

Влияние комбинированной добавки KMnO_4 и NH_4I на фоточувствительные свойства пленок PbS

© Л.Н. Маскаева^{1,2}, А.В. Бельцева¹, О.С. Ельцов¹, И.В. Бакланова³, И.А. Михайлов⁴, В.Ф. Марков^{1,2}

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

² Уральский институт ГПС МЧС России, 620062 Екатеринбург, Россия

³ Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620102 Екатеринбург, Россия

⁴ 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 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 (PbO , PbCO_3 , PbSO_4) и цианамид PbCN_2 . Выявлен синергетический эффект повышения фотоответа пленок PbS , синтезированных в присутствии комбинации добавок KMnO_4 и NH_4I , который обусловлен образованием на поверхности кристаллитов оптически активной фазы пентаоксида дийода I_2O_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 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 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 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 PbO , PbSO_4 , $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$, 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 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 \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 \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 туннельный 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 PbSO₄. 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(CH₃COO)₂·H₂O и цианамид свинца PbCN₂, 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, PbSO₄, PbO·PbSO₄, PbSO₃ [21,30], PbCO₃ [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 PbI₂, с участием которой происходит инверсия типа проводимости (*n* → *p*) с оптимизацией концентрации носителей заряда в полупроводниковом слое [44].

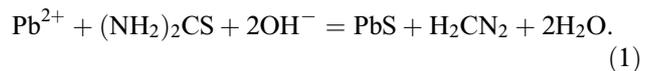
Таким образом, в настоящее время существуют противоречивые представления о характере соединений в составе химически осажденных тонких пленок сульфида свинца, играющих важную роль в обеспечении их fotocувствительных свойств. Анализ литературы выявил неоднозначность имеющихся результатов о легирующем действии 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 KMnO₄.

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 NH₄I и KMnO₄, 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(CH₃COO)₂, цитрат натрия Na₃C₆H₅O₇, гидроксид аммония NH₄OH и тиомочевину (NH₂)₂CS [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 NH₄I, в результате получали слои PbS(NH₄I). В третьем варианте реакционная смесь содержала от 0.01 до 10 mmol/l окислителя в виде перманганата калия KMnO₄, а пленки, осажденные в его присутствии, обозначали PbS(KMnO₄). Слои, осажденные при добавлении комбинации KMnO₄ (0.01–5.0 mmol/l) и NH₄I (0.15 mol/l), были обозначены как PbS(KMnO₄, NH₄I). Осаждение пленок проводили при 353 K в течение 90 min на предварительно обезжиренные подложки из предметного стекла (72.2% SiO₂, 14.3% Na₂O, 1.2% K₂O, 6.4% CaO, 4.3% MgO, 1.2% Al₂O₃, 0.03% FeO, 0.3% SO₃) 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⁻¹ с использованием конфокального рамановского микроскопа Renishaw InVia Reflex (λ_{лазер} = 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⁻¹ с разрешением 4 cm⁻¹. Оже-спектры изучаемых пленок были получены на оже-электронном спектрометре Jamp-9510F компании JEOL

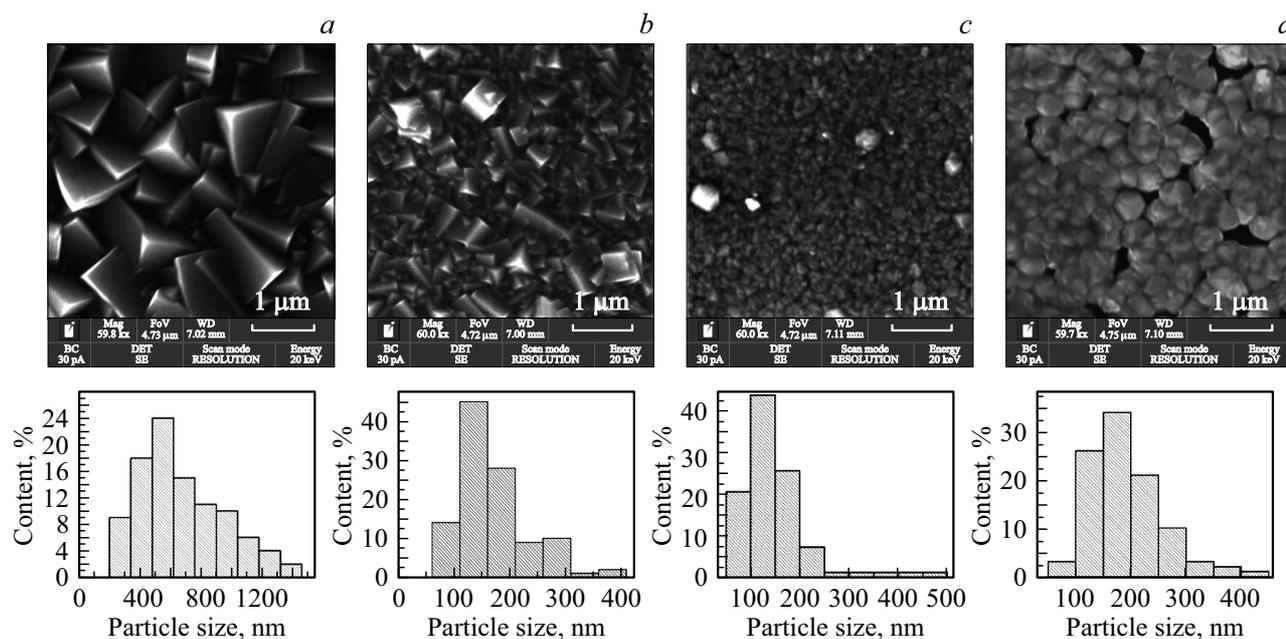


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения пленок $\text{PbS}(0)$ (a), $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$ (b), $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$ (c), $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$ (d), осажденных из растворов, содержащих $0.15 \text{ mol/l NH}_4\text{I}$ и $1.0 \text{ mmol/l KMnO}_4$,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

под углом наклона образца относительно электронного пучка 30° при ускоряющем напряжении 10 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 eV . Скорость травления исследуемых образцов составила 63 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 K при облученности чувствительного элемента 10^{-4} W/cm^2 , частоте модуляции излучения 800 Hz и напряжении смещения 50 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 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 KMnO_4 и NH_4I 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 cm^{-1}) полос поглощения поверхностных соединений в пленках PbS(0), PbS(NH₄I), PbS(KMnO₄), PbS(KMnO₄, NH₄I)

PbS(0)	PbS(NH ₄ I)	PbS(KMnO ₄)	PbS(KMnO ₄ , NH ₄ I)	Соединение, колебания связи	Литературные данные
759	732	758	744	PbO	718.4 [55]
	833		856	I ₂ O ₅	835–809 [61]
942		947		PbSO ₄	966 [57]
	1297		1259	Валентные колебания связи C=S	1060–1400 [59]
			1455	PbCO ₃	1435 [58]
1538	1527	1571		CH ₃ COO ⁻	1578 [60]
		1747	1746	PbCO ₃	1741 [58]
1946	1945	1938	1941	PbCN ₂	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 cm^{-1} , а антисимметричные валентные колебания в структуре CO_3^{2-} — при 1430 cm^{-1} . В [60] также показано, что полосы в этой области наблюдаются, в частности, в спектрах CO_2 , адсорбированного на целом ряде оксидов металлов.

NH₄I) 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(KMnO₄), 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(NH₄I) 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(KMnO₄, NH₄I) 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(KMnO₄) кислорода не изменило типа проводимости. В легированных слоях PbS(NH₄I) и PbS(KMnO₄, NH₄I) по измерению знака термоэдс зарегистрирован устойчивый дырочный полупроводниковый характер проводимости.

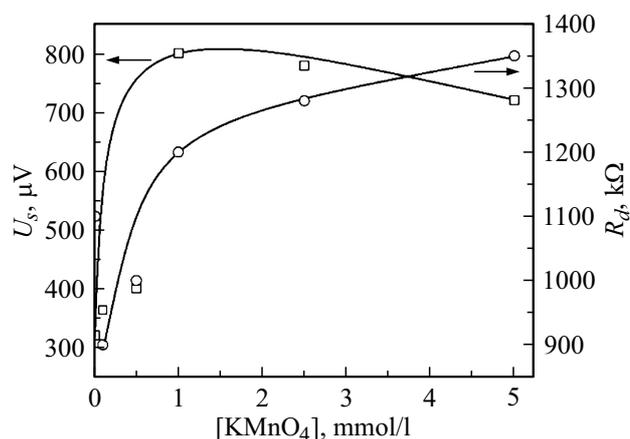


Рис. 2. Зависимость вольтовой чувствительности U_s и темнового сопротивления R_d элементов $5 \times 5\text{ mm}$ на основе пленок PbS(KMnO₄, NH₄I) от концентрации KMnO₄ в реакционной ванне при содержании 0.15 mol/l NH₄I.

Влияние комбинации легирующих добавок при одновременном введении в реакционную ванну KMnO₄ и NH₄I на функциональные свойства тонкопленочных слоев PbS(KMnO₄, NH₄I), в частности на их вольтовую

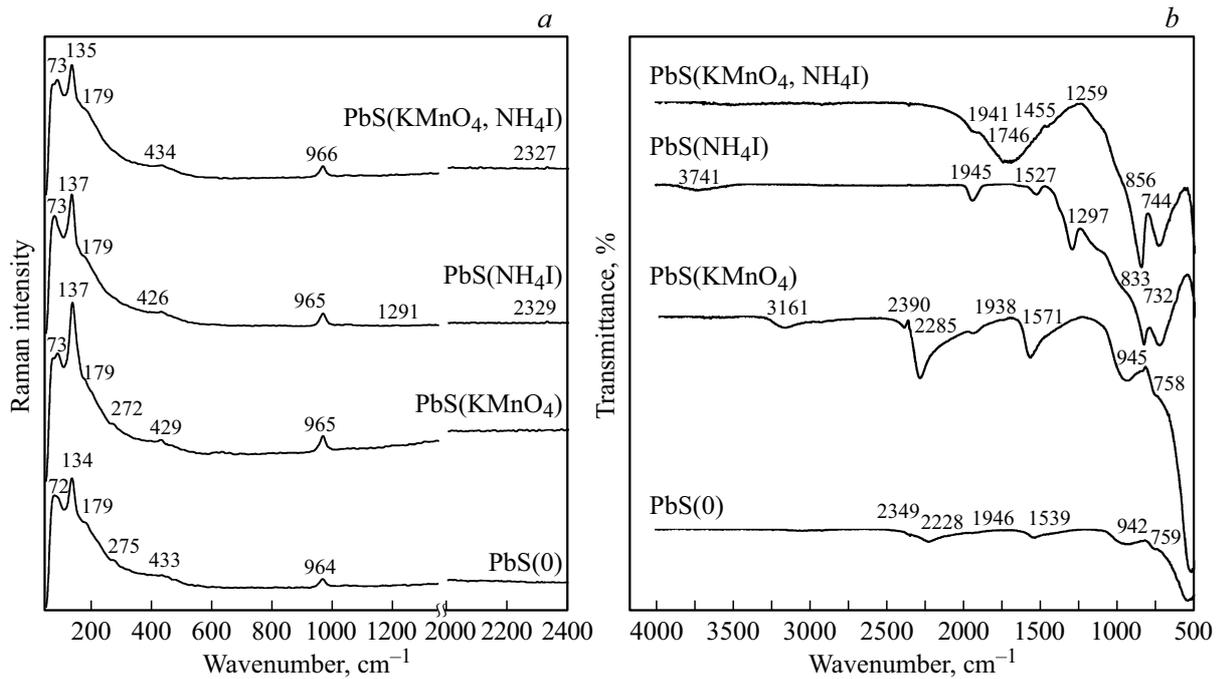


Рис. 3. Спектры КР (a) и ИК спектры пропускания (b) пленок $\text{PbS}(0)$, $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$, $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$, $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$.

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 KMnO_4 , имеет значение вольтовой чувствительности при заданных условиях на уровне $320 \mu\text{V}$. Дополнительное введение в раствор 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 KMnO_4 , равной 1.0 mmol/l . Дальнейшее увеличение содержания KMnO_4 сопровождается постепенным снижением U_S до $\sim 700 \mu\text{V}$ при 5.0 mmol/l , а при 10 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 KMnO_4 и NH_4I 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 mmol/l) с повышением концентрации перманганата калия в реакционной ванне.

Латтамэнди et. al [32] дали заслуживающее внимания объяснение аналогичной экстремальной зависимости фоточувствительности PbS от концентрации бромида калия KBr в реакционной ванне, определяемое поверх-

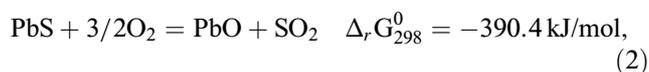
ностными, а не объемными характеристиками пленки, в частности беспорядком инверсионных каналов, присутствующих на границах зерен. Причем примесь брома в составе поликристаллической пленки PbS не была обнаружена, наблюдалось лишь изменение морфологии поверхности слоя.

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 (TO) [50,51]. Наблюдаемая слабая линия рамановского рассеяния в структуре PbS в интервале частот $179\text{--}181 \text{ cm}^{-1}$ относится к продольной оптической моде (LO), а линия при $426\text{--}434 \text{ cm}^{-1}$ происходит из первого обертона основных продольных оптических (LO) фононных мод PbS (2LO) [52]. По данным [53] мода вблизи $272\text{--}275 \text{ cm}^{-1}$, принадлежащая PbO , зарегистрирована только в спек-

трах КР пленок PbS(0) и PbS(KMnO₄). За валентные симметричные колебания ν_1 SO₄²⁻ (PbSO₄) отвечает мода 964–966 см⁻¹ [54], наблюдаемая в спектрах КР всех синтезированных пленочных образцов.

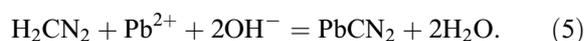
Образование примесных фаз (PbO, PbSO₄), идентифицированных рамановской спектроскопией, можно объяснить окислением сульфида свинца:



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⁻¹ и слабого пика в низкочастотной области 272–275 см⁻¹. Таким образом, спектрами КР удалось идентифицировать присутствие в пленках только двух примесных фаз — PbO и PbSO₄, 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(NH₄I), PbS(KMnO₄), PbS(KMnO₄, NH₄I), 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⁻¹, отвечающие в соответствии с литературными сведениями (718.4 см⁻¹ [55] и 1950 см⁻¹ [56]) оксиду PbO и цианамиду PbCN₂. Образование цианамид свинца PbCN₂ является следствием гидролитического разложения тиомочевин в аммиачно-цитратной реакционной смеси с рН 12.2, происходящее в соответствии с реакциями



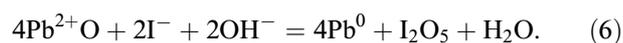
О наличии в пленках сульфата свинца PbSO₄, как и на спектрах КР, можно судить по полосам поглощения 943 см⁻¹ (PbS(0)) и 947 см⁻¹ (PbS(KMnO₄)), характеризующим валентные колебания SO₄²⁻-иона с небольшим смещением в низкочастотную область по сравнению с частотой 966 см⁻¹, приведенной в [57].

ИК спектры пленок PbS(KMnO₄), PbS(KMnO₄, NH₄I) содержат полосы поглощения 1747, 1455 и 1746 см⁻¹, которые предположительно можно отнести к карбонату свинца, образующемуся в результате поглощения CO₂ из воздуха щелочной реакционной смеси. Зарегистрированные частоты близки по своим

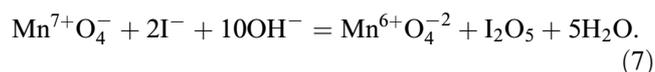
значениям к 1741 и 1435 см⁻¹, приведенным в [58] для карбоната. Однако, вероятно, более обоснованно идентифицировать полученные результаты с полосами поглощения в спектрах продуктов адсорбции диоксида углерода и карбонат-ионов на оксидных поверхностях. Так, в [59] частота колебания С–О мостиковых карбонатных групп в спектре одной их оксидных систем наблюдается при 1750 см⁻¹, а антисимметричные валентные колебания С=О — при 1450 см⁻¹ в структуре CO₃²⁻. В [60] также показано, что полосы в этой области наблюдаются, в частности, в спектрах CO₂, адсорбированного на целом ряде оксидов металлов.

Валентные колебания С≡N на частотах 2228, 2285 см⁻¹ и 2349, 2390 см⁻¹, идентифицированные в ИК спектрах PbS(0) и PbS(KMnO₄), близки к значениям 2260–2240 и 2300–2250 см⁻¹ [61]. В поверхностном слое PbS(KMnO₄) зарегистрированы валентные колебания группы N–H на частоте 3161 см⁻¹ [60] и слабая по интенсивности полоса поглощения при 3741 см⁻¹, ответственная за свободную гидроксильную группу OH [61]. Полосы поглощения в области 1527–1571 см⁻¹ характеризуют колебания группы ацетат-ионов CH₃COO⁻ [62] на поверхности пленочных образцов PbS(0), PbS(NH₄I), PbS(KMnO₄).

Рассмотрим особенности ИК спектров фоточувствительных пленочных образцов PbS(NH₄I) и PbS(KMnO₄, NH₄I). На спектре пленки PbS(NH₄I) в диапазоне частот 835–809 см⁻¹ [63] обнаружена полоса поглощения на частоте колебаний 833 см⁻¹, характерная для пентаоксид диоксида I₂O₅. Образование этой светочувствительной фазы обязано появлению примесной фазы PbO, которая в щелочной среде выступает в качестве окислителя йодид-ионов I⁻ в реакции



Исследования показали, что дополнительное введение в реактор помимо йодида аммония еще и окислителя в виде KMnO₄ сопровождается сдвигом полосы поглощения в высокочастотную область с 833 до 856 см⁻¹ и повышением ее интенсивности. Это можно интерпретировать как повышение содержания I₂O₅ на поверхности пленки PbS(KMnO₄, NH₄I) за счет дополнительного окисления йодид-ионов I⁻ перманганат-ионами MnO₄⁻ по реакции



Еще одной особенностью ИК спектров пленок PbS(NH₄I) и PbS(KMnO₄, NH₄I) является присутствие валентных колебаний связи С=S [61]: более интенсивный узкий пик на частоте 1297 см⁻¹ и слабый на частоте 1259 см⁻¹.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что при введении в реакционную смесь комбинированной добавки окислителя KMnO₄ и NH₄I возникает синергетический эффект их действия, связанный с более интенсивным образованием оптически

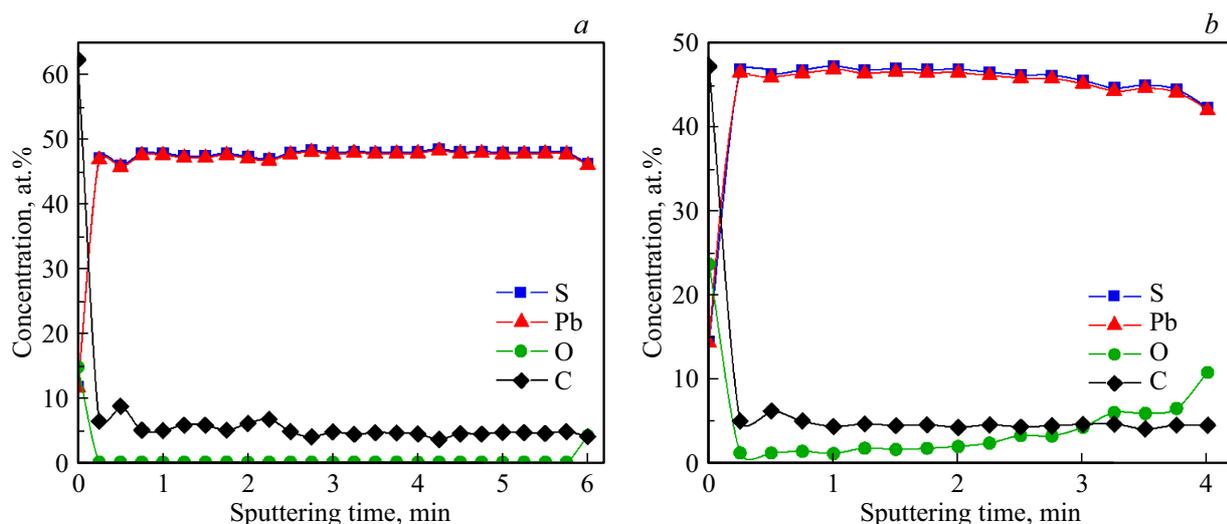


Рис. 4. Концентрационные профили распределения элементов по толщине пленок $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$ и $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$, осажденных на стеклянные подложки из реакционных смесей, содержащих (а) 1.0 mmol/l KMnO_4 , (b) комбинацию 1.0 mmol/l KMnO_4 и 0.15 mol/l NH_4I .

активной фазы I_2O_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 NH_4I .

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 NH_4I 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 PbSO_4 в результате окисления сульфида этого металла [1], а также карбоната свинца 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 KMnO_4 и NH_4I , 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 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 PbCN_2 еще и примесной фазы 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 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 PbCN_2 , а в пленке $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$ предположить образование карбоната свинца 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 cm^{-1} . Мода вблизи 272–275 cm^{-1} , принадлежащая PbO , зарегистрирована только в спектрах пленок $\text{PbS}(0)$ и $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$, валентные симметричные колебания сульфат-иона SO_4^{2-} (PbSO_4), отвечающие моде 964–966 cm^{-1} , наблюдаются во всех исследованных пленочных образцах.

ИК спектры всех образцов свидетельствуют о наличии в них примесных фаз оксида свинца PbO (732–759 cm^{-1}) и его цианамид PbCN_2 (1938–1946 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 cm^{-1} установлено образование фазы пентаоксид дийода I_2O_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 KMnO_4 и 0.15 mol/l NH_4I 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 I_2O_5 .

Полученные результаты позволяют высказать предположение о том, что определяющую роль в очувствлении синтезированных в работе пленок сульфида свинца играет преимущественно присутствие фазы I_2O_5 , а не примесных соединений PbCN_2 , PbCO_3 , PbO , 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 госзадачей 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. Abood, 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⁻¹)* (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