

УДК 546.22/.24

## СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК PbS, ЛЕГИРОВАННЫХ ЙОДОМ

© 2023 г. Л. Н. Маскаева<sup>1, 2, \*</sup>, В. Ф. Марков<sup>1, 2</sup>, В. И. Воронин<sup>3</sup>,  
А. В. Поздин<sup>1</sup>, Е. С. Борисова<sup>1</sup>, И. А. Анохина<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>2</sup>Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 28, Екатеринбург, 620062 Россия

<sup>3</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО Российской академии наук,  
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>4</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук,  
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: [larisamaskaeva@yandex.ru](mailto:larisamaskaeva@yandex.ru)

Поступила в редакцию 20.08.2022 г.

После доработки 23.10.2022 г.

Принята к публикации 23.10.2022 г.

Установлено ингибирующее действие йодида аммония  $\text{NH}_4\text{I}$  на кинетику роста пленки сульфида свинца при варьировании его исходной концентрации в растворе в пределах 0.05–0.40 М. Введение ингибитора способствует уменьшению размеров зерен, увеличению до ~13% частиц нанодиапозона и до 3.7 ат. % йода в составе пленок PbS в зависимости от условий синтеза. По результатам рентгеновских исследований установлено, что синтезированные слои сохраняют кубическую структуру  $B1$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). При повышении концентрации ингибирующей добавки в растворе наблюдается увеличение параметра кристаллической решетки сульфида свинца от 0.59315(1) до 0.59442(3), что связано с замещением серы йодом в кристаллической решетке PbS. Максимум спектральной чувствительности и “правая” граница фотоответа пленок PbS сдвигаются в коротковолновую область — с 2.5 до 2.2 мкм и с 3.0 до 2.8 мкм соответственно, что может быть следствием образования широкозонной фазы  $\text{PbI}_2$ . Низкотемпературными исследованиями пленок, осажденных в присутствии 0.15 и 0.25 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$ , определены значения термической ширины запрещенной зоны, составившие 0.46 и 0.51 эВ при энергии активации примесных акцепторных уровней соответственно 0.135 эВ и 0.153 эВ. Легированные йодом пленки PbS имеют относительно высокую вольт-ваттную чувствительность к ИК-излучению за счет инверсии зон проводимости ( $n \rightarrow p$ ) при аномально малых значениях постоянной времени.

**Ключевые слова:** сульфид свинца, тонкие пленки, химическое осаждение, легирование, йодид аммония, спектральная характеристика, термическая ширина запрещенной зоны, вольт-ваттная чувствительность

DOI: 10.31857/S0002337X23040061, EDN: VTOPPB

### ВВЕДЕНИЕ

Сульфид свинца PbS — узкозонный полупроводник (0.41 эВ при 300 К), регистрирующий излучение в инфракрасном диапазоне (0.4–3.0 мкм), до сих пор вызывает повышенный интерес, благодаря его успешному технологическому применению. Перспективность использования сульфида свинца обусловлена его уникальными функциональными свойствами (электрофизическими и фотоэлектрическими), которые можно регулировать, изменяя размер и форму зерен. Это обеспечивает сульфиду свинца потенциальные преимущества в

различных приложениях, включая ИК-детекторы [1], сенсоры для определения токсичных соединений в воздухе и тяжелых металлов в водной среде [2, 3], преобразователи солнечной энергии [2, 4–9] и светоизлучающие диоды [10]. Исследовательские работы по синтезу тонкопленочного сульфида свинца интенсивно развиваются не только из-за указанных приложений, но и ввиду возможности применения в качестве фотоактивного слоя в перовскитных фотоэлектрических элементах на основе  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [11, 12], устройствах на основе  $p$ – $n$ -переходов, таких как светодиоды [13], компоненты памяти [14] и фотодетекторы [15, 16].

Из известных физических и химических методов получения пленок сульфида свинца по своей простоте, эффективности и возможности дозированного легирования в процессе роста выделяется технология химического осаждения, не требующая высоких температур и давлений.

Обзор литературы показал, что важную роль в приобретении фотопроводящих свойств химически осажденными слоями сульфида свинца с управляемыми характеристиками играют примеси, которые могут входить в решетку сульфида свинца и играть роль доноров или акцепторов. Например, при окислении PbS адсорбированный на микродефектах кристаллитов кислород поглощается зернами слоев за счет химического связывания с образованием кислородсодержащих соединений ( $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , PbO,  $\text{PbSO}_4$ ,  $n\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_3$ ) [17, 18], выступающих в полупроводнике как акцепторная примесь.

Введение кислородсодержащих примесей в пленку PbS может быть реализовано добавкой в реакционный раствор окислителей [19, 20], например, сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  [21], пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  [22, 23], пиросульфита натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  [24], смеси пероксодисульфата калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  [25, 26].

Сульфид свинца в соответствии с фазовой диаграммой Pb–S обладает нестехиометрией из-за незначительного избытка атомов свинца по отношению к сере [27] и в связи с этим является полупроводником *n*-типа. С точки зрения представлений о механизме фотопроводимости в поликристаллических пленках PbS обязательными условиями высокой фоточувствительности являются инверсия типа проводимости от электронной к дырочной, а также высокая степень компенсации примесных уровней в объеме кристаллитов [24, 28].

В подавляющем большинстве публикаций, посвященных синтезу пленочного сульфида свинца методом химического осаждения, вопрос о применении легирующих галогенидсодержащих примесей не обсуждается. В качестве исключения можно указать работу, в которой рассмотрено легирование пленок сульфида свинца бромидом калия KBr и установлено изменение проводимости с *n*-типа на *p*-тип [29]. В результате авторами была получена экстремальная зависимость фоточувствительности от концентрации бромида калия. Однако исследователи, несмотря на то что используемая для химического осаждения реакционная смесь содержит значительно превышающую концентрацию окислителя в виде сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (0.08 моль/л) по сравнению с концентрацией бромида калия KBr  $(1.4\text{--}8.4) \times 10^{-4}$  моль/л, акцентируют внимание на отсутствии брома в пленках PbS, не упоминая об образовании кислородсодержащих соединений. Хотя именно последние, по мнению [21], обязательно образуются в слое в

присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , обеспечивая изменение типа проводимости пленок PbS. Возникает вопрос, какое именно соединение, KBr или  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , явилось причиной инверсии зон проводимости в тонкопленочном сульфиде свинца. Неоднозначность установленного в [29] эффекта, а также влияния галогенидсодержащих соединений на морфологию, кристаллические характеристики слоев PbS и величину фоточувствительности тонкопленочных слоев сульфида свинца требует дальнейшего изучения.

Настоящая работа посвящена изучению связи между фотоэлектрическими свойствами, морфологией, составом и кристаллической структурой химически осажденных пленок PbS в присутствии легирующей добавки йодида аммония.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки PbS получали на предварительно обезжиренных подложках из ситалла марки СТ-50-1 и фотостекла химическим осаждением из реакционной смеси, в состав которой входили ацетат свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , цитрат натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , водный раствор аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$ , тиомочевина  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$  и варьируемое количество йодида аммония  $\text{NH}_4\text{I}$  от 0.05 до 0.40 моль/л, по методике, подробно описанной в [30]. Химическое осаждение проводили в течение 90 мин в термостате марки ТС-ТБ-10 при 353 К с точностью поддержания температуры синтеза  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

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 Xplore EDS – AZtecOne. Точность определения элементного состава пленок составляла около 10%. Размер частиц определяли с помощью программного продукта Measurget с дальнейшей обработкой данных в пакете прикладных программ Origin.

Рентгеновские исследования осажденных пленок проводили в интервале углов  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $80^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$  и временем сканирования 10 с в точке на дифрактометре Bruker-8 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Уточнение структурных параметров пленок проводилось методом полнопрофильного анализа Ритвельда [31, 32] с использованием программы Fullprof [33]. Для разделения вкладов размера зерен и деформации в изучаемых пленках в ширину дифракционных отражений использовали уравнение Уильямсона–Холла [34]

$$\beta \cos \theta = 0.9\lambda / D + 4\epsilon \sin \theta, \quad (1)$$

где  $D$  — средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР), принимаемого за средний размер частиц,  $\beta$  — полуширина рефлекса в радианах,  $\lambda$  — длина волны используемого рентгеновского излучения,  $\varepsilon = \Delta d/d$  — деформация,  $d$  — межплоскостное расстояние.

Относительные спектральные характеристики фоточувствительности снимали с использованием двойного монохроматора SPM-2 на частоте модуляции излучения 400 Гц. Одночастотный измерительный канал представлял собой повторение части измерительного канала с источником смещения установки УФИ-1 [35]. В качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа накаливания КГМ-12-100, режим работы которой был стабилизирован по току с точностью  $\pm 0.2\%$ . Запись спектров осуществлялась в автоматическом режиме в диапазоне длин волн 0.4–3.0 мкм с шагом 0.05 мкм.

Низкотемпературные исследования пленок проводили в вакууме с остаточным давлением 0.1 Па в интервале 213–333 К с использованием термоэлектрического охладителя, работающего на эффекте Пельтье.

Фоточувствительные свойства пленок изучались с использованием изготовленных на их основе чувствительных элементов ( $5 \times 5 \text{ мм}^2$ ) с электрохимически нанесенными никелевыми омическими контактами. Измерение вольт-ваттной чувствительности синтезированных пленок проводили на специализированном стенде К.54.410 с источником ИК-излучения в виде АЧТ (абсолютно черного тела) с температурой 573 К при облученности чувствительного элемента  $1 \times 10^{-4} \text{ Вт/см}^2$ , частоте модуляции излучения 800 Гц и напряжении смещения 50 В. Фотоотклик регистрировали в виде падения напряжения на согласованном нагрузочном сопротивлении.

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

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

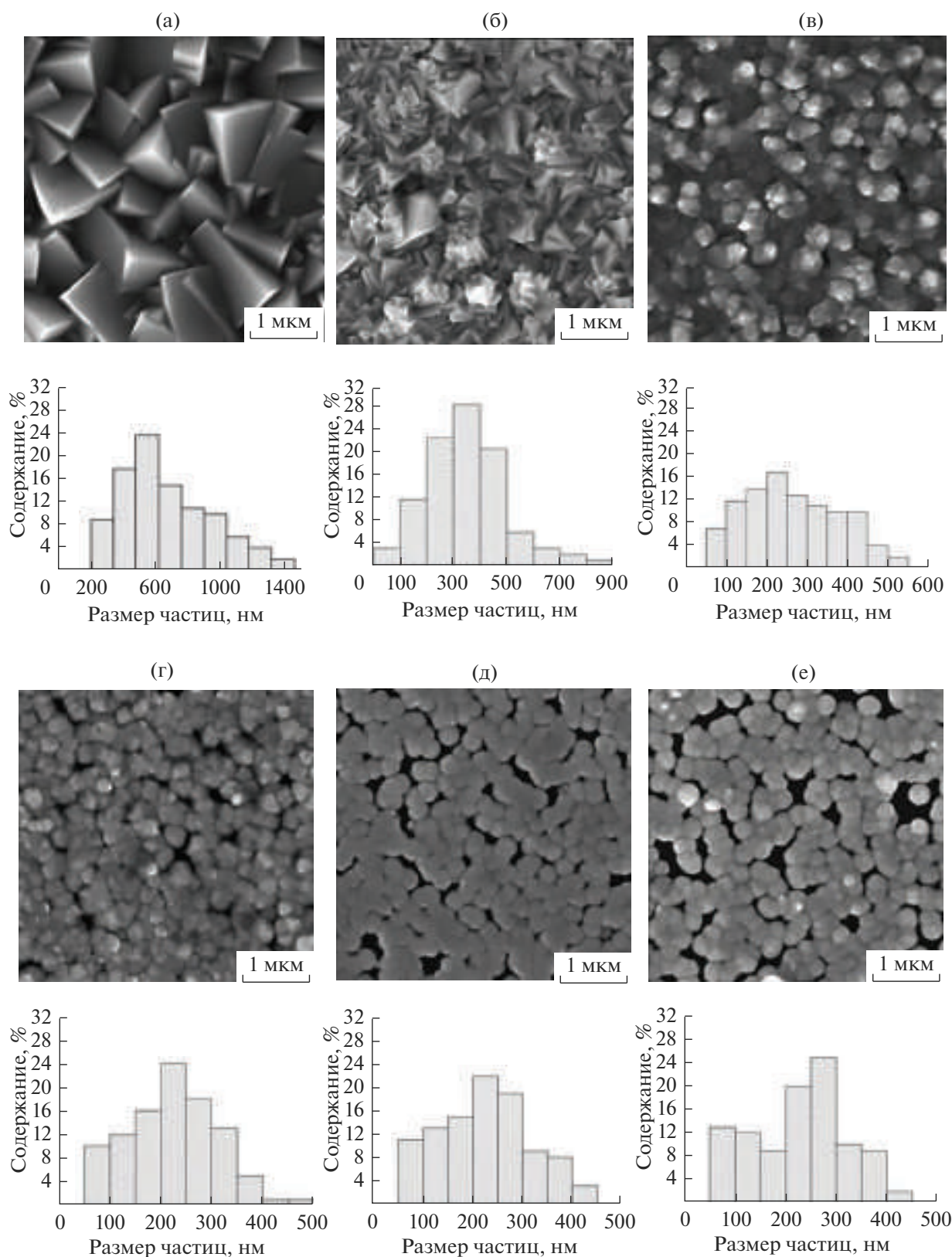
**Морфология и элементный состав.** Объектом исследования служили пленки сульфида свинца, полученные химическим осаждением из аммиачно-цитратной реакционной ванны при варьировании концентрации йодида аммония от 0 до 0.4 моль/л. С повышением концентрации легирующей добавки наблюдалось уменьшение толщины образующегося слоя PbS с ~500 до 130 нм, наглядно демонстрирующее ингибирующее действие  $\text{NH}_4\text{I}$ . Это обусловлено уменьшением концентрации свободных ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в связи с образованием в водном растворе комплексных и малорастворимых соединений свинца ( $\text{PbI}^+$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbI}_3^-$ ,  $\text{PbI}_4^{2-}$ ,  $\text{PbOH}^+$ ,

$\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) [36]. Одновременно существует вероятность уменьшения концентрации сульфид-ионов  $\text{S}^{2-}$ , вызванная замедлением скорости гидролитического разложения тиомочевина при понижении pH реакционной смеси из-за введения  $\text{NH}_4\text{I}$ .

По результатам электронно-микроскопических исследований выяснилось значительное влияние вводимой йодсодержащей добавки на морфологию и гранулометрический состав осаждаемых пленок. На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения слоев PbS, осажденных в течение 90 мин из реакционной ванны в отсутствие добавки  $\text{NH}_4\text{I}$  (а) и при ее содержании в растворе 0.05 (б), 0.10 (в), 0.15 (г), 0.2 (д), 0.25 моль/л (е), а также гистограммы распределения частиц по размерам. Хорошо видно, что полученные слои имеют различную микроструктуру, а характер распределения в них зерен по размерам является мономодальным. Пленка индивидуального сульфида свинца (рис. 1а) характеризуется плотноупакованной структурой и состоит из хорошо ограниченных кристаллитов со средним размером 400–800 нм (~60%), имеющих преимущественную ориентацию (111). Присутствие 0.05 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакторе не изменяет форму зерен, но приводит к уменьшению их размеров до 200–500 нм (~74% от общего числа) и появлению ~3% частиц нанодиапазона (рис. 1б). Повышение концентрации допанта до 0.10 моль/л сопровождается увеличением числа зерен с меньшим размером (150–350 нм) до 80% и ростом доли наночастиц до 7% (рис. 1в). Дальнейшее увеличение концентрации йодида аммония до 0.15 (г), 0.20 (д) и 0.25 моль/л (е) способствует формированию более однородных тонкопленочных слоев, состоящих на 80, 70 и 55% из зерен средних размеров 150–300 нм и до 10, 11 и 13% наночастиц соответственно.

Таким образом, в результате введения в реакционную смесь  $\text{NH}_4\text{I}$  происходит изменение формы зерен и уменьшение их размеров с увеличением доли наночастиц и формированием довольно однородной микроструктуры слоя.

Проведенный энергодисперсионный элементный анализ показал, что в тонкопленочных слоях, легированных йодом  $\text{PbS(I)}$ , содержится 48.5–51.7 ат. % свинца и 47.4–47.9 ат. % серы, т.е. присутствует незначительный избыток металла по сравнению с халькогеном, аналогично нелегированной пленке PbS, включающей 52.5 ат. % свинца и 47.5 ат. % серы (табл. 1). При повышении концентрации йодида аммония в растворе с 0.05 до 0.25 моль/л в пленках сульфида свинца наблюдается девятикратное увеличение содержания йода — от 0.4 до 3.7 ат. %. При этом обращает на себя внимание изменение электронного типа проводимости на дырочный начиная с 0.01 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$  в растворе.



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии пленок PbS в отсутствие добавки  $\text{NH}_4\text{I}$  (а) и при ее содержании в растворе 0.05 (б), 0.10 (в), 0.15 (г), 0.2 (д), 0.25 моль/л (е), а также гистограммы распределения в них частиц по размерам.

**Таблица 1.** Результаты элементного анализа и определения типа проводимости пленок PbS(I), осажденных при 353 К из аммиачно-цитратной реакционной смеси в течение 90 мин, в зависимости от концентрации NH<sub>4</sub>I

| Пленка                         | Содержание элемента, ат. % |         |           | Тип проводимости |
|--------------------------------|----------------------------|---------|-----------|------------------|
|                                | Pb ± 0.5                   | S ± 0.5 | I ± 0.3   |                  |
| PbS                            | 52.5                       | 47.5    | —         | <i>n</i>         |
| PbS (0.05 М NH <sub>4</sub> I) | 51.7                       | 48.0    | 0.4 ± 0.1 | <i>n</i>         |
| PbS (0.10 М NH <sub>4</sub> I) | 51.1                       | 47.7    | 1.2 ± 0.2 | <i>p</i>         |
| PbS (0.15 М NH <sub>4</sub> I) | 49.9                       | 47.4    | 2.7 ± 0.3 | <i>p</i>         |
| PbS (0.20 М NH <sub>4</sub> I) | 49.1                       | 47.9    | 3.0 ± 0.3 | <i>p</i>         |
| PbS (0.25 М NH <sub>4</sub> I) | 48.9                       | 47.7    | 3.4 ± 0.3 | <i>p</i>         |
| PbS (0.30 М NH <sub>4</sub> I) | 48.5                       | 47.8    | 3.7 ± 0.4 | <i>n/p</i>       |

**Таблица 2.** Параметр решетки  $a_{B1}$ , толщина пленок  $h$ , количество зерен с преимущественной ориентацией (200)<sub>B1</sub>, параллельной плоскости подложки ( $T_{(200)}$ ), среднее количество микродеформаций  $\langle \Delta d/d \rangle$  и размер ОКР  $D$  в пленках PbS(I), осажденных на подложки из фотостекла

| [NH <sub>4</sub> I], моль/л                 | 0.05       | 0.10       | 0.15       | 0.20       | 0.25       | 0.30       |
|---------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $h$ , нм                                    | 430        | 330        | 210        | 170        | 160        | 120        |
| $a_{B1}$ , нм                               | 0.59315(1) | 0.59370(1) | 0.59410(1) | 0.59428(2) | 0.59432(2) | 0.59442(3) |
| $T_{(200)}$ , %                             | 13.7       | 22.8       | 18.0       | 15.9       | 13.3       | 15.8       |
| $\langle \Delta d/d \rangle \times 10^{-4}$ | 13.6       | 15.7       | 17.3       | 18.9       | 21.2       | 20.2       |
| $D$ , нм                                    | 249        | 145        | 114        | 90         | 97         | 65         |

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что по мере повышения концентрации допанта в реакционной смеси происходит увеличение содержания йода при снижении содержания свинца и незначительном колебании концентрации серы в пленках.

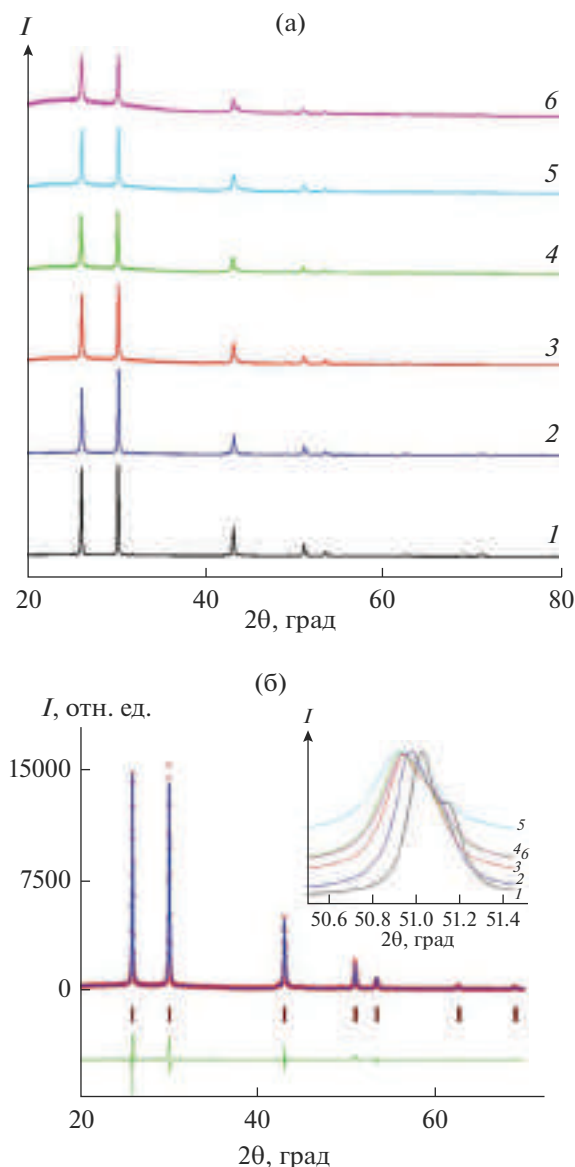
**Кристаллическая структура.** Важнейшими параметрами пленок PbS, определяющими их фоточувствительные свойства при варьировании концентрации йодида аммония в реакционной смеси, наряду с морфологическими особенностями являются их структурные характеристики, т.е. тип кристаллической решетки, размеры зерен, дефектность структуры и внутренние микронапряжения. На рентгенограммах пленок сульфида свинца, легированных йодом PbS(I), приведенных на рис. 2а, присутствует набор дифракционных отражений, характерный для кубической гранецентрированной решетки типа NaCl ( $B1$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Обращает на себя внимание значительное уменьшение интенсивности рефлексов с повышением концентрации NH<sub>4</sub>I в реакционной смеси, обусловленное снижением толщины осаждаемых пленок примерно в 4 раза.

Для оценки изменений на рентгенограммах был выполнен полнопрофильный анализ Ритвельда с использованием пакета программ FullProf, что су-

щественно повысило точность и надежность результатов.

На рис. 2б приведен сравнительный анализ экспериментальной рентгенограммы для пленки PbS(I), осажденной на стекле из реакционной смеси, содержащей 0.05 моль/л NH<sub>4</sub>I, и ее теоретического профиля, рассчитанного по известной модели кристаллической решетки  $B1$  путем варьирования ряда структурных характеристик. Видна хорошая сходимость экспериментальных данных с расчетом, выполненным с учетом всех индивидуальных особенностей структурного состояния пленки PbS(I). Подобный анализ был выполнен для всех рентгенограмм обсуждаемых пленок PbS(I). Его результаты в зависимости от концентрации NH<sub>4</sub>I в реакционной смеси приведены в табл. 2.

Смещение рефлекса (311)<sub>B1</sub> в область меньших углов  $2\theta$  (вставка на рис. 2б) сопровождается увеличением параметра кристаллической решетки  $a_{B1}$  обсуждаемых пленок PbS(I) от 0.59315(1) до 0.59442(3) нм с повышением концентрации йодида аммония в реакционной ванне. Одной из наиболее вероятных причин этого может быть замещение сульфид-ионов S<sup>2-</sup> радиусом 0.184 нм большими по размеру ионами I<sup>-</sup> (0.220 нм) и образованием PbI<sub>2</sub> в кристаллической решетке PbS. Однако рефлексы примесной фазы на рентгенограммах не обнаружены в связи с содержанием



**Рис. 2.** Экспериментальные рентнограммы пленок PbS(I), осажденных в присутствии 0.05 (1), 0.10 (2), 0.15 (3), 0.20 (4), 0.25 (5), 0.30 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$  (6) (а); экспериментальные (кружки) и расчетные (огibaющие линии) рентнограммы пленок PbS, осажденных в присутствии 0.15 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$  (нижняя линия — разность между расчетом и экспериментом, штрихами показаны угловые положения рефлексов фазы B1); на вставке показано смещение отражения от грани  $(311)_{B1}$  в область меньших углов  $2\theta$  (б).

этой фазы ниже погрешности измерений ( $\sim 2\%$ ), что не позволило оценить количество  $\text{PbI}_2$  в структуре сульфида свинца.

Дифракционные отражения, наблюдаемые на рентнограммах всех пленок, были уширены за счет как уменьшения ОКР, так и наличия микродеформаций в объеме зерен. Разделение размерного и деформационного вкладов в уширение от-

ражений для оценки среднего размера зерен и микродеформаций выполнено с использованием традиционного подхода на примере рентнограммы пленки PbS(I), полученной из реакционной ванны с содержанием 0.15 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$  (рис. 3). На вставке показана зависимость физического уширения от угла в виде  $\beta(2\theta) \cos\theta$  от  $\sin\theta$ . Наклон этих зависимостей указывает на наличие микродеформаций в зернах, а отсекаемый отрезок на оси ординат ( $\sin\theta = 0$ ) дает их размер. Наличие микродеформаций обусловлено тем, что ионы йода, замещающие серу или внедряясь в кристаллическую решетку PbS, являются дефектами, что способствует возникновению и росту микронапряжений от  $13.6 \times 10^{-4}$  до  $(20.2\text{--}21.2) \times 10^{-4}$ . Одновременно наблюдается монотонное уменьшение ОКР ( $D$ ) от 249 до 65 нм.

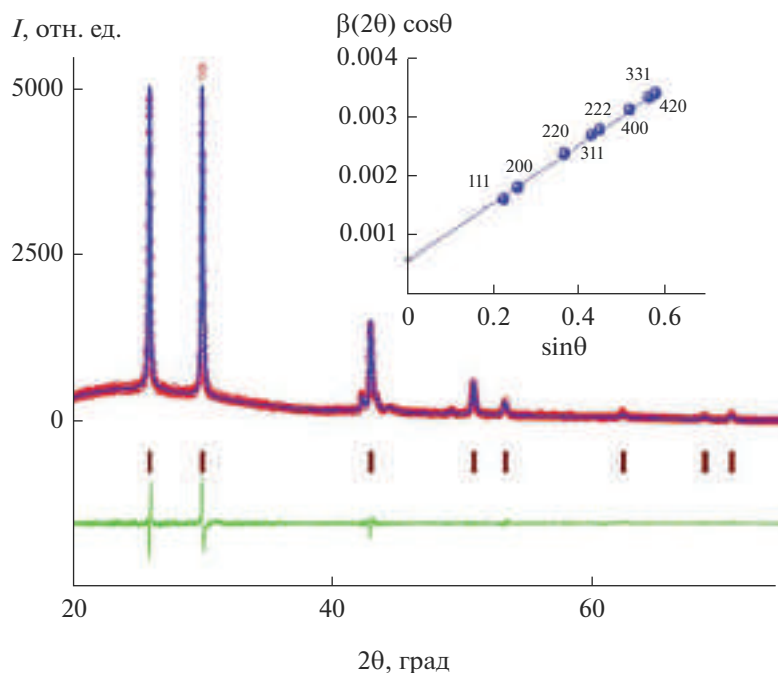
Согласно проведенному анализу, в пленках происходит процесс разбиения объема зерен на ОКР или микродомены с изотропной формой. Их размер, как правило, меньше диаметра зерен, определяемого растровой электронной микроскопией (рис. 1), хотя зависимость от концентрации  $\text{NH}_4\text{I}$  в растворе сохраняется. Отметим, что растровой электронной микроскопией определяется латеральный размер зерен, т.е. в плоскости пленки, а рентгеновской дифракцией — размер на основе объемной формы зерен. Исходя из этого размер ОКР ограничен толщиной пленки, тогда как латеральный размер зерна не ограничен, поэтому форму зерен можно представить в виде сплюснутого вдоль вертикальной оси эллипсоида или шара.

Еще одним параметром, влияющим на интенсивность дифракционных отражений, является частичная ориентация зерен плоскостью  $(200)_{B1}$  относительно подложки (текстурированность). Как видно из табл. 2, коэффициент текстурированности  $T_{(200)}$  увеличивается от 13.7 до 22.8% и затем монотонно понижается до  $\sim 13\text{--}15\%$ .

Таким образом, проведенные исследования показывают существенное изменение морфологии, состава и кристаллической структуры пленок PbS, синтезированных в присутствии различных концентраций йодида аммония.

**Фотоэлектрические свойства.** Основными параметрами фотодетекторов, определяющими их практическое использование, являются диапазон спектральной чувствительности, вольт-ваттная чувствительность, темновое сопротивление и постоянная времени. В работе была проведена оценка этих характеристик для пленок PbS, осажденных при варьировании концентрации  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакционном растворе от 0 до 0.4 моль/л, с использованием изготовленных на их основе чувствительных элементов размером  $5 \times 5 \text{ мм}^2$ .

На рис. 4 приведены относительные спектральные характеристики фоточувствительности

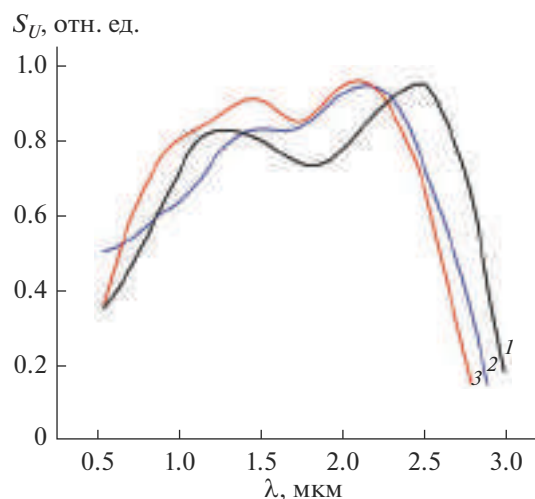


**Рис. 3.** Экспериментальные (кружки) и расчетные (огibaющие линии) рентгенограммы пленки PbS, осажденной из реакционной смеси с концентрацией  $\text{NH}_4\text{I}$  0.15 моль/л (нижняя линия — разность между расчетом и экспериментом, штрихами показаны угловые положения рефлексов фазы B1); на вставке показана зависимость  $\beta(2\theta) \cos\theta$  от  $\sin\theta$ .

пленок, полученных при содержании в растворе 0.15 и 0.25 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$ . По сравнению с нелегированным сульфидом свинца обращает на себя внимание сдвиг в коротковолновую область максимума кривой спектральной чувствительности с 2.5 до 2.3 и 2.2 мкм соответственно и ее “правой” границы с 3.0 до 2.8 мкм с увеличением в растворе концентрации  $\text{NH}_4\text{I}$ . Выявленные изменения спектральной характеристики являются следствием влияния вошедших в состав пленок широкозонных примесных фаз  $\text{PbI}_2$  и  $\text{PbOHl}$ , косвенным подтверждением присутствия которых является установленное содержание в пленках 2.7 и 3.4 ат. % йода, а также относительно слабая растворимость указанных соединений в водных средах.

Приведенные температурные зависимости проводимости для пленок  $\text{PbS(I)}$ , осажденных при концентрациях 0.15 и 0.25 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакционной смеси, в интервале 183–303 К, линейны соответственно до температур 217 и 208 К. Выявленные при этих температурах изломы характеризуют энергию активации образовавшихся примесных уровней. С учетом угловых коэффициентов линейных участков собственной и примесной проводимости по формуле  $\Delta E_g = 2k \tan\phi$  были рассчитаны термическая ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g$  и энергия активации примесных уровней. Здесь  $k$  — постоянная Больцмана ( $8.62 \times 10^{-5}$  эВ/К), а  $\phi$  — угол наклона прямого участка изменения электропроводности пленки.

Найденные величины  $\Delta E_g$  соответственно составили 0.46 и 0.51 эВ, а рассчитанная величина энергии активации примесных уровней акцепторного характера в случае добавки в реакционную смесь 0.15  $\text{NH}_4\text{I}$  моль/л составила  $\sim 0.135$  эВ. При увеличении концентрации иодида аммония до 0.25 моль/л величина энергии активации примеси составила  $\sim 0.153$  эВ. Отличие найденных на-



**Рис. 4.** Спектральные характеристики фоточувствительности пленок PbS, осажденных при введении в реакционную смесь 0.00 (1), 0.15 (2), 0.25 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$  (3).

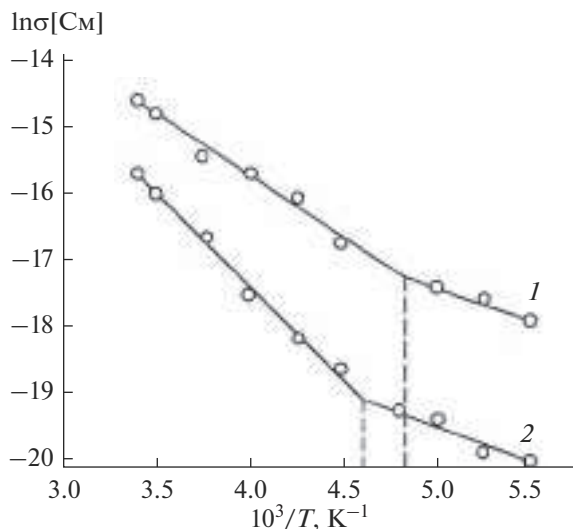


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости пленок PbS(I), осажденных из реакционной смеси, содержащей 0.15 (1), 0.25 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$  (2) (пленки осаждались при 353 К в течение 90 мин).

ми значений ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  от справочных (0.41–0.42 эВ [37, 38]) связано, как уже упоминалось выше, с присутствием в пленках образовавшихся в процессе синтеза примесных йодид- и, возможно, кислородсодержащих фаз, имеющих широкозонную природу. Так, для  $\text{PbI}_2$  ширина запрещенной зоны  $E_{g(290\text{ К})}$  составляет 2.4 эВ [39], для  $\text{PbO}$ , являющегося полупроводником с шириной не прямой запрещенной зоны  $E$ , для тетрагональной модификации – 1.9–2.0 эВ, а для орторомбической модификации – 2.4–2.7 эВ [40, 41]. Присутствие кислорода в поверхностном слое было установлено нами ранее [42] оптической спектроскопией при послойном травлении химически осажденных пленок  $\text{CdS}$ – $\text{PbS}$ , а наличие  $\text{PbI}_2$  доказано рентгенографическими исследованиями в пленке-аналоге  $\text{PbSe}$ , где его содержание достигало 11–12 ат. % [43]. В нашем случае йодид свинца рентгеновским анализом не обнаружен в связи с его малым количеством.

На рис. 6 приведены зависимости вольт-ваттной чувствительности, темнового сопротивления и постоянной времени полученных пленок от содержания  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакционной смеси. Видно, что для вольт-ваттной чувствительности отмечается выраженный максимум, составляющий около 1100 В/Вт, соответствующий концентрации йодида аммония, равной 0.25 моль/л. Как известно, увеличение времени жизни основных носителей и повышение фоточувствительности непосредственно связано с неупорядоченностью и искажением кристаллической структуры  $\text{PbS}$  за счет возникающих в кристаллической решетке микронапряжений при замещении серы йодом,

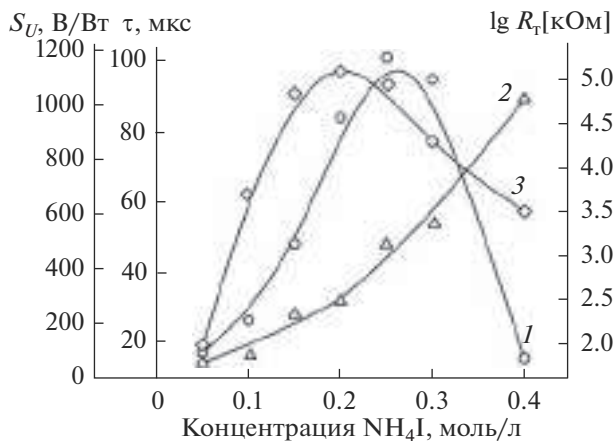


Рис. 6. Зависимости вольт-ваттной чувствительности  $S_U$  (1), темнового сопротивления  $R_t$  (2) и постоянной времени  $\tau$  (3) пленок PbS(I) от концентрации  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакционной смеси.

что и наблюдается в нашем случае. В частности, при содержании 0.25 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакционной ванне в пленке были обнаружены максимальные микронапряжения ( $21.2 \times 10^{-4}$ ).

В известной нам литературе информация о значительном сенсibiliзирующем действии введенной в раствор добавки йодидной соли на химически осажденные пленки сульфида свинца не найдена. Обращают на себя внимание также относительно низкие значения постоянной времени полученных пленок ( $\leq 100$  мкс), учитывая то, что для коммерческих образцов ИК-детекторов на основе  $\text{PbS}$  этот параметр в несколько раз выше и обычно составляет от 200 до 400 мкс [44].

Анализируя полученные результаты, можно предположить, что выявленные особенности фотоэлектрических свойств пленок сульфида свинца, допированных йодсодержащей добавкой, связаны с изменениями концентрации и времени жизни основных носителей заряда в полупроводниковом слое. Как уже отмечалось выше, нелегированные осажденные пленки  $\text{PbS}$  имеют  $n$ -тип проводимости из-за избытка атомов свинца. Осаждение пленок  $\text{PbS}$  из растворов, содержащих  $\text{NH}_4\text{I}$ , изменяет тип их проводимости с  $n$  на  $p$ . Попробуем дать этому объяснение.

Из литературы известно явление самокомпенсации носителей, выявленное у халькогенидов свинца при их легировании галогенами [43–47]. Количественная интерпретация этого явления в настоящее время отсутствует. Вероятно, при легировании действии галогенидов может проявляться отличающийся от описанных в литературе механизм фотосенсибилизации. До настоящего времени применительно к химически осажденным пленкам  $\text{PbS}$  этот механизм не рассматривался, не оценивалась также и его связь с фотоэлек-

трическими характеристиками. Однако полученные нами результаты по сенсibiliзирующему действию йодид-ионов находят наиболее убедительное объяснение именно с этих позиций. Авторы работы [45], например, при введении в кристалл PbTe электроактивной примеси явление самокомпенсации объясняют значительным ростом концентрации собственных дефектов (например, вакансий свинца), компенсирующих донорное действие вакансий примеси. В работах [46, 47] продемонстрирована глубокая компенсация PbSe на примере его легирования хлором.

В нашем случае самокомпенсационный механизм в пленках PbS при допировании их йодом реализуется, по-видимому, за счет образования точечных дефектов в виде примеси внедрения в межузельном пространстве и создания комплексов вакансия–примесь. Йодид-ионы до достижения ими определенной концентрации в слое, учитывая для нелегированных образцов PbS *n*-тип проводимости, будут занимать положения атомов замещения, ликвидируя имеющиеся вакансии сульфидной серы. Увеличение их концентрации будет сопровождаться в т. ч. внедрением в межузельное пространство и приводить к образованию в кристаллической фазе комплексов йодид-ионов со свинцом  $Pb-I_2$ , фактически создающих вакансии свинца. Их образование объясняется наличием в указанных комплексах двух анионов на один катион металла в отличие от ионного соотношения катионов и анионов в основной матрице. В результате допированные йодид-ионами пленки PbS приобретают *p*-тип проводимости при некотором избытке дырок. Вероятно, в этом случае происходит оптимизация концентрации носителей заряда в полупроводниковом слое, обеспечивающая относительно высокие значения фототока синтезированных пленок [48].

Таким образом, благодаря введению йодида аммония в реакционную смесь при химическом осаждении PbS без дополнительных операций сенсibilизации возможно получение пленок сульфида свинца с относительно высокими фотоэлектрическими характеристиками и их регулирование в определенных пределах, что обеспечивает создание высокоэффективных детекторов ИК-излучения для решения конкретных практических задач. Кроме того, химически осажденные пленки сульфида свинца, легированные йодом, могут быть использованы в качестве защитного слоя для перовскитных структур, разрабатываемых для преобразователей солнечного излучения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическим осаждением из цитратно-аммиачной реакционной ванны на ситалле и фотостекле в присутствии 0.0–0.4 моль/л йодида аммония синтезированы пленки PbS(I) толщиной

до ~500 нм. Показано, что введение в реакционную смесь  $NH_4I$  приводит к изменению формы зерен с увеличением содержания наночастиц до 13%. EDX-анализом установлено содержание 48.5–51.7 ат. % свинца, 47.4–47.9 ат. % серы и до 3.7 ат. % иода в слоях. PbS(I) обладают кубической решеткой B1 (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ).

С повышением концентрации  $NH_4I$  в растворе наблюдаются снижение интенсивности рефлексов и увеличение параметра решетки с 0.59315(1) до 0.59442(3) нм при уменьшении ОКР с 249 до 65 нм. С увеличением добавки  $NH_4I$  в растворе происходит уменьшение относительной интенсивности пиков излучения со снижением доли кристаллической фазы.

Осажденные пленки PbS(I) не требуют дополнительных операций фотосенсibilизации и отличаются относительно высокой (до 1100 В/Вт) вольт-ваттной чувствительностью к ИК-излучению при аномально низких значениях постоянной времени ( $\tau \leq 100$  мкс).

Низкотемпературными исследованиями электропроводности пленок установлены значения термической ширины запрещенной зоны 0.46 и 0.51 эВ в присутствии 0.15 и 0.25 моль/л  $NH_4I$  при энергии активации примесных акцепторных уровней соответственно 0.135 и 0.153 эВ. Увеличение добавки йодида аммония в реакционную смесь приводит к сдвигу максимума и “правой” границы фототока спектральных характеристик пленок в коротковолновую область спектра на 0.2–0.3 мкм, что является следствием влияния присутствующих в пленках йодид- и кислородсодержащих широкозонных фаз.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khanzode P.M., Halge D.I., Narwade V.N., Dadge J.W., Bogle K.A. Highly Photoresponsive Visible Light Photodetector Using Nano PbS Thin Film on Paper // *Optik*. 2021. V. 226. P. 165933. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165933>
2. Pentia E., Draghici V., Sarau G. Structural, Electrical, and Photoelectrical Properties of  $Cd_xPb_{1-x}S$  Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. G729. <https://doi.org/10.1149/1.1800673>
3. Ounissi A., Ouddai N., Achour S. Optical Characterisation of Chemically Deposited  $Pb_{(1-x)}Cd_xS$  Films and a  $Pb_{1-x}Cd_xS(n)/Si(p)$  Heterojunction // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2007. V. 37. P. 241–245. <https://doi.org/10.1051/epjap:2007034>
4. Rakovics V. Chemical Bath Deposition of Nanocrystalline CdS and CdPbS Layers and Investigation of Their Photoconductivity // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2005. V. 900. P. 87. <https://doi.org/10.1557/PROC-0900-O03-30>
5. Nichols P.L., Liu Z., Yin L., Turkdogan S., Fan F., Ning C.Z.  $Cd_xPb_{1-x}S$  Alloy Nanowires and Hetero-

- structures with Simultaneous Emission in Mid-Infrared and Visible Wavelengths // *Nano Lett.* 2015. V. 15. P. 909–916.  
<https://doi.org/10.1021/nl503640x>
6. *Hernandez-Borja J., Vorobiev Y.V., Ramirez-Bon R.* Thin Film Solar Cells of CdS/PbS Chemically Deposited by an Ammonia-Free Process // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2011. V. 95. P. 1882–1888.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.02.012>
  7. *Jähnig F., Bozyigit D., Yarema O., Wood V.* Research Update: Comparison of Salt and Molecular-Based Iodine Treatments of PbS Nanocrystal Solids for Solar Cells // *APL Mater.* 2015. V. 3. P. 020701.  
<https://doi.org/10.1063/1.4907158>
  8. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* Полупроводниковый чувствительный элемент газоанализатора оксидов азота на основе сульфида свинца // *Аналит. химия.* 2001. Т. 56. С. 846.
  9. *Зарубин И.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Зарубина Н.В., Кузнецов М.В.* Химический сенсор на основе гидрохимически осажденной пленки PbS для определения свинца в водных растворах // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. С. 266–272.  
<https://doi.org/10.7868/S0044450217030197>
  10. *Sukhovatkin V., Musikhin S., Gorelikov I., Cauchi S., Bakueva L., Kumacheva E., Sargent E.H.* Room-Temperature Amplified Spontaneous Emission at 1300 nm in Solution-Processed PbS Quantum-Dot Films // *Opt. Lett.* 2005. V. 30. P. 171–173.  
<https://doi.org/10.1364/OL.30.000171>
  11. *Zheng X., Lei H., Yang G., Ke W., Chen Z., Chen C., Ma J., Guo Q., Yao F., Zhang Q., Xu H., Fang G.* Enhancing Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells via a High Mobility p-Type PbS Buffer Layer // *Nano Energy.* 2017. V. 38. P. 1–11.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.040>
  12. *Xie L., Zhang T., Zhao Y.* Stabilizing the MAPbI<sub>3</sub> Perovskite via the in-situ Formed Lead Sulfide Layer for Efficient and Robust Solar Cells // *J. Energy Chem.* 2020. V. 47. P. 62–65.  
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.11.023>
  13. *Sim K., Jun T., Bang J., Kamioka H., Kim J., Hiramatsu H., Hosono H.* Performance Boosting Strategy for Perovskite Light-Emitting Diodes // *Appl. Phys. Rev.* 2019. V. 6. P. 031402.  
<https://doi.org/10.1063/1.5098871>
  14. *Xu Z., Liu Z., Huang Y., Zheng G., Chen Q., Zhou H.* To Probe the Performance of Perovskite Memory Devices: Defects Property and Hysteresis // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. P. 5810–5817.  
<https://doi.org/10.1039/C7TC00266A>
  15. *Dong Y., Zou Y., Song J., Song X., Zeng H.* Recent Progress of Metal Halide Perovskite Photodetectors // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. P. 11369–11394.  
<https://doi.org/10.1039/C7TC03612D>
  16. *Chen J., Zhou S., Jin S., Li H., Zhai T.* Crystal Organometal Halide Perovskites with Promising Optoelectronic Applications // *J. Mater. Chem. C.* 2016. V. 4. P. 11–27.  
<https://doi.org/10.1039/C5TC03417E>
  17. *Blount G.H., Schreiber P.J., Smith D.K., Yamada R.T.* Variation of the Properties of Chemically Deposited Lead Sulfide Film with the Use of an Oxidant // *J. Appl. Phys.* 1973. V. 44. P. 978.  
<https://doi.org/10.1063/1.1662381>
  18. *Espevik S., Wu C., Bube R.H.* Mechanism of Photoconductivity in Chemically Deposited Lead Sulfide Layers // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. P. 3513.  
<https://doi.org/10.1063/1.1660763>
  19. *Schwarzenbach V.G., Flaschka H.* Die Komplexeometrische Titration. Berlin: F. Enke, 1965. P. 339.
  20. *Douketis C., Wang Z., Haslett T.L., Moskovits M.* Fractal Character of Cold-Deposited Silver Films Determined by Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. P. 11022.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.11022>
  21. *Kul M.* Characterization of PbS Film Produced by Chemical Bath Deposition at Room Temperature // *Eskişehir Technical University // J. Sci. Technol. B.* 2019. V. 7. P. 46–58.  
<https://doi.org/10.20290/aubtdb.465445>
  22. *Ashkhotov O.G., Ashkhotova I.B.* Kinetics of Electron-Stimulated Oxygen Adsorption on the Lead Surface // *Phys. Solid State.* 2012. V. 54. P. 1687–1687.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783412080045>
  23. *Hangyo M., Nakashima S., Hamada Y., Nishio T., Ohno Y.* Raman Scattering From the Misfit-Layer Compounds SnNbS<sub>3</sub>, PbNbS<sub>3</sub>, and PbTiS<sub>3</sub> // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. P. 11291.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.11291>
  24. *Perez R.G., Tellez G.H., Rosas U.P., Torres A.M., Tecorralco J.H., Lima L.C., Moreno O.P.* Growth of PbS Nanocrystals Thin Films by Chemical Bath // *J. Mater. Sci. Eng. A.* 2013. V. 3. P. 1.
  25. *Sherwin R., Clark R.J.H., Lauck R., Cardona M.* Effect of Isotope Substitution and Doping on the Raman Spectrum of Galena (PbS) // *Solid State Commun.* 2005. V. 134. P. 565–570.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.02.026>
  26. *Torriani I.S., Tomyiama M., Bilac S., Rego G.B., Cisneros J.I., Arděkko Z.P.* The Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the Crystalline Orientation of Chemically Deposited PbS Thin Films // *Thin Solid Films.* 1981. P. 77. P. 347–350.  
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(81\)90328-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(81)90328-X)
  27. *Naşcu C., Vomir V., Pop I., Ionescu V., Grecu R.* The Study of Lead Sulphide Films. VI. Influence of Oxidants on the Chemically Deposited PbS Thin Films // *Mater. Sci. Eng. B.* 1996. V. 41. P. 235–240.  
[https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01611-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01611-X)
  28. *Gudaev O.A., Malinovsky V.K., Paul E.E., Treshikhin V.A.* The Percolation Conductivity and Characteristic Scale of Potential Inhomogeneity in Polycrystalline Films // *Solid State Commun.* 1989. V. 72. P. 791–794.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(89\)90910-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(89)90910-1)
  29. *Larramendi E.M., Calzadilla O., Gonzalez-Arias A., Hernandez E., Ruiz-Garcia J.* Effect of Surface Structure on Photosensitivity in Chemically Deposited PbS Thin Films // *Thin Solid Films.* 2001. V. 389. P. 301–306.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00815-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00815-X)
  30. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н.* Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. С. 218.
  31. *Rietveld H.M.* FULLPROF: a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis // *J. Appl.*

- Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65e71.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
32. *Bush D.L., Post J.E.* A Survey of Using Programs for the Rietveld Profile Refinement // *Rev. Mineral.* 1990. V. 20. P. 369.  
<https://doi.org/10.1180/claymin.1990.025.4.12>
33. *Rodriges-Carvajal J.* The Complete Program and Documentation can be Obtained // *Phys. B.* 1993. V. 192. P. 55.  
[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
34. *Williamson G.K., Hall W.H.* X-ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram // *Acta. Metall.* 1953. V. 1. P. 22–31.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
35. *Мухамедьяров Р.Д., Стук В.И., Блинов О.Ю.* Установка для измерения пороговых параметров фотоприемников // *ПТЭ.* 1976. Т. 19. С. 234.
36. *Martell A.E., Hancock R.D.* Metall Complexes in Aqueous Solutions. N.Y.; London: Plenum Press, 1996. P. 253.
37. *Scanlon W.W.* Recent Advances in the Optical and Electronic Properties of PbS, PbSe, PbTe and Their Alloys // *J. Phys. Chem. Solid.* 1959. V. 8. P. 423–428.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90379-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90379-8)
38. *Zemmel J.N., Jensen J.D., Schoolar R.B.* Electrical and Optical Properties of Epitaxial Films of PbS, PbSe, PbTe, and SnTe // *Phys. Rev. A.* 1965. V. 140. P. 330.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A330>
39. *Амачев Д.В., Михалевич В.Г., Тамеев А.Р., Саитов Ш.Р., Казанский А.Г.* Формирование двухфазной структуры в металлоорганическом перовските  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  // *ФТП.* 2020. Т. 54. С. 543–546.  
<https://doi.org/10.21883/FTP.2020.06.49382.935>
40. *Radhakrishnam S., Kamalasanacn M.N., Mehendru P.C.* Sensitization of Photoconductivity in Tetragonal Lead Monoxide // *J. Mater. Sci.* 1983. V. 18. P. 1912–1916.  
<https://doi.org/10.1007/BF00554982>
41. *Keezer R.C., Bowman D.L., Becker J.H.* Electrical and Optical Properties of Lead Oxide Single Crystals // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. P. 2062.  
<https://doi.org/10.1063/1.1656489>
42. *Maskaeva L.N., Vaganova I.V., Markov V.F., Voronin V.I., Belov V.S., Lipina O.A., Mostovshchikova E.V., Miroshnikova I.N.* A Nonlinear Evolution of the Structure, Morphology, and Optical Properties of PbS–CdS Films with Cadmium Nitrate in the Reaction Mixture // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. P. 10600–10614.  
<https://doi.org/10.1039/D1CP00775K>
43. *Maskaeva L.N., Yurk V.M., Markov V.F., Kuznetsov M.V., Voronin V.I., Muhamediarov R.D., Zyrianov G.V.* Composition, Structure and Functional Properties of Nanostructured PbSe Films Deposited Using Different Antioxidants // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2020. V. 108. P. 104867.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104867>
44. *Butkevich V.G., Bochkov V.D., Globus E.R.* Photodetectors and Photodetectors Based on Polycrystalline and Epitaxial Chalcogenides of Lead Layers. // *Appl. Phys.* 2001. V. 6. P. 66–112.
45. *Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И., Дереза А.Ю.* Особенности самокомпенсации донорного действия галогенов в теллуриде свинца // *ФТП.* 1985. Т. 19. С. 1857–1860.
46. *Житинская М.К., Немов С.А., Прошин В.И.* Глубокая самокомпенсация в системе  $\text{PbSe}(\text{Cl}, \text{Se}_{\text{изб}})$  // *ФТП.* 1990. Т. 24. С. 1116–1118.
47. *Немов С.А., Житинская М.К., Прошин В.И.* Особенности механизма самокомпенсации легирующего действия примеси хлора в PbSe // *ФТП.* 1991. Т. 25. С. 114–117.
48. *Неустроев Л.Н., Осипов В.В.* О природе аномальных свойств фоточувствительных поликристаллических пленок типа PbS // *ФТП.* 1987. Т. 21. С. 2159–2163.