащих (а) 1.0 mmol/l  $\text{KMnO}_4$ , (b) комбинацию 1.0 mmol/l  $\text{KMnO}_4$  и 0.15 mol/l  $\text{NH}_4\text{I}$ .

активной фазы  $\text{I}_2\text{O}_5$ . Это, вероятно, является одной из главных причин увеличения фотоответа для осаждаемых пленок  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  по сравнению с  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$ , синтезируемых с использованием только добавки  $\text{NH}_4\text{I}$ .

Профили распределения основных и примесных элементов (Pb, S, C, O) по глубине слоя  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$  и  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$ , полученные методом послыонной оже-электронной спектроскопии, приведены на рис. 4. Элементный анализ приповерхностных слоев пленок  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$  и  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  показал, что они включают достаточно большое количество углерода – соответственно 62.2 и 47.4 at. % при содержании 14.7 и 23.8 at. % кислорода. То есть добавка  $\text{NH}_4\text{I}$  стимулирует образование кислородсодержащих фаз в поверхностном слое  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$ . Присутствие углерода обусловлено как поверхностными загрязнениями, так и примесью конечных и промежуточных продуктов разложения тиомочевины в процессе синтеза. Кроме того, существует высокая вероятность образования сульфата свинца  $\text{PbSO}_4$  в результате окисления сульфида этого металла [1], а также карбоната свинца  $\text{PbCO}_3$  за счет поглощения углекислого газа из воздуха щелочной реакционной смесью [28,29].

Содержание основных элементов (Pb и S) в поверхностном слое  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$  составляет 11.5–11.6 at. %. На поверхности полупроводникового слоя  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$ , осажденного с использованием комбинированной добавки  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{I}$ , содержание свинца и серы несколько выше — 14.3–14.7 at. %. После 25-секундного ионного травления поверхностного слоя  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$  (рис. 4, а) кислород практически не обнаруживается, а содержание свинца Pb (46.7 at. %), серы S (46.9 at. %) и углерода C (~ 4.5 at. % с отклонениями до 6.6 и 8.6 at. %) выходит на „плато“. Что касается пленок  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  (рис. 4, б), содержание кислорода в

объеме (по толщине пленки) постепенно растет от 1.2 до ~ 6.5 at. %, а содержание углерода находится в диапазоне от 4.1 до 6.2 at. %. Можно предположить, что наличие примеси углерода по толщине пленки  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$  связано с образованием цианамид свинца  $\text{PbCN}_2$  при синтезе по реакции (5) (рис. 4, а). В пленке  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  (рис. 4, б) при идентичном содержании углерода происходит постепенное увеличение содержания кислорода, что позволяет высказать предположение об образовании помимо цианамид  $\text{PbCN}_2$  еще и примесной фазы  $\text{PbCO}_3$ .

Полученные данные по распределению примесных элементов по толщине пленки  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  согласуются с результатами оже-электронной спектроскопии фоточувствительных пленок  $\text{PbS}$  из работы [43]. Характерной особенностью концентрационных профилей распределения элементов в обеих пленках является присутствие кислорода вблизи поверхности стеклянной подложки от 4.1 at. % для  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$  до 10.8 at. % для  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$ , что связано с их зарождением по „гидроксидному“ механизму, т.е. с образованием подслоя гидроксида свинца  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  [33,43].

## Заключение

Химическим осаждением из цитратно-аммиачной реакционной смеси на стеклянных подложках получены поликристаллические тонкие пленки сульфида свинца толщиной 250–490 nm при введении в реакционную смесь сенсibilизирующих добавок перманганата калия, йодида аммония и их комбинации. Показано влияние указанных добавок на толщину и морфологию синтезированных слоев при сохранении мономодального характера распределения микрокристаллов по размерам.



Оже-электронной спектроскопией при послойном травлении слоев получены профили распределения основных и примесных элементов (Pb, S, C, O), позволившие идентифицировать в пленках цианамид свинца  $\text{PbCN}_2$ , а в пленке  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  предположить образование карбоната свинца  $\text{PbCO}_3$ .

Анализ ИК и КР-спектров пленок  $\text{PbS}(0)$ ,  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$ ,  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$  и  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  позволил идентифицировать в них ряд образовавшихся соединений различного состава. В частности, на спектрах КР присутствуют шесть колебательных активных рамановских мод около 72–73, 134–137, 179, 275, 426–433, 964–966  $\text{cm}^{-1}$ . Мода вблизи 272–275  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащая  $\text{PbO}$ , зарегистрирована только в спектрах пленок  $\text{PbS}(0)$  и  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$ , валентные симметричные колебания сульфат-иона  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{PbSO}_4$ ), отвечающие моде 964–966  $\text{cm}^{-1}$ , наблюдаются во всех исследованных пленочных образцах.

ИК спектры всех образцов свидетельствуют о наличии в них примесных фаз оксида свинца  $\text{PbO}$  (732–759  $\text{cm}^{-1}$ ) и его цианамид  $\text{PbCN}_2$  (1938–1946  $\text{cm}^{-1}$ ) как конечного продукта разложения тиомочевин. Впервые ИК спектроскопией пленок  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$  и  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  на частотах соответственно 833 и 856  $\text{cm}^{-1}$  установлено образование фазы пентаоксид дийода  $\text{I}_2\text{O}_5$ .

В присутствии добавок йодида аммония,  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$ , и его комбинации с перманганатом калия,  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$ , установлена инверсия типа проводимости  $n \rightarrow p$  осаждаемых слоев. Установлен экстремальный характер зависимости вольтовой чувствительности пленок  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  от добавки перманганата калия в раствор. Комбинация добавок 1.0 mmol/l  $\text{KMnO}_4$  и 0.15 mol/l  $\text{NH}_4\text{I}$  способствует повышению фотоответа пленок на ИК излучение примерно вдвое по сравнению с пленкой  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$  за счет синергетического эффекта, обусловленного более значительным образованием оптически активной фазы пентаоксида дийода  $\text{I}_2\text{O}_5$ .

Полученные результаты позволяют высказать предположение о том, что определяющую роль в очувствлении синтезированных в работе пленок сульфида свинца играет преимущественно присутствие фазы  $\text{I}_2\text{O}_5$ , а не примесных соединений  $\text{PbCN}_2$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbSO}_4$ .

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42B.325/23). Спектроскопия КР выполнена в соответствии с госзаданием Института химии твердого тела УрО РАН и планами НИР в сфере фундаментальных научных исследований (№ АААА-А19-119031890025-9).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] C. Nacu, V. Vomir, I. Pop, V. Ionescu, R. Grecu. *Mater. Sci. Eng. B*, **41** (2), 235 (1996). DOI: 10.1016/s0921-5107(96)01611-x
- [2] P.M. Khanzode, D.I. Halge, V.N. Narwade, J.W. Dadge, K.A. Bogle. *Optik*, **226** (1), 165933 (2020). DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.165933
- [3] S.M. Lee, W. Jang, B.C. Mohanty, J. Yoo, J.W. Jang, D.B. Kim, Y. Yi, A. Soon, Y.S. Cho. *Chem. Mater.*, **30** (21), 7776 (2018). DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b03177
- [4] T. Li, X. Tang, M. Chen. *Coatings*, **12**, 609 (2022). DOI: 10.3390/coatings12050609
- [5] D.G. Moon, S. Rehan, D.H. Yeon, S.M. Lee, S.J. Park, S.J. Ahn, Y.S. Cho. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **200**, 109963(2019). DOI: 10.1016/j.solmat.2019.109963
- [6] D.H. Yeon, B.C. Mohanty, C.Y. Lee, S.M. Lee, Y.S. Cho. *ACS Omega*, **2** (8), 4894 (2017). DOI: 10.1021/acsomega.7b00999
- [7] V.V. Burungale, R.V. Devan, S.A. Pawar, N.S. Harale, V.L. Patil, V.K. Rao, P.S. Patil. *Mater. Sci. Pol.*, **34**(1), 204 (2016). DOI: 10.1515/msp-2016-000
- [8] И.В. Зарубин, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Н.В. Зарубина, М.В. Кузнецов. *Журн. аналит. химии*, **72** (3), 266 (2017). DOI: 10.7868/S0044450217030197 [I.V. Zarubin, V.F. Markov, L.N. Maskaeva, N.V. Zarubina, M.V. Kuznetsov. *J. Anal. Chem.*, **72** (3), 327 (2017). DOI: 10.1134/S1061934817030145].
- [9] T.V. Beatriceveena, E. Prabhu, A. Sree Rama Murthy, V. Jayaraman, K.I. Gnanasekar. *Appl. Surf. Sci.*, **456**, 430 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.06.145
- [10] V.M. Goossens, N.V. Sukharevska, D.N. Dirin, M.V. Kovalenko, M.A. Loi. *Cell Reports Phys. Sci.*, **2** (12), 100655 (2021). DOI: 10.1016/j.xcrp.2021.100655
- [11] B.Yasabu, F. Gashaw. *Inter. J. Agric. Natur. Sci.*, **14**(1), 16 (2021).
- [12] U. Chalapathi, S.-H. Park, W.J. Choi. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **134**, 106022 (2021). DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106022
- [13] U. Chalapathi, S.-H. Park, W.J. Choi. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **136**, 106147 (2021). DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106147
- [14] B.G. Zaragoza-Palacios, A.R. Torres-Duarte, S.J. Castillo. *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.*, **32** (9), (2021). DOI: 10.1007/s10854-021-06702-y
- [15] A. Elmadani, R. Essajaia, A. Qachaou, A. Raidou, M. Fahoume, M. Lharch. *Adv. Mater. Proces. Techn.*, **8** (3), 3413 (2022). DOI: 10.1080/2374068X.2021.1970986
- [16] A.S. Barona, M.M. Aboodb, K.A. Mohammed. *Chalcogenide Lett.*, **18** (12), 759 (2021). DOI: 10.1088/0034-4885/23/1/301
- [17] D. Vankhade, T.K. Chaudhuri. *J. Appl. Phys.*, **127**(17), 175107 (2020). DOI: 10.1063/1.5138908
- [18] G.P. Kothiyal, B. Gosh, R.Y. Deshpande. *J. Phys. D*, **13**(5), 869 (1980). DOI: 10.1088/0022-3727/13/5/022
- [19] M.S. Ghamsari, M.K. Araghi, S.J. Farahani. *Mater. Sci. Eng. B*, **133** (1–3), 113 (2006). DOI: 10.1016/j.mseb.2006.06.021
- [20] Z.A. Motlagh, M.E. Azim Araghi. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **40**, 701 (2015). DOI: 10.1016/j.mssp.2015.07.039
- [21] S.Espevik, W. Chen-ho, R. H. Bube. *J. Appl. Phys.*, **42**(9), 3513 (1971). DOI: 10.1063/1.1660763
- [22] Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов. *ФТП*, **18** (2), 359 (1984).
- [23] M. Kul. *Anadolu Univ. J. Sci. Technol. (b)*, **7** (1), 46 (2019).

- [24] G. M. Wolten. J. Electrochem. Soc., **122** (8), 1149 (1975). DOI: 10.1149/1.2134413
- [25] I.S. Torriani, M.Tomyiama, S. Bilac, G.B. Rego, J.I. Cisneros, Z.P. Argüello. Thin Solid Films, **77**(4), 347 (1981). DOI: 10.1016/0040-6090(81)90328-X
- [26] M. Sasani Ghamsari, M. Khosravi Araghi. Iran J. Sci. Technol. Trans. A, **29** (1), 151 (2005). DOI: 10.22099/ijsts.2005.2793
- [27] I. Pop, V. Ionescu, C. Nascu, V. Vomir, R. Grecu, E. Indrera. Thin Solid Films, **283** (1–2), 119 (1996). DOI: 10.1016/0040-6090(95)08242-5
- [28] L.N. Maskaeva, V. F. Markov, E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, A.V. Pozdin, S. Santra. J. Alloys Compd., **766**, 402 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.263
- [29] Л.Н. Маскаева, Е.В. Мостовщикова, В.И. Воронин, Е.Э. Лекомцева, В.Ф. Марков, П.С. Богатова. ФТП, **54** (10), 1041 (2020). DOI: 10.21883/FTP.2020.10.49941.9448 [L.N. Maskaeva, E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, E.E. Lekomtseva, P.S. Bogatova, V.F. Markov. Semiconductors., **54** (10), 12 (2020). DOI: 10.1134/S1063782620100231230-1240].
- [30] В.Г. Буткевич, Е.Р. Глобус, Л.Н. Залевская. Журн. прикладной физики, **2**, 96 (1999). [V.G. Butkevitch, E.R. Globus, I.N. Zalevska. J. Appl. Phys. **2**, (1999)].
- [31] A.N. Aleshin, A.V. Burlak, A.V. Ignatov, V.A. Pasternak, A.V. Tyurin. Mater. Transl. Neorg. Mater., **31**, 394 (1995).
- [32] E.M. Larramendi, O. Calzadilla, A. Gonzalez-Arias, E. Hernandez, J. Ruiz-Garcia. Thin Solid Films, **389** (1–2), 301 (2001). DOI: 10.1016/S0040-6090(01)00815-x
- [33] V.F. Markov, L.N. Maskaeva, E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, A.V. Pozdin, A.V. Beltseva, I.O. Selyanin, I.V. Baklanova. PCCP, **24**, 16085 (2022). DOI: 10.1039/D2CP01815B
- [34] R.L. Petritz. Phys. Rev., **104**, 1508 (1956).
- [35] G.H. Blount, R.H. Bube, A.L. Robinson. J. Appl. Phys., **41**(5), 2190 (1970). DOI: 10.1063/1.1659188
- [36] E. Indrea, A. Barbu. In: *2nd Int. Conf. on Photoexcited Processes and Applications* (ICPEPA-2, 1995), p. 37. DOI: 10.1016/S0169-4332(97)80012-8
- [37] R. Candee, D. Dadarlat, P. Fitori, R. Turku, E. Indream, A. Darabont, L. Biro, I. Bratu, N. Aldea. Stud. Cercet. Fiz., **38**, 410 (1986).
- [38] H.N. Acharya, H.N. Bose. Indian J. Phys., **54A**, 6 (1979).
- [39] Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова. *Сульфиды* (Металлургия, М., 1972).
- [40] R.H. Bube. *Photoconductivity in solids* (Wiley, NY., 1960).
- [41] А.В. Бурлак, В.В. Зотов, А.В. Игнатов. Поверхность. Физика, химия, механика, **2**, 121 (1992).
- [42] H.S.H. Mohamed, M. Abdel-Hafiez, B.N. Miroshnikov, A.D. Varinov, I.N. Miroshnikova. Mater. Sci. Semicond. Process., **27**, 725 (2014). DOI: 10.1016/j.mssp.2014.08.010
- [43] Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов. ФТП, **21** (12), 2159 (1987).
- [44] Т.Б. Федорова, А.В. Вишняков, П.В. Ковтуненко. Исследования в области химии и химической технологии материалов для электронной техники, **133**, 73 (1978).
- [45] D. Vankhade, T.K. Chaudhur. Opt. Mater., **98**, 109491 (2019). DOI: 10.1016/j.optmat.2019.109491
- [46] J. M. C. da Silva Filho, F.C. Marque. Mater. Sci. Semicond. Process., **91**, 188 (2019). DOI: 10.1016/j.mssp.2018.11.029
- [47] M. Hangyo, S. Nakashima, Y. Hamada, T. Nishio, Y. Ohno. Phys. Rev. B, **48**(15), 11291 (1993). DOI: 10.1103/physrevb.48.11291
- [48] R.G. Perez, G.H. Tellez, U.P. Rosas, A.M. Torres, J.H. Tecoralco, L.C. Lima, O.P. Moreno. J. Mater. Sci. Eng. A, **3**, 1 (2013).
- [49] R. Sherwin, R.J.H. Clark, R. Lauck, M. Cardona. Sol. St. Commun., **134**(8), 565 (2005). DOI: 10.1016/j.ssc.2005.02.026
- [50] T. Tohidi, K. Jamshidi-Ghaleh, A. Namdar, Abdi-Ghaleh. Mater. Sci. Semicond. Process., **25**, 197 (2014). DOI: 10.1016/j.mssp.2013.11.028
- [51] T.D. Krauss, F.W. Wise, D.B. Tanner. Phys. Rev. Lett., **76**, 1376 (1996).
- [52] S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, A. Cantarero, A. Cros, A.N. Titov. Mater. Sci. Eng. A, **462**, 422 (2007). DOI: 10.1016/j.msea.2006.05.175
- [53] M. Cortez-Valadez, A. Vargas-Ortiz, L. Rojas-Blanco, H. Arizpe-Chavez, M. Flores-Acosta, R. Ramirez-Bon. Phys. E, **53**, 146 (2013). DOI: 10.1016/j.physe.2013.05.006
- [54] Y. Batonneau, C. Bremard, J. Laureyns, J. C. Merli. J. Raman Spectrosc., **31** (12), 1113 (2000). DOI: 10.1002/1097-4555(200012)31:12<1113::aid-jrs653>3.0.co;2-e
- [55] К.Накамото. *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* (Мир, М., 1991).
- [56] R.A. Nyquist, R.C. Kagel. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800–45 cm<sup>-1</sup>)* (Academic Press, NY., 1971).
- [57] G.L.J. Trettenhahn, G.E. Nauer, A. Neckel. Vibr. Spectrosc., **5** (1), 85 (1993). DOI: 10.1016/0924-2031(93)87058-2
- [58] M.H. Brooker. Can. J. Chem., **61**(3), 494 (1983). DOI: 10.1139/v83-087
- [59] Л. Литтл. *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул* (Мир, М., 1969).
- [60] Я.М. Григорьев, Д.В. Поздняков, В.Н. Филимонов. Журн. физической химии, **46** (2), 316 (1972).
- [61] Л. Беллами. *Инфракрасные спектры сложных молекул* (ИЛ, М., 1963).
- [62] Г.-У. Гремлик. *Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений* (Оптик, Брукер, 2002).
- [63] O.H. Ellestad. Acta Chem. Scand. B, **35** (3), 155 (1981). DOI: 10.3891/acta.chem.scand.35a-0155