

Влияние прекурсора иодида аммония на структуры и время жизни носителей заряда в фоточувствительных элементах на основе сульфида свинца

© К.С. Макарук,^{1,2} Б.Н. Мирошников,¹ А.Д. Баринов,¹ А.И. Попов,¹ И.Н. Мирошникова,¹
Т.Д. Пацаев,³ А.Л. Васильев,³ А.В. Горячев,² Л.Н. Маскаева^{4,5}

¹ Национальный исследовательский университет „МЭИ“,
111250 Москва, Россия

² Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,
115487 Москва, Россия

³ Национальный исследовательский центр Курчатовский институт,
123182 Москва, Россия

⁴ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620062 Екатеринбург, Россия

⁵ Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России,
620062 Екатеринбург, Россия
e-mail: MiroshnikovaIN@mpei.ru

Поступило в Редакцию 14 июля 2025 г.

В окончательной редакции 23 октября 2025 г.

Принято к публикации 13 ноября 2025 г.

Изучены структура и характеристики фоточувствительных элементов на базе тонких пленок сульфида свинца (PbS), полученных химическим осаждением в присутствии прекурсора иодида аммония (NH₄I) в различных молярных содержаниях. Установлено, что иод и его соединения, сформированные на ранней стадии осаждения тонких пленок, способствуют изменению механизма формирования структур, что приводит к уменьшению толщины кислородосодержащих прослоек между отдельными кристаллитами и оказывает решающее влияние на увеличение подвижности носителей заряда. Выяснено, что увеличение чувствительности на низких частотах (до 800 Hz) связано с формированием кислородосодержащих примесей и появлением второй группы носителей заряда с временами жизни 860–930 μs.

Ключевые слова: тонкие пленки, структура, сульфид свинца, химический метод осаждения, фоточувствительные элементы, фотоэлектрические параметры, время релаксации.

DOI: 10.61011/JTF.2026.03.62544.181-25

Введение

Сульфид свинца PbS — представитель широко распространенного семейства соединений A^{IV}B^{VI}, является прямозонным полупроводниковым материалом с шириной запрещенной зоны 0.4 eV при 300 K. Рассматриваемое соединение имеет гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl (каменная соль), пространственная группа $Fm\bar{3}m$. При этом параметр решетки составляет 5.94 Å [1]. Этот материал востребован при изготовлении фоточувствительных элементов (ФЧЭ) в оптико-электронных системах (ОЭС), работающих в ИК-области спектра от 1 до 3 μm [2–4], однако из-за высокой концентрации носителей заряда обоих типов в монокристаллах постоянная времени, определяющая чувствительность этих ФЧЭ, была мала (от $6 \cdot 10^{-10}$ до $9 \cdot 10^{-6}$ согласно исследованиям Мосса [5]). С 60-х гг. прошлого века стали развиваться технологии получения тонких поликристаллических фоточувствительных пленок на основе сульфида свинца, обогащенных кислородом; последний формирует ловушки захвата акцептор-

ного типа, увеличивая тем самым время жизни дырок и повышая чувствительность.

В последние годы наноструктурированные тонкие пленки PbS используются и как детекторы видимого света [6]. Сульфид свинца также является перспективным материалом для формирования гетероструктур, применяемых для создания солнечных элементов с высоким коэффициентом полезного действия [7–10], сенсоров различных газов [11–13] и ионов цветных металлов в водной среде [14,15], высокоселективных датчиков определения токсичных соединений в воздушной среде [16,17] и получения квантовых точек [18].

Для получения высокочувствительных элементов одним из важнейших технологических этапов является сенсбилизация (очувствление), т.е. целенаправленное введение в кристаллическую решетку PbS кислорода как изоэлектронной примеси с высокой электроотрицательностью. Для этого используют высокотемпературный отжиг в воздушной атмосфере [19] или двухэтапный отжиг вначале в кислороде, а затем в азоте [20]. Кроме отжига, введение кислорода в кристаллическую

структуру возможно в процессе химического осаждения из реакционной ванны, содержащей, помимо основных компонентов, дополнительно окислители (H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) [18,21,22], восстановители (Na_2SO_3 , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) [22–25] либо активаторы в виде солей различных металлов (серебра, ртути, меди, кальция, кадмия, железа (II), галлия, магния) [27–30].

В соответствии с фазовой диаграммой Pb-S, сульфид свинца обладает избытком атомов свинца по отношению к сере [18] и, в связи с этим, является полупроводником n -типа.

Сенсибилизация пленок PbS как кислородом, так и иодом сопровождается изменением типа проводимости (с n -типа на p -тип), увеличением концентрации квазисвободных дырок за счет локализации электронов на акцепторных центрах (ловушках), энергетически расположенных внутри запрещенной зоны сульфида свинца [31,32], при этом время жизни дырок растет.

Известно [33,34], что основными параметрами оптико-электронных систем являются вольтовая чувствительность:

$$S_U = \frac{U_S}{\Phi_E} = \frac{S_{U_0}}{\sqrt{1 + (\omega \cdot \tau)^2}} \quad (1)$$

и удельная обнаружительная способность:

$$D^* = \frac{U_S \sqrt{A_{EFF} \cdot \Delta f}}{\Phi_E \cdot U_N} = \frac{S_{U_0} \sqrt{A_{EFF} \cdot \Delta f}}{U_N}, \quad (2)$$

где U_S — среднеквадратическое значение напряжения фотосигнала; Φ_E — эффективное значение мощности излучения; $\omega = 2\pi f$ — циклическая частота; τ — постоянная времени фоторезистора (ФР) (эквивалентная времени жизни основных носителей тока); S_{U_0} — значение чувствительности при малой частоте модуляции излучения; $A_{EFF} = l \cdot b$ (l — расстояние между контактами ФЧЭ, b — ширина контактов ФЧЭ) — эффективная площадь ФЧЭ; Δf — эквивалентная полоса пропускания усилительного устройства; U_N — среднеквадратическое значение напряжения шума. Выражение $\sqrt{1 + (\omega \cdot \tau)^2}$ отражает падение чувствительности при возрастании частоты сигнала.

Естественно, что для сравнения ФЧЭ, имеющих разные геометрические размеры и напряжения смещения, используют приведенные параметры или рассматривают значения в относительных единицах. Например, S_U^* — удельное (приведенное) значение вольтовой чувствительности, рассчитываемое по формуле [33,35]:

$$S_U^*(\lambda) = \frac{U_S \cdot A_{EFF}}{\Phi_E \cdot U_{PSE} \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \propto \frac{S_{U_0}^*}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \propto \frac{\Delta \sigma}{\sigma_0 \cdot \Phi_E} \propto \frac{\eta(\lambda) \cdot \tau}{p \cdot d \cdot \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}, \quad (3)$$

где U_{PSE} — напряжение на ФЧЭ; d — толщина фото-чувствительного слоя; $\eta(\lambda)$ — квантовая эффективность поглощаемого излучения, зависящая от длины волны. В ОЭС, предназначенных для контроля за объектами с

малыми угловыми размерами, используется преобразование импульсных сигналов, создаваемых при сканировании окружающего пространства. Для них критерием чувствительности служит не приращение проводимости (фотопроводимости — $\Delta \sigma$), а $\Delta \sigma / (\sigma_0 \cdot \Phi_E)$ — фотопроводимость, отнесенная к темновой проводимости (σ_0) и эффективному значению мощности излучения при фиксированной частоте модуляции. Темновая проводимость определяется концентрацией носителей заряда в стационарном состоянии:

$$\sigma_0 = q(n_0 \cdot \mu_n + p_0 \cdot \mu_p), \quad (4)$$

где q — заряд электрона; μ_n , μ_p — подвижность электронов и дырок соответственно; n_0 , p_0 — концентрации носителей в состоянии термодинамического равновесия.

Концентрация основных носителей заряда $p = p_1 + p_2$ включает две составляющие: p_1 обусловлена проникновением кислорода в объем кристаллитов PbS на стадии „очувствления“, а p_2 создается при формировании уровней прилипания на поверхности кристаллитов, образованных кислородосодержащими примесями (КСП) [33,36]. При $p_2 > p_1$, что наблюдается в серийных ФЧЭ, постоянная времени τ линейно связана с p_2 ($\tau = C \cdot p_2$, где C — коэффициент, величина которого определяется экспериментально). Таким образом, значения вольтовой чувствительности определяются соотношением постоянной времени к концентрации основных носителей заряда τ/p .

Для повышения фоточувствительности тонких пленок в низкочастотном диапазоне необходимо увеличивать время жизни основных носителей заряда (чаще дырок), которое совпадает с временем релаксации фотопроводимости, либо уменьшать концентрацию равновесных носителей заряда, точнее, уменьшать темновую проводимость. При этом изменение подвижности носителей заряда в поликристаллических пленках PbS обычно не рассматривается.

В работах [33,36] было показано, что у подавляющего большинства промышленно выпускаемых до начала XXI в. ИК детекторов на основе пленок PbS, химически осажденных из реакционных ванн с добавлением различных окислителей, восстановителей и активаторов, основные параметры приборов находятся в следующих диапазонах:

- постоянная времени от 50 до 600 μs ;
- темновое сопротивление, R_D — от 50 до 400 $\text{k}\Omega$;
- чувствительность в максимуме спектральной характеристики $S_{U\lambda_{\max}} = (1-400) \cdot 10^4 \text{ V/W}$ при $\lambda_{\max} = 2.4 \mu\text{m}$ и интегральной чувствительности $S_U = (1000-3000) \text{ V/W}$;
- удельная обнаружительная способность в максимуме спектральной характеристики $D_{\lambda_{\max}}^* = (2.5-40) \cdot 10^{10} \text{ W}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}$ (при комнатной температуре и угле поля зрения 60°) при теоретическом значении $D_{\lambda_{\max}}^* = 5.8 \cdot 10^{12} \text{ W}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}$;
- интегральная удельная обнаружительная способность $D_{293}^* \approx (0.7-10) \cdot 10^{10} \text{ W}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}$.

В последнее время появились новые модификации ранее известных технологий, позволяющие варьировать фотоэлектрические параметры. Так, например, химический метод осаждения (Chemical Bath Deposition — CBD) позволяет изменять фотоэлектрические параметры за счет введения в реакционную ванну различных прекурсоров, при этом характеристики тонких пленок будут зависеть от длительности процесса осаждения, концентрации реагентов, температуры и pH раствора [37–39].

Исследователи в работе [26] установили ингибирующее действие тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на скорость процесса за счет образования прочного комплекса $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$ в реакционной ванне, а в [40] для обеспечения постоянства pH в реакционной ванне дополнительно вводили ацетат аммония NH_4Ac . В статье [41], к сожалению, авторы обходят вопрос, связанный с присутствием кислорода в пленке PbS, который наверняка должен быть, исходя из наличия в водных растворах, помимо восстановителя в виде бромида калия KBr, еще и кислородосодержащей примеси — сульфита натрия — Na_2SO_3 , обеспечивающих высокую фотопроводимость пленок PbS.

Использование галогенов при изготовлении ФЧЭ на основе халькогенидов свинца в зарубежной литературе обсуждалось значительно меньше, однако еще с конца 50-х гг. XX в. [42] было известно, что галогеносодержащие соединения способны контролировать проникновение кислорода внутрь микрокристаллитов тонкопленочных структур. Использование галогенов при химическом осаждении, вероятно, впервые обсуждалось в работе [43], при этом утверждалось, что происходит образование труднорастворимых соединений и комплексов. Более подробно влияние иода и других галогенов на параметры структур обсуждалось для селенида свинца PbSe. В работе [44] было выяснено, что легирование химически осажденных пленок иодом приводит к образованию нескольких оксидных фаз, таких как PbI_2O_2 , Pb_2O_4 , а также иодида свинца — PbI_2 . В ряде других работ также было отмечено, что добавление галогеносодержащих соединений позволяет контролировать процесс включения атомов кислорода в решетку при химическом осаждении структур. Подобных данных не было получено для структур на основе сульфида свинца.

По мнению авторов [45], галогены, имеющие во внешней электронной оболочке семь электронов, должны обладать глубоким донорным действием, поэтому можно было бы предположить, что легирование ими сульфида свинца позволит получить образцы с концентрацией электронов около 10^{20} cm^{-3} . Актуальность проведения исследований по легированию сульфида свинца галогенами отмечают авторы публикации [46]. Чуть позже появились сообщения о применении галогенид-ионов в качестве легирующих примесей при химическом осаждении пленок PbS [43–44,47]. В [43] исследована кинетика химического осаждения сульфида свинца в присутствии галогенидов аммония в реакционной ванне,

но их фоточувствительные свойства практически не рассматривались. В дальнейших публикациях [44,47] сообщается, что тонкие пленки PbS обладают чувствительностью до 1200 V/W и обнаружительной способностью до $10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$. Также показано, что по сенсibiliзирующему действию легирующие добавки можно расположить в ряд $\text{NH}_4\text{I} > \text{NH}_4\text{Cl} \geq \text{NH}_4\text{Br}$. При этом при введении в реакционную ванну любого галогенида аммония наблюдалось изменение типа проводимости PbS с n на p . Для объяснения фоточувствительных свойств пленок сульфида свинца авторами [48] применено явление самокомпенсации, присущее халькогенидам свинца при их легировании галогенами [45], количественная интерпретация которого в настоящее время отсутствует. Самокомпенсационный механизм в пленках PbS при легировании их иодом реализуется, по-видимому, за счет образования точечных дефектов в виде примеси внедрения в межузельном пространстве и создания комплексов иодид-ионов со свинцом „ Pb-I_2 “, фактически создающих вакансию свинца. На спектрах комбинационного рассеяния обсуждаемых пленок PbS в области частот колебаний $50\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ обнаружены линии, принадлежащие иод- и кислородсодержащим соединениям (PbI_2 , PbSO_4 , PbO) [49].

В работе [50] было выяснено, что состав и тип проводимости, определяемый по знаку термоЭДС при создании градиента температур в области контактов, для пленок, осажденных из реакционной ванны, содержащей иодид аммония в содержании 0.15 mol/l , зависят от длительности процесса осаждения:

- при длительности синтеза 20 min фиксировалось максимальное количество иода — $(9.4 \pm 1.0) \text{ at.}\%$ ($[\text{Pb}]/[\text{S}] = (45.4 \pm 1.3) \text{ at.}\% / (45.2 \pm 0.6) \text{ at.}\%$), пленки демонстрировали n -тип проводимости;
- при 40 min синтеза количество иода — $(5.8 \pm 0.6) \text{ at.}\%$ ($[\text{Pb}]/[\text{S}] = (49.1 \pm 0.6) \text{ at.}\% / (45.1 \pm 0.4) \text{ at.}\%$); при этом и больших временах синтеза пленки демонстрировали p -тип проводимости;
- при 60 min синтеза количество иода — $(5.3 \pm 0.4) \text{ at.}\%$ ($[\text{Pb}]/[\text{S}] = (49.9 \pm 0.4) \text{ at.}\% / (44.8 \pm 0.3) \text{ at.}\%$);
- при 90 min синтеза количество иода — $(2.7 \pm 0.3) \text{ at.}\%$ ($[\text{Pb}]/[\text{S}] = (50.1 \pm 0.3) \text{ at.}\% / (47.2 \pm 0.3) \text{ at.}\%$).

Таким образом, наибольшее атомарное содержание иода наблюдается после 20 min синтеза и составляет $(9.4 \pm 1.0) \text{ at.}\%$. С увеличением времени осаждения изменяется тип проводимости структуры (с n -типа на p -тип), содержание иода уменьшается.

Введение иода в структуру тонких пленок сульфида свинца является актуальной темой для обсуждения, поскольку данный процесс позволяет изменять основные параметры фоточувствительных структур под определенные ОЭС. Целью настоящей работы являлось выяснение физических причин высокой чувствительности ФЧЭ при использовании прекурсора иодида аммония (NH_4I) и связи фотоэлектрических параметров с составом, временем жизни носителей заряда и морфологией.

1. Объекты и методика исследования

Объектом исследования являлись тонкие пленки PbS, синтезированные методом химического осаждения из аммиачно-цитратной реакционной ванны, которая содержала 0.04 mol/l ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0.3 mol/l цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 4.0 mol/l гидроксида аммония NH_4OH и 0.58 mol/l тиомочевина $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (источник сульфид-ионов) при варьировании концентрации иодида аммония NH_4I в интервале 0.125 до 0.20 mol/l [50]. Осаждение пленок проводили в течение 90 min при температуре 353 K в герметичных реакторах из молибденового стекла, в которые погружали обезжиренные подложки из предметного стекла (72.2 % SiO_2 , 14.3 % Na_2O ; 1.2 % K_2O , 6.4 % CaO , 4.3 % MgO , 1.2 % Al_2O_3 , 0.03 % Fe_2O_3 , 0.3 % SO_3), закрепленные во фторопластовых приспособлениях [51]. Реакторы устанавливали в термостат „ТС-ТБ-10“ с точностью поддержания температуры ± 0.1 K. После синтеза пленки промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Для сравнения были получены пленки PbS из реакционной смеси, содержащей (помимо основных компонентов (тиомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, уксуснокислый свинец $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)) окислитель (дитионит натрия — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ или сульфит натрия — Na_2SO_3) и восстановитель — гидразин гидрат ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) или гидроксид калия (KOH) [19,31,32].

Фотоэлектрические параметры исследовались на образцах с омическими никелевыми контактами. Измерения проводились, согласно ГОСТ 17772-89, на установке K54.410 с источником излучения в виде модели абсолютно черного тела (АЧТ) $T = 573$ K. Точность поддержания температуры АЧТ — 0.5 K. Облученность в плоскости прибора — $3 \cdot 10^{-4}$ W/cm². Модулятор излучения в виде перфорированного диска обеспечивал частоту модуляции 400, 800 и 1200 Hz. Полоса пропускания измерительного тракта составляет 156, 156 и 189 Hz соответственно. Фотоответ регистрировался как падение напряжения на согласованном сопротивлении нагрузки. Условия измерения: источник излучения — АЧТ с температурой 573 K; напряжение смещения — 20, 30 и 40 V, температура окружающей среды — 20 °C — 25 °C. Погрешность измерений на установке K54.410 составляет порядка 10 % измеряемой величины.

Постоянная времени релаксации фотопроводимости τ (время жизни основных носителей заряда) определялась по значениям сигнала на частотах 400 и 800 Hz, 800 и 1200 Hz и сравнивалась с результатами, полученными на автоматизированной системе для измерения электрофизических параметров полупроводников ASEC-03E (СКБ ИПЭ РАН, г. Фрязино) по релаксационным кривым после импульсного освещения фотовспышкой Unomat B24 LZ24/GN80 с температурой 5600 K и временем светового импульса 0.01 s. Предел допустимой погрешности для измерений на ASEC-03 составляет около 0.1 ms.

Морфологию пленочных образцов изучали методом атомно-силовой микроскопии с применением зондовой

НаноЛаборатории ИНТЕГРА Прима производства компании NT-MDT (Зеленоград). Съемку вели по полуконтактной методике сканирования с использованием кантилевера NSG01 (жесткость 1.45–15.10 N/m). Анализ размеров кристаллитов проводили с использованием программного обеспечения Gwyddion v.2.67.

Исследование элементного состава пленок осуществлялось в пяти различных точках (с последующим усреднением результата) на поверхности методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью растрового электронного микроскопа Vega II SBU (Tescan, Чехия), снабженного энергодисперсионным спектрометром Inca x-Act (Oxford Instruments, Великобритания). Ускоряющее напряжение составляло 10 kV, угол приема детектора — 15°, рабочее расстояние — 15 mm, длительность сбора информации составляла 60 s.

Для исследования изменения состава пленок по глубине применялись два метода: оже-анализ с послойным травлением и просвечивающая микроскопия высокого разрешения.

Для проведения оже-электронной спектроскопии использовалась установка JEOL Jamp-9510F (Япония). Ускоряющее напряжение электронов первичного пучка — 10 keV, ток электронного пучка — 33 nA, угол наклона образца относительно нормали к первичному электронному пучку — 60°, диаметр электронного пучка при профилировании — более 100 μm . Режим работы анализатора — M4 с постоянным задерживающим потенциалом и с относительным энергетическим разрешением 0.3 %. Энергия ионного источника атомов аргона при профильном анализе составляла 2 keV, угол травления — 41° относительно плоскости образца.

Для исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа образцы подготавливались методом „lift out“ в растровом электронном микроскопе с фокусированным ионным пучком Helios Nanolab 600 (Thermo Fisher Scientific, США). Затем образцы исследовались на микроскопе Osiris (Thermo Fisher Scientific, США), оборудованном высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (Fischione, США) и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Super X (ChemSTEM, Bruker, США), при ускоряющем напряжении 200 kV. Для проведения исследований предварительно на фоточувствительные элементы напыляли слой платины для устранения эффектов зарядки поверхности.

2. Результаты и их обсуждение

Исследование элементного состава тонких пленок PbS, химически осажденных из реакционных смесей при варьировании концентрации иодида аммония от 0.125 до 0.200 mol/l проводили методом рентгеноспектрального микроанализа по всей площади поверхности. Пленочные образцы тестировали на содержание основных элементов (свинца Pb, серы S и иода I). Усредненные результаты анализа для трех концентраций иодида аммония

Влияние химического состава тонких пленок PbS, легированных иодом, на темновое сопротивление и постоянную времени ФЧЭ, оцененной по спаду вольтовой чувствительности и релаксации фототока

№ образца	[NH ₄ I], mol/l	[Pb], at. %	[S], at. %	[I], at. %	R _D , kΩ	Постоянная времени τ, μs	
						По спаду чувствительности	По релаксации фототока
1	0.125	47.78 ± 0.55	50.18 ± 0.56	2.04 ± 0.21	1470	560–130	870 и 340
2	0.170	47.70 ± 0.22	50.95 ± 0.09	1.35 ± 0.25	1100	340–120	930 и 280
3	0.200	46.98 ± 0.38	51.99 ± 0.17	1.03 ± 0.35	157	340–250	860 и 380

приведены в таблице. Во всех пленках содержание серы (50.18 at.%–51.99 at.%) незначительно превышает содержание свинца (46.98 at.%–47.78 at.%), т.е. соотношение халькогена к металлу составило 1.07–1.09. Поскольку наблюдался дрейф значений темнового сопротивления образцов после их изготовления, в таблице приведены их величины после стабилизации. Из таблицы видно, что повышение концентрации NH₄I в реакционной смеси с 0.125 до 0.200 mol/l вызвало уменьшение темнового сопротивления RD более чем в 9 раз. Из-за недостатка свинца по отношению к стехиометрическому составу полученные пленки обладают проводимостью p-типа.

Подвижность носителей заряда в легированных иодом тонких пленках PbS определялась на основании измерений эффекта Холла [49]. Установлено, что максимум подвижности ($\mu = 32.57 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) достигается при концентрации иода 1.2 at.%. Это значение намного выше, чем в ранее исследуемых образцах, полученных с использованием окислителей ($12\text{--}16 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) [19,31,32], что может оказывать существенное влияние на темновое сопротивление ФЧЭ.

Как следует из формулы (3), удельная вольтовая чувствительность элементов прямо пропорциональна времени жизни носителей заряда. Время релаксации фоточувствительных элементов оценивалось двумя методами: по временной зависимости релаксации фотопроводимости (релаксации фототока с помощью комплекса ASEC-03E) и по частотной зависимости спада вольтовой чувствительности, измерение которой проводилось на установке К54.410. Согласно литературным данным [35], в диапазоне измеряемых частот (400–1200 Hz) изменение чувствительности должно быть минимальным (около 10%). Ранее мы наблюдали такую зависимость на большом количестве фоторезисторов, изготовленных с использованием различных технологий, в частности, физического осаждения с высокотемпературным отжигом и химического осаждения с использованием окислителей.

Для обсуждаемой партии пленочных образцов PbS, легированных иодом, выполненные на установке К54.410 измерения зависимости вольтовой чувствительности (напряжения сигнала) от частоты модуляции излучения, существенно отличаются. В частности, снижение вольтовой чувствительности происходило в диапазоне частот 400–800 Hz, а ее значения при частотах 800 и 1200 Hz совпадало в пределах погрешности измерений.

Анализируя полученные результаты, можно предположить, что резкое падение вольтовой чувствительности в диапазоне частот до 800 Hz обусловлено присутствием в этих пленках нескольких групп носителей заряда с разным временем жизни, что обсуждалось еще В.С. Вавиловым [52].

Изменение амплитуды напряжения сигнала (вольтовой чувствительности) в рассматриваемом диапазоне частот позволяет рассчитать постоянную времени релаксации по формуле

$$\tau = \sqrt{\frac{(k_0^2 - 1)}{4\pi^2 \cdot (f_2^2 - f_1^2 k_0^2)}}, \quad (5)$$

где $k_0 = U_{c1}/U_{c2}$, при этом $U_{c1} > U_{c2}$ на частотах $f_1 < f_2$, U_c — напряжение сигнала.

Рассчитанные по спаду чувствительности постоянные времени исследуемых образцов приведены в таблице. Следует отметить, что ФЧЭ на основе пленок PbS, легированных иодом в процессе химического осаждения, обладают p-типом проводимости и фоточувствительностью сразу после их получения, при этом постоянная времени может быть малой — до 100 μs [49]. Поскольку эти фоточувствительные элементы имеют тенденцию улучшать свои параметры при хранении (увеличивать темновое сопротивление, чувствительность и удельную обнаружительную способность), нами проводились измерения фотоэлектрических параметров в течение пяти месяцев после изготовления. Это позволяет объяснить разброс значений постоянной времени, приведенных в таблице. Анализ результатов измерений показывает, что ФЧЭ на основе тонких пленок PbS с максимальным и минимальным содержанием иода в их составе, оцененном рентгеноспектральным микроанализом, показывает изменение постоянной времени более чем в два раза. Однако четкой зависимости постоянной времени от содержания иода в исследуемых пленках не наблюдается. Стоит отметить, что используемый метод измерения постоянной времени не дает возможности достоверно оценить, на какой частоте начинается спад фотопроводимости (спад вольтовой чувствительности) из-за отсутствия возможности подробного исследования участка 400–800 Hz.

На наш взгляд, проблема определения времени жизни носителей заряда может быть решена путем анализа

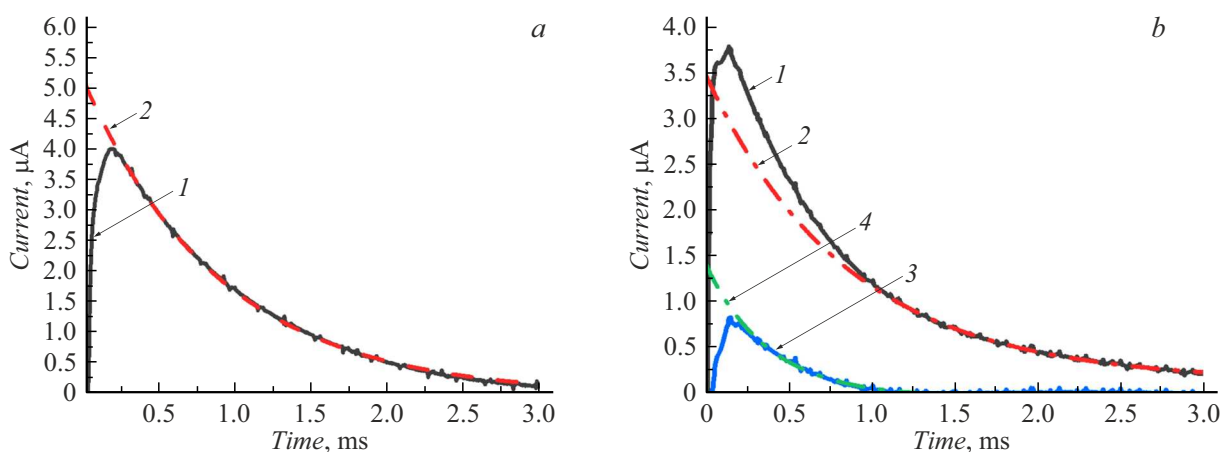


Рис. 1. Кривые релаксации фототока образцов с окислителем и без NH_4I (а) и с иодидом аммония (б): 1 — экспериментальная кривая; 2 — аппроксимация эксперимента экспоненциальной функцией в области больших времен; 3 — разница между кривыми 1 и 2; 4 — аппроксимация эксперимента экспоненциальной функцией в области малых времен.

кривых релаксации фототока. На рис. 1 представлены релаксационные характеристики типичных образцов пленок PbS , полученных химическим осаждением из реакционной смеси, содержащей либо только иодид аммония NH_4I (рис. 1, б), либо окислитель (сульфит натрия) (рис. 1, а). Обработка кривых релаксации была проведена с помощью пакета численного анализа данных Origin Pro 2021.

Известно, что при малой освещенности релаксация фотопроводимости $\Phi\text{ЧЭ}$ определяется экспоненциальным законом. Для типичных пленочных образцов PbS , полученных из реакционной ванны, содержащей окислитель, кривая релаксации описывается одной экспонентой (рис. 1, а). В то же время для типичного образца PbS , химически осажденного в присутствии иодида аммония, представленного на рис. 1, б, кривую можно описать двумя экспонентами с разными постоянными времени. Полученные результаты исследования позволяют объяснить резкое падение напряжения сигнала (вольтовой чувствительности) в диапазоне частот 400–800 Hz.

Из приведенной выше таблицы следует, что постоянная времени релаксации фотопроводимости (времени жизни основных носителей заряда), найденная по релаксации фототока, отражает нижнюю границу, найденную по спаду чувствительности. Значения времени жизни основных носителей заряда, рассчитанные по релаксации фототока, изменяются в диапазоне от 280 до 930 μs . Разброс значений постоянной времени от 50 до 350 μs характерен для всех фоторезисторов, изготовленных химическим осаждением (например, ФР-202) [33], однако появление второй постоянной времени (860–930 μs) может объяснить высокую фоточувствительность, наблюдаемую у $\Phi\text{ЧЭ}$, что согласуется с (3).

Для установления природы появления второй постоянной времени мы обратились к морфологии и послойному элементному составу тонких пленок ($\Phi\text{ЧЭ}$). На рис. 2 представлены изображения поверхности размером

$5 \times 5 \mu\text{m}$ для типичных исследуемых образцов, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также гистограммы распределения размеров зерен (на вставках).

Анализ результатов исследования топологии поверхности обсуждаемых тонких пленок показывает, что химически осажденные в присутствии иодида аммония, пленки PbS (рис. 2, а) состоят из 75% зерен со средним размером 100–350 nm и 4% частиц нанодиапазона, тогда как промышленно изготовленные фоторезисторы, полученные в присутствии окислителя (рис. 2, б), содержат более крупные кристаллиты (от 600 до 1800 nm). Было выяснено, что, по мере увеличения содержания иода от 1.03 at.% до 2.04 at.% в пленках PbS , среднеарифметическая шероховатость поверхности R_a уменьшается от 20.20 до 16.93 nm, т. е. с повышением содержания иода в пленках поверхность пленки становится более гладкой. Наблюдаемые на АСМ изображениях выступы поверхности зерен $\Phi\text{ЧЭ}$ на основе пленок PbS , химически осажденных в присутствии иодида аммония, примерно в 2.6 раза ниже, чем при использовании окислителя.

В структурах $\Phi\text{ЧЭ}$ на основе легированного иодом сульфида свинца обнаружено повышение чувствительности в коротковолновой области, влияющей на общее увеличение интегральной чувствительности за счет присутствия в них частиц нанодиапазона (рис. 2, а). Это согласуется с результатами, полученными для наноструктур на основе коллоидных квантовых точек PbS [53].

Следующий важный этап исследований включал изучение изменений элементного состава по глубине $\Phi\text{ЧЭ}$ на основе пленок PbS , легированных либо иодидом аммония, либо окислителем.

Метод рентгеноспектрального микроанализа позволяет получить информацию с поверхности пленки размером $600 \times 600 \mu\text{m}$. Для более точного анализа были применены еще два независимых исследования: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), позволяющая

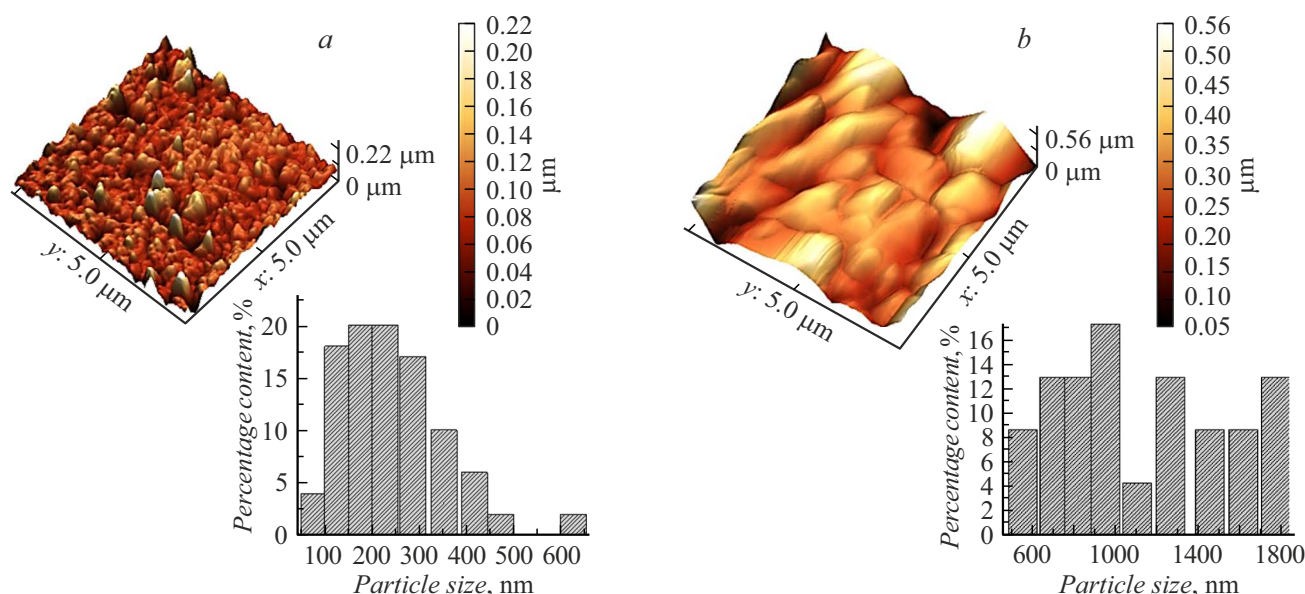


Рис. 2. АСМ изображения поверхности ФЧЭ на основе пленок PbS, химически осажденных в присутствии иодида аммония (NH_4I) (а) и окислителя Na_2SO_3 (b). Во вставках приведены гистограммы распределения зерен по размерам на сканах размером $5 \times 5 \mu\text{m}$.

получить подробное изображение поверхности пленки и детальную информацию о присутствии отдельных атомов, и оже-электронная спектроскопия с послойным травлением, что дает возможность построить распределение элементов по глубине образца.

Электронно-микроскопические изображения сечения двух ФЧЭ на основе тонких пленок PbS, химически осажденных из реакционных ванн, содержащих, помимо основных реагентов, добавку иодида аммония NH_4I (а) либо типичную серийно выпускаемую структуру с добавлением в реакционную ванну окислителя (b), показаны на рис. 3.

Светлый тон на рис. 3 соответствует легким элементам (в первую очередь это кислород O и углерод C), а темный оттенок указывает на присутствие более тяжелых элементов (сера S, свинец Pb, платина Pt). Важно отметить, что на итоговые микрофотографии сечений оказывает большое влияние способ подготовки среза образца, однако приведенные изображения можно считать типичными для рассматриваемых групп пленочных структур. Присутствие кислородосодержащих примесей, обнаруженных ПЭМ высокого разрешения на поверхности кристаллитов обсуждаемых пленочных образцов PbS, обусловлено их окислением. Наличие кислорода на границе пленки с подложкой связано с образованием центров кристаллизации гидроксида свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$, что доказано результатами термодинамической оценки граничных условий образования сульфида PbS и гидроксида свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$ в используемой реакционной смеси [51].

Наличие более светлых участков внутри исследуемой структуры (рис. 3, а) указывает на наличие кислородосодержащих соединений типа PbSO_4 , PbO и т. п., образова-

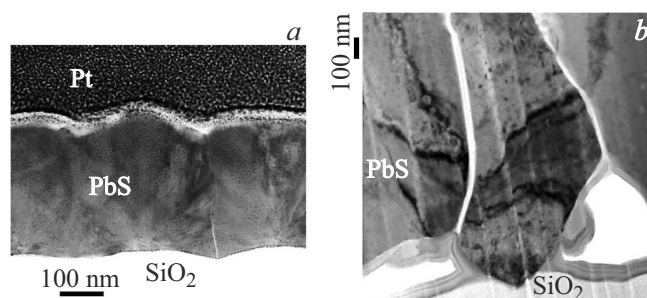


Рис. 3. Электронно-микроскопические (ПЭМ) изображения сечения ФЧЭ на основе пленок PbS, химически осажденных с добавлением в реакционную ванну NH_4I (а) либо окислителя (b) [30,31].

ние которых при осаждении структур PbS было доказано в работах [50,54]. Стоит отметить, что такой кислород необязательно является активным, т.е. влияющим на концентрацию дырок (как ловушки акцепторного типа), но внедрение кислорода (изоэлектронного акцептора) может приводить не только к влиянию на время жизни дырок, но и к деформации кристаллической решетки. Вследствие большой разницы размеров (радиусы атомов $a_0 = 60$ (48) pm для кислорода и 127 pm для серы при ковалентных радиусах 73 и 102 pm соответственно) и электроотрицательностей (3.44 для кислорода и 2.58 для серы по шкале Полинга) пара кислород и сера (O-S) образует OS центр [55]. Такой центр предполагает возникновение новых локализованных уровней вблизи дна зоны проводимости, и при незначительном увеличении концентрации примеси вызывает изменение зонной структуры сульфида свинца. Таким образом, равновесие

между анионами и катионами может сохраняться при недостатке серы за счет кислорода, встраиваемого в структуру сульфида свинца.

Основное различие ФЧЭ на основе пленок PbS заключается в толщине кислородосодержащих прослоек между кристаллитами. Предположительно, внедрение иода в структуру изменяет процесс роста пленки таким образом, что кислородосодержащие прослойки практически исчезают (их толщина менее 5 nm). На микрофотографии типичного образца PbS, полученного в присутствии в реакционной ванне окислителя (рис. 3, б), прослойки между кристаллитами намного толще (до 50 nm). Исходя из полученных микрофотографий исследуемых ФЧЭ на основе пленок PbS (с NH_4I), можно предположить, что для прохождения носителей заряда до контактов практически не существует препятствий в виде оксидных барьеров (либо же они являются туннельно прозрачными) для основных носителей заряда — дырок, при этом концентрация дырок, связанных с КСП (p_2), снижается. Таким образом, имеют место два противоположных процесса: снижение концентрации основных носителей заряда и увеличение их подвижности. Эти процессы компенсируют друг друга, а за счет существенного увеличения времени жизни носителей заряда чувствительность и удельная обнаружительная способность растут.

Однако ПЭМ не может ответить на вопрос о локализации иода, поскольку зарядовые числа иода ($Z_I = 53$) и сульфида свинца ($(Z_S + Z_{\text{Pb}})/2 = 49$) близки и поэтому трудно различимы по цветовому фону на микрофотографии.

Для проведения элементного анализа непосредственно на срезе из исследуемой группы был выбран образец, содержащий наибольшее относительное содержание иода согласно таблице. На рис. 4 показано изменение усредненного элементного состава по глубине и микроизображение среза (во вставке), полученного с помощью высокоуглового кольцевого темнопольного детектора (Z^2 -контраст), где более светлые тона соответствуют тяжелым элементам (цвета, обратные приведенным на рис. 3, а; стрелкой показано направление сканирования состава).

Рассмотрим особенности распределения основных элементов по глубине образца с учетом разброса их процентного содержания (рис. 4). В слое платины, напыленном на поверхность образца (от 0 до 70–80 nm), наблюдается большое количество углерода (порядка 37 at.%–60 at.%), что может быть вызвано загрязнением материала или методом напыления платины. В состав пленки PbS возможно частичное вхождение углерода, достигающее 10 at.%–12 at.%, из компонентов реакционной ванны, в частности, ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8$ и тиомочевин $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$.

Стехиометрия между свинцом и серой не соблюдается, так как процентное содержание свинца больше, чем серы: количество Pb варьируется в пределах 42 at.%–56 at.%, а серы S — в пределах 28 at.%–33 at.%.

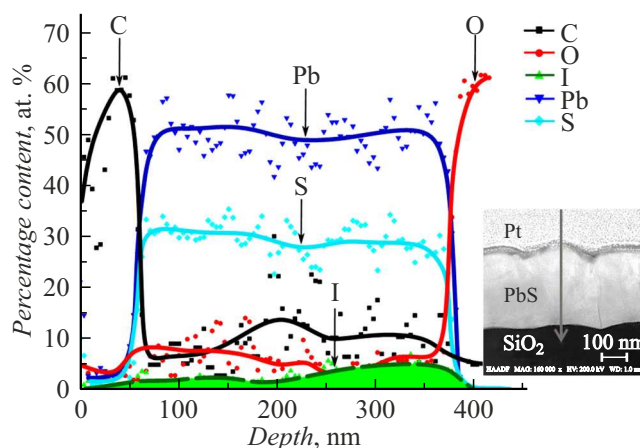


Рис. 4. Изменение элементного состава по глубине пленки PbS, химически осажденной в присутствии NH_4I .

Толщина пленок оценивается по резкому увеличению содержания кислорода: для типичного образца исследуемой группы рост происходит на глубине 370 nm от поверхности. Таким образом, если вычесть из общей толщины структуры слой напыленной платины (на рис. 4 она не показана), толщина пленки составит примерно 290 nm, что значительно меньше, чем у типичных образцов сульфида свинца, осаждение которых проводили в присутствии окислителя в реакционной ванне.

Особое внимание стоит уделить распределению и концентрации кислорода и иода, поскольку, как было отмечено выше, они способны оказывать непосредственное влияние на фотоэлектрические параметры ФЧЭ. Так, распределение кислорода по всей толщине структуры PbS неравномерно: содержание изменяется в пределах от 2 at.% до 13 at.%. Для типичных пленок, полученных с использованием в качестве прекурсора окислителя, относительное содержание кислорода составляет менее 5 at.%, что намного меньше, чем в исследуемых ФЧЭ. Кроме того, такие пленки содержат одинаковое количество свинца и серы — примерно по 40 at.%, а углеродные загрязнения составляют до 20 at.% [31].

Перейдем к рассмотрению роли иода в исследуемых тонких пленках. Как видно из рис. 4, концентрация атомов иода (выделено заливкой) непостоянна по толщине ФЧЭ. Для рассматриваемого образца в большей его части, начиная от поверхности и до глубины 200–240 nm, концентрация иода лежит в пределах 1 at.%–3 at.%. На большей глубине его концентрация возрастает до 4 at.%–6 at.% и остается на этом уровне до подложки. Таким образом, иодосодержащие соединения концентрируются в основном у подложки.

Разница в содержаниях иода для экспериментальных данных, полученных при проведении рентгеноспектрального микроанализа при помощи растрового электронного микроскопа и ПЭМ, определяется степенью локальности используемого метода исследования. Для ПЭМ локальность мала, в связи с чем видны данные в раз-

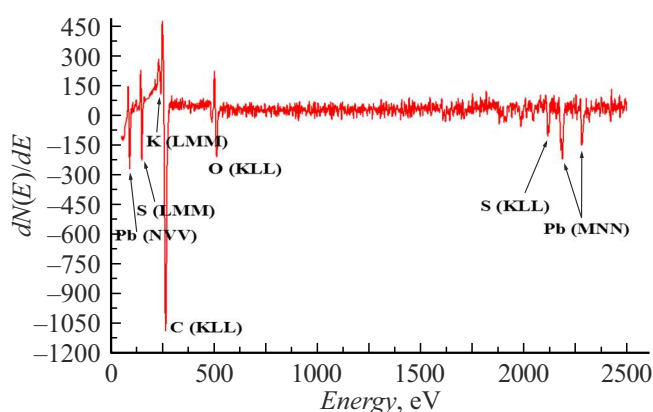


Рис. 5. Обзорный оже-спектр поверхности фоточувствительного элемента.

личных областях отдельно взятого зерна структуры. Для случая растровой электронной микроскопии область исследования представляет собой большой объем и данные являются результатом интегрального сбора информации по объему исследуемого образца, т.е. полученный результат является усредненным между 1 at.%.–3 at.% и 4 at.%.–6 at.%.

Для более детального изучения локализации иода и кислорода в приповерхностном слое и на некоторой глубине был использован метод оже-электронной спектроскопии. Образец для проведения этого исследования был отобран с минимальным содержанием иода (по результатам рентгеноспектрального микроанализа).

Обзорный спектр, полученный с поверхности фоточувствительного элемента (рис. 5) не идентифицировал наличие иода. Большой пик углерода связан с загрязнением поверхности. Подобный спектр мы наблюдали ранее у образцов только с оксидантами, т.е. без использования NH_4I [56].

На рис. 6, а представлены дифференциальные оже-спектры для исследуемого экспериментального образца после 5 min травления в сравнении со спектром иода из базы данных JEOL. Полученные экспериментальные пики в области средних энергий соответствуют иоду MNN [57]. При этом важно отметить, что они проявляются только после минуты травления образца. Рассмотрение оже-спектров, полученных при разных временах травления, позволило уточнить распределение иода и кислорода по глубине пленки (рис. 6, б).

Анализ рис. 6, а доказывает одновременное присутствие обоих элементов (иода и кислорода) внутри чувствительного слоя, при этом наибольшее относительное содержание иода составляло порядка 0.31 at.%.–0.36 at.% при травлении в интервале от 2.5 до 5.0 min, т.е. на границе с подложкой. Таким образом, рассматриваемый слой сформировался в первые минуты осаждения и способствовал переходу от n - к p -типу проводимости. Данный метод исследования является локальным. По этой причине имеются различия с данными, полученными методом рентгеноспектрального микроанализа.

Полученные результаты исследований состава позволяют утверждать, что иодосодержащие соединения формируются в основном на начальном этапе осаждения пленок. Эти данные не противоречат предположению, высказанному в работе [48], о самокомпенсации в исследуемых структурах, которое было описано выше.

Заключение

Представлены экспериментальные данные по формированию фоточувствительных элементов на основе сульфида свинца, полученных химическим осаждением при варьировании концентрации иодида аммония (NH_4I), добавленного в реакционную ванну в качестве прекурсора. Полученные результаты дают новые сведения

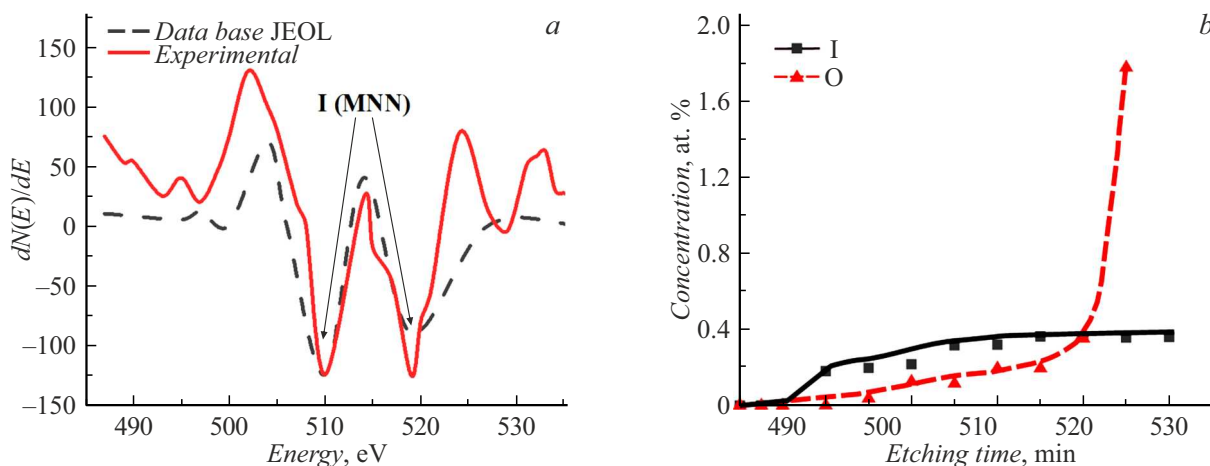


Рис. 6. Пики дифференциальных оже-спектров иода MNN после 5 min травления в сравнении с базой данных JEOL (а) и зависимость концентраций иода и кислорода по глубине пленки PbS, легированной иодом, от длительности травления (б).

о возможных причинах увеличения сигнала ФЧЭ на низких частотах (до 800 Hz) по сравнению с пленочными структурами, полученными с использованием только окислителей (без NH_4I).

Установлено, что присутствие иодида аммония в реакционной ванне приводит к некоторому уменьшению толщины пленки, что нежелательно, так как снижает сигнал в длинноволновой области (области „равномерного поглощения“ по всей толщине пленки), но приводит к повышению сигнала в области коротких длин волн за счет увеличения числа зерен с меньшим размером (100–350 nm) до 75 % и роста доли наночастиц (размером менее 100 nm) до 3 % по сравнению с серийно выпускаемыми структурами, полученными при использовании окислителей.

Методом ПЭМ высокого разрешения установлено, что благодаря присутствию иода в структуре исследуемых ФЧЭ (с NH_4I) КСП между отдельными кристаллитами практически отсутствуют либо же являются туннельно прозрачными. По этой причине носители заряда могут достигать контактов без изменения траектории движения при постоянной напряженности электрического поля, что приводит к увеличению подвижности по сравнению с типичными структурами с окислителем.

Уменьшение КСП на границах зерен сопровождается увеличением концентрации кислорода внутри самих зерен (2 at.%–13 at.%). Естественно, не весь кислород оказывается активным, но его наличие может сказаться как на изменении концентрации свободных дырок (концентрация дырок, связанных с КСП (p_2)), так и на возможной деформации кристаллической решетки за счет кислорода, который является изоэлектронной примесью и способен замещать атомы серы. При этом кислород, встроенный в решетку, является акцептором, что приводит к увеличению времени жизни дырок. Было установлено, что соединения с кислородом и иодом, образованные в нижних слоях пленки (на начальном этапе осаждения) увеличивают время жизни одной группы носителей зарядов, что хорошо согласуется с появлением второй постоянной времени, фиксируемой по времени релаксации фотопроводимости.

Приведенные результаты расширяют представление о механизмах фотопроводимости сложных поликристаллических структур, к которым относится ФЧЭ на основе сульфида свинца, и дают возможность для модификации химической технологии под конкретные ОЭС.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FEUZ-2026-0008).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (Наука, М., 1968)
- [2] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. *J. Alloys Compounds*, **573**, 65 (2013). DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.03.290
- [3] E. Pentia, V. Draghici, G. Sarau. *J. Electrochem. Soc.*, **151** (11), G729 (2004). DOI: 10.1149/1.1800673
- [4] A. Ounissi, N. Ouddai, S. Achour. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **37** (3), 241 (2007). DOI: 10.1051/epjap:2007034
- [5] T.S. Moss. *Proc. Phys. Soc.*, **B66** (12), 993 (1953). DOI: 10.1088/0370-1301/66/12/301
- [6] P.M. Khanzode, D.I. Halge, V.N. Narwade, J.W. Dadge, K.A. Bogle. *Optik*, **226**, 165933 (2021). DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.165933
- [7] P.L. Nichols, Z. Liu, L. Yin, S. Turkdogan, F. Fan, C.Z. Ning. *Nano Lett.*, **15** (2), 909 (2015). DOI: 10.1021/nl503640x
- [8] J. Hernandez-Borja, Y.V. Vorobiev, R. Ramirez-Bon. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **95**, 1882 (2011). DOI: 10.1016/j.solmat.2011.02.012
- [9] F. Jähnig, D. Bozyigit, O. Yarema, V. Wood. *APL Mater.*, **3**, 020701 (2015). DOI: 10.1063/1.4907158
- [10] D.G. Moon, S. Rehan, D.H. Yeon, S.M. Lee, S.J. Park, S. Ahn, Y.S. Cho. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **200**, 109963 (2019). DOI: 10.1016/j.solmat.2019.109963
- [11] X. Chen, J. Hu, P. Chen, M. Yin, F. Meng, Y. Zhang. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **339**, 129902 (2021). DOI: 10.1016/j.snb.2021.129902
- [12] V.V. Burungale, R.S. Devan, S.A. Pawar, N.S. Harale, V.L. Patil, V.K. Rao, Yuan-Ron Ma, J.E. Ae, J.H. Kim, P.S. Patil. *Mater. Science-Poland*, **34** (1), 204 (2016). DOI: 10.1515/msp-2016-0001
- [13] T.V. Beatriceveena, E. Prabhu, A. Sree Rama Murthy, V. Jayaraman, K.I. Gnanasekar. *Appl. Surface Sci.*, **456**, 430 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.06.145
- [14] I.V. Zarubin, V.F. Markov, L.N. Maskaveva, N.V. Zarubina, M.V. Kuznetsov. *J. Analytical Chem.*, **72** (3), 327 (2017). DOI: 10.1134/s1061934817030145
- [15] Т.А. Фатхетдинова, В.Ф. Марков, Е.А. Зорина, Л.Н. Маскаева, И.Д. Басалаев. *Бутлеровские сообщения*, **82** (2), 84 (2025).
- [16] T. Blachowicz, A. Ehrmann. *Appl. Sci.*, **10** (5), 1743 (2020). DOI: 10.3390/app10051743
- [17] Z. Ren, J. Sun, H. Li, P. Mao, Y. Wei, X. Zhong, J. Hu, S. Yang, J. Wang. *Advanced Mater.*, **29**, (33) 1702055 (2017). DOI: 10.1002/adma.201702055
- [18] C. Naşcu, V. Vomir, I. Pop, V. Ionescu, R. Grecu. *J. Mater. Sci. Engineering: B*, **41** (2), 235 (1996). DOI: 10.1016/S0921-5107(96)01611-X
- [19] Б.Н. Мирошников, И.Н. Мирошникова, Х.С.Х. Мохамед, А.И. Попов. *Измерительная техника*, **2**, 37 (2015). [B.N. Miroshnikov, I.N. Miroshnikova, H.S.H. Mohamed, A.I. Popov. *Measurement Techniques*, **58** (2), 167 (2015). DOI: 10.1007/s11018-015-0680-8]
- [20] L. Fan, Z. Huang, Q. Lü, G. Liu, J. Liu. *Acta Optica Sinica*, **43** (10), 1031001 (2023). DOI: 10.3788/AOS222038
- [21] G.H. Blount, P.J. Schreiber, D.K. Smith, R.T. Yamada. *J. Appl. Phys.*, **44** (3), 978 (1973). DOI: 10.1063/1.1662381
- [22] G.M. Wolten. *J. Electrochem. Society*, **122** (8), 1149 (1975). DOI: 10.1149/1.2134413

- [23] Metin Kul. J. Sci. Technology B- Theoretical Sci., **7** (1), 46 (2019). DOI: 10.20290/aubtdb.465445
- [24] M. Sasani Ghamsari, M.K. Araghi, S.J. Farahani. Mater. Sci. Engineering: B, **133**, 113 (2006). DOI: 10.1016/j.mseb.2006.06.021
- [25] I. Pop, V. Ionescu, C. Naşcu, V. Vomir, R. Grecu, E. Indrea. Thin Solid Films, **283**, 119 (1996).
- [26] B. Altıokka. Arabian J. Sci. Engineering, **40** (7), 2085 (2015). DOI: 10.1007/s13369-015-1680-3
- [27] H.N. Venkoba Rao, J. Kuppuswamy, R. Lakshmi Narayanan. Indian J. Pure Appl. Phys., **1** (9), 335 (1963).
- [28] S.M. Simic, Z.B. Marinkovic. Infrared Phys., **8**, 189 (1968). DOI: 10.1016/0020-0891(68)90008-0
- [29] Z.B. Marinkovic, V.M. Simic. J. Infrared Phys., **10**, 187 (1970). DOI: 10.1016/0020-0891(70)90010-2.
- [30] Л.Н. Маскаева, Н.А. Форостяная, В.Ф. Марков, А.С. Еремина, К.А. Карпов. Бутилеровские сообщения, **51** (7), 115 (2017).
- [31] H.S.H. Mohamed, M. Abdel-Hafiez, B.N. Miroshnikov, A.D. Barinov, I.N. Miroshnikova. J. Mater. Sci. Semiconductor Processing, **27**, 725 (2014). DOI: 10.1016/J.MSSP.2014.08.010
- [32] B.N. Miroshnikov, I.N. Miroshnikova, A.I. Popov, M.Y. Zinchenko. J. Nanoelectron. Optoelectron, **9**, 783 (2014). DOI: 10.1166/jno.2014.1677
- [33] Б.Н. Мирошников, И.Н. Мирошникова, А.И. Попов. ФТП, **52** (2), 243 (2018). DOI: 10.21883/FTP.2018.02.45450.8639 [B.N. Miroshnikov, I.N. Miroshnikova, A.I. Popov. Semiconductors, **52** (2), 231 (2018). DOI: 10.1134/S1063782618020082]
- [34] Y.H. Mohammed Thabit, N.M. Kaawash, Ir.H. Devidas, M.S.K. Nabeel. J. Phys.: Conf. Ser., **2426** (1), 012004 (2023). DOI: 10.1088/1742-6596/2426/1/012004
- [35] М.Д. Аксененко, Е.А. Красовский. *Фоторезисторы* (Советское радио, М., 1973)
- [36] В.Г. Буткевич, Е.Р. Глобус, Л.Н. Залевская. Прикладная физика, **2**, 52 (1999).
- [37] B. Altıokka, M. Önal. J. Optoelectronics and Advanced Mater., **25**, 42 (2023).
- [38] Ali M. Mousa, Sima M. Hassen, S. Mohmoed. International Lett. Chem., Phys. Astronomy, **34**, 1 (2014). DOI: 10.56431/p-x3182s
- [39] A.N. Chattarki, S.S. Kamble, L.P. Deshmukh. Mater. Lett., **67** (1), 39 (2012). DOI: 10.1016/j.matlet.2011.08.10
- [40] B. Abdallah, R. Hussein, N. Al-Kafri, W. Zetoun. Iranian J. Sci. Technol., Transactions A: Sci., **43**, 1371 (2019). DOI: 10.1007/s40995-019-00698-1
- [41] E.M. Larramendi, O. Calzadilla, A. Gonzalez-Arias, E. Hernandez, J. Ruiz-Garcia. Thin Solid Films, **389**, 301 (2001). DOI: 10.1016/S0040-6090(01)00815-X
- [42] J.N. Humphrey, W.W. Scanlon. Phys. Rev., **105** (2), 469 (1957). DOI: 10.1103/physrev.105.469
- [43] V.F. Markov, L.N. Maskaeva, G.A. Kitaev. Inorganic Mater., **36** (7), 657 (2000).
- [44] Y. Suh, S.-H. Suh. J. Infrared Sensors, Devices, Applications, **9974**, 997405 (2016). DOI: 10.1117/12.2237284
- [45] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145** (1), 51 (1985). DOI: 10.3367/UFNr.0145.198501b.0051
- [46] С.П. Зимин, Р.Ф. Зайкина. ФТП, **29** (4), 729 (1995).
- [47] В.Ф. Марков, А.В. Шнайдер, М.П. Миронов, В.Ф. Дьяков, Л.Н. Маскаева. Перспективные материалы, **3**, 28 (2008).
- [48] L.N. Maskaeva, A.V. Beltseva, E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, O.S. Eltsov, I.V. Baklanova, P.N. Mushnikov, K.S. Makaruk, V.F. Markov. Thin Solid Films, **817**, 140654 (2025). DOI: 10.1016/j.tsf.2025.140654
- [49] V.F. Markov, L.N. Maskaeva, E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, A.V. Pozdin, A.V. Beltseva, I.O. Selyanin, I.V. Baklanova. J. Phys. Chem., **24** (26), 16085 (2022). DOI: 10.1039/d2cp01815b
- [50] А.В. Поздин. *Автореферат канд. дисс.* (УрФУ, Екатеринбург, 2024)
- [51] Л.Н. Маскаева, А.В. Бельцева, О.С. Ельцов, И.В. Бакланова, И.А. Михайлов, В.Ф. Марков. Опт. и спектр., **131** (10), 1380 (2023). DOI: 10.61011/OS.2023.10.56890.4557-23
- [52] В.С. Вавилов. *Действие излучений на полупроводники* (ГИФМЛ, М., 1963)
- [53] В.С. Попов, В.П. Пономаренко, Д.В. Демкин, И.А. Шуклов, А.В. Гадомская, С.Б. Бричкин, Н.А. Лаврентьев, В.Ю. Гак, А.Е. Мирофянченко, Е.В. Мирофянченко. Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки, **511** (1), 78 (2023). DOI: 10.31857/S2686740023040120
- [54] S. Espevik, W. Chen-ho, R.H. Bube. J. Appl. Phys., **42** (9), 3513 (1971). DOI: 10.1063/1.1660763
- [55] Н.К. Морозова, Б.Н. Мирошников. ФТП, **52** (3), 295 (2018). DOI: 10.21883/FTP.2018.03.45611.8493 [N.K. Morozova, B.N. Miroshnikov. Semiconductors, **52** (3), 278 (2018). DOI: 10.1134/S106378261803017X]
- [56] И.Б. Варлашов, П.В. Митасов, И.Н. Мирошникова, Б.Н. Мирошников, Х.С.Х. Мохамед. Вестник МЭИ, **2**, 103 (2015).
- [57] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber. *Handbook of Auger electron spectroscopy*. Second ed. (Physical Electronics Division PerkinElmer Corporation, Eden Prairie, Minn 1976)