

13,03

## Влияние иодсодержащей добавки на состав, структуру и морфологию химически осажденных пленок селенида свинца

© З.И. Смирнова<sup>1</sup>, В.М. Баканов<sup>1</sup>, Л.Н. Маскаева<sup>1,2</sup>, В.Ф. Марков<sup>1,2</sup>, В.И. Воронин<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup> Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: imsok@bk.ru

(Поступила в Редакцию 30 июня 2014 г.)

Методами рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом исследовано влияние иодида аммония на элементный, фазовый состав, параметры структуры и морфологию поверхности пленок селенида свинца, осажденных из водных растворов. Установлено, что полученные пленки PbSe многофазны. Содержание иода в пленках прямо пропорционально концентрации  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакционной смеси и растет нелинейно с ее увеличением до 0.25 mol/L. Иод в составе пленок не образует отдельных иодсодержащих фаз, однако вызывает увеличение периода кристаллической решетки фазы PbSe от  $\sim 6.11$  до  $\sim 6.16$  Å и уменьшение размера микрокристаллитов до  $\sim 20$  nm. Наблюдается корреляция между размером зерен пленок, параметром кристаллической решетки PbSe и концентрацией иодида аммония, вводимого в реакционную смесь, что объясняется изменением механизма роста пленок на начальных этапах гидрoхимического осаждения.

Работа поддержана программой 211 Правительства РФ № 02.A03.21.0006.

### 1. Введение

Тонкие пленки халькогенидов свинца, обладающие термоэлектрическими свойствами, а также фоточувствительностью и люминесценцией в ИК-диапазоне ( $1\text{--}5\ \mu\text{m}$ ), широко востребованы в оптоэлектронной и сенсорной технике [1–3].

Для улучшения функциональных свойств слои сульфидов и селенидов свинца легируют галогенами. При этом наблюдается повышение фоточувствительности [4–11], а в случае сульфида свинца дополнительно повышение сорбционной способности по отношению к ионам тяжелых металлов в водных растворах. Последнее позволяет использовать указанные материалы в качестве чувствительных элементов химических сенсоров и ионоселективных электродов [12].

Среди галогенов особенно примечательна роль иода, обеспечивающего наиболее высокие сигналы фотоответа пленок халькогенидов металлов на ИК-излучение. Так, при исследовании слоев PbS, полученных методом гидрoхимического синтеза из водных реакционных смесей, содержащих галоидные соли аммония, установлено, что по фотосенсибилизирующему действию элементы-галогены можно расположить в ряд  $\text{I} > \text{Cl} > \text{Br}$  [5,6].

Применительно к селениду свинца влияние легирующей добавки иода на фазовый состав, структуру и сенсорные свойства до и после фотосенсибилизирующей термообработки в кислородсодержащей атмосфере изучалось в работах [7–11], где указанный материал синтезировался в виде тонких поликристаллических сло-

ев методом термического испарения в вакууме. Было установлено, что иод, вводимый в пленки PbSe из газовой фазы, стимулирует протекание в них различных физико-химических процессов, необходимых для придания им фоточувствительных свойств.

Важнейшим методом синтеза поликристаллических слоев PbSe является химическое осаждение из водных растворов [13], которое наряду с физическим вакуумным испарением [2,4,7–11,14] и эпитаксиальными методами [15] обеспечивает их высокие электрофизические свойства. Однако влияние примеси иода на состав, структуру и морфологию тонких пленок PbSe при получении методом гидрoхимического синтеза в литературе практически не описано, хотя именно присутствие иода во многом определяет механизм и эффективность последующего процесса их термосенсибилизации.

В связи с изложенным выше, целью настоящей работы является исследование влияния иодсодержащей добавки в реакционной смеси на состав, структуру и морфологию тонких пленок селенида свинца, получаемых химическим осаждением.

### 2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись пленки селенида свинца толщиной  $\sim 400\text{--}700$  nm, полученные на ситалловых подложках методом химического осаждения из водных реакционных смесей, содержащих ацетат свинца  $\text{PbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , селенокарбамид  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{Se}$ , сульфит натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , цитрат натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  и аммиак  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Для легирования пленок иодом в реакционные растворы добавляли иодид аммония  $\text{NH}_4\text{I}$  в концентрации до 0.25 mol/L.

Сравнительные исследования фазового состава и кристаллической структуры пленок  $\text{PbSe}(0)$ , не содержащих иода, и слоев  $\text{PbSe}(\text{I})$  проводились методом порошковой дифракции рентгеновских лучей. Рентгенограммы получались на стандартном промышленном дифрактометре Дрон-4 с использованием медного анода. Для выделения  $\beta$ -излучения из сплошного спектра был использован монохроматор из пиролитического графита. Съемка велась по методу Брэгга–Брентано в интервале углов  $20\text{--}100^\circ$  с шагом  $0.03^\circ$  и временем экспозиции 7 s в точке. Фазовый состав устанавливался путем анализа экспериментальных рентгенограмм с применением базы данных Международного центра дифракционных данных (International Centre for Diffraction Data, ICDD). Фазовый анализ выполнялся с использованием кристаллографической базы данных ICDD-2010, PDF-2. Структурные параметры уточнялись методом полнопрофильного анализа Ритвельда [16] с применением программы „Fullprof“.<sup>1</sup> Теоретический профиль дифрактограмм, полученный размытием рефлексов с интегральными интенсивностями в угловом пространстве с учетом постоянных конкретного прибора (формы и полуширины линий), сравнивался с экспериментальным. При этом уточнялись профильные параметры. В качестве критериев качества уточнения применялись факторы схожести, или  $R$ -факторы, четырех видов: профильный, взвешенный профильный, брэгговский и структурный. Угловое разрешение прибора описывалось функцией вида

$$H_k^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W,$$

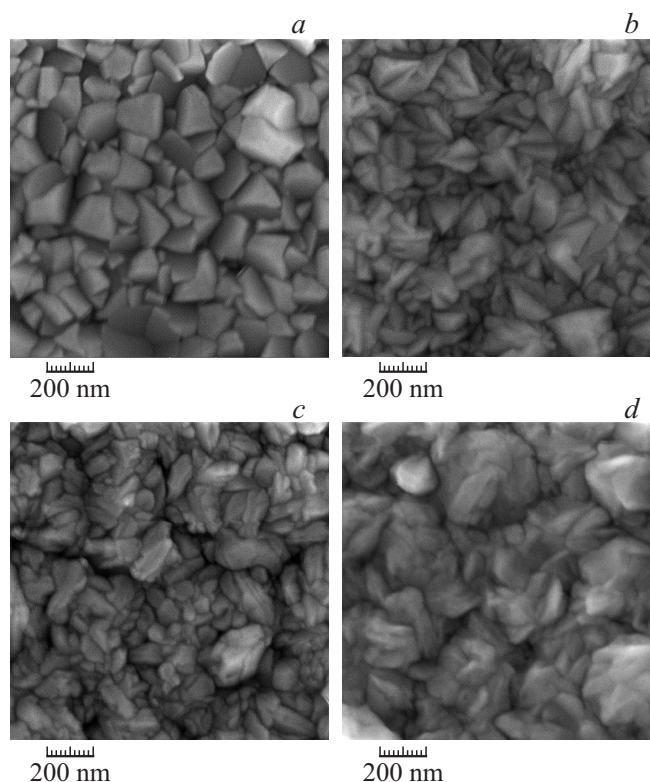
где  $\theta$  — угол рассеяния,  $H_k$  — полная ширина на половине максимума  $k$ -го брэгговского рефлекса.

Морфология поверхности пленок исследовалась методом растровой электронной микроскопии (SEM) на сканирующем электронном микроскопе MIRA3LMV с увеличением от 500 до 150 000 раз при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 или 20 kV. Помимо этого использовался растровый электронный микроскоп JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного (EDX) анализа (рентгеновским спектрометром EDS Inca Energy 250), на котором морфология поверхности и элементный состав различных участков пленки изучались при ускоряющем напряжении пучка электронов 10 kV. Точность определения элементного состава составляла  $\sim 10$  rel. %.

### 3. Морфология и элементный состав пленок $\text{PbSe}(0)$ и $\text{PbSe}(\text{I})$

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения поверхности пленок  $\text{PbSe}$ , полученных из

<sup>1</sup> Juan Rodriguez-Carcal. FULLPROF-2K. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS); e-mail:juan@bali.sacley.cea.fr.



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические изображения пленки  $\text{PbSe}$ , осажденной в отсутствие иодсодержащей добавки (а), и пленок  $\text{PbSe}(\text{I})$ , полученных из реакционной смеси, содержащей 0.05 (b), 0.10 (c), 0.25 mol/L (d)  $\text{NH}_4\text{I}$ . Увеличение  $\times 150\,000$ .

реакционных смесей с различной концентрацией иодида аммония. Видно, что введение  $\text{NH}_4\text{I}$  вызывает существенное изменение морфологии поверхности исследуемых слоев. В отсутствие иода (рис. 1, а) кристаллиты селенида свинца, структура которого относится к кубической сингонии, структурному типу  $\text{NaCl}$  (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ) (PDF Card N 03-065-0133), имеют правильный габитус, близкий к кубическим кристаллам. С увеличением концентрации  $\text{NH}_4\text{I}$  вплоть до 0.25 mol/L (рис. 1, b–d) частицы приобретают продолговатую форму, их средний размер монотонно уменьшается от  $\sim 100$  nm (в отсутствие иода) до величины порядка нескольких десятков нанометров (в присутствии добавки иода). Кроме того, наблюдается тенденция к агрегированию микрокристаллитов в более крупные образования.

Различия в морфологии поверхности и микроструктуре пленок, очевидно, связаны с изменением механизма роста слоев  $\text{PbSe}$  при гидрохимическом синтезе в присутствии галогенид-ионов [6]. Введение иодид-ионов в реакционную смесь, способных образовывать со свинцом малорастворимые соединения иодида и гидроксид-иодида свинца [17], приводит к спонтанному образованию множественных центров кристаллизации в объеме водного раствора и на поверхности подложки. В присутствии галогенидов аммония на начальных этапах

**Таблица 1.** Соотношение атомных концентраций Pb:Se, Pb:I в легированных и не легированных иодом пленках селенида свинца в зависимости от концентрации иодида аммония в реакционной смеси

Концентрация NH <sub>4</sub> I, mol/L	Pb:Se	Pb:I
0	1.0	—
0.05	1.0	11.0
0.10	1.0	7.9
0.25	1.0	5.2

синтез PbSe происходит как массовая кристаллизация, из-за чего в конечном счете уменьшаются размеры формирующихся частиц и повышается их концентрация на единицу площади пленок. Таким образом, введение иода в пленку в процессе синтеза изменяет механизм кристаллизации и роста поликристаллических слоев PbSe.

В табл. 1 приведены данные элементного EDX-анализа пленок PbSe, легированных и не легированных иодом. В сформированных слоях было обнаружено присутствие Pb, Se, I, S и в ряде случаев углерода, по-видимому обусловленного загрязнением пленок продуктами разложения органических прекурсоров в ходе синтеза.

Из данных табл. 1 видно, что независимо от количества иодида аммония, вводимого в реакционную смесь при синтезе, атомное соотношение Pb:Se остается практически неизменным, соответствующим стехиометрии соединения PbSe, в то время как концентрация иода относительно свинца растет нелинейно с увеличением содержания иодида аммония в реакционной смеси до 0.25 mol/L. Кроме того, распределение иода по поверхности пленок неравномерно, о чем свидетельствуют результаты анализов, выполненных на различных участках поверхности, представляющих собой мелкие и крупные агломераты микрокристаллитов PbSe.

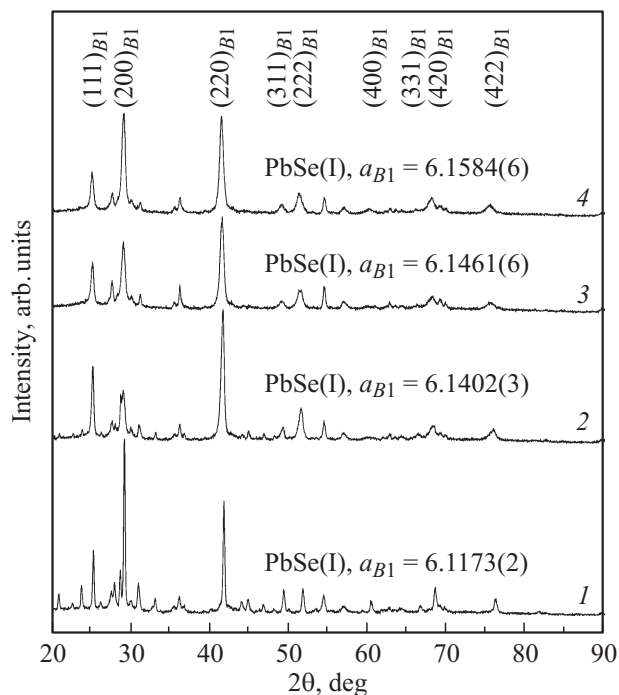
Присутствие серы в пленках объясняется введением в состав реакционной смеси при гидрохимическом синтезе серосодержащего антиоксиданта (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) с целью подавления разложения селенокарбамида при контакте с кислородом воздуха.

Отметим, что линия кислорода, который является важнейшей акцепторной примесью в селениде свинца, ответственной за формирование его фоточувствительных свойств [7–10], практически отсутствовала в EDX-спектрах легированных и не легированных иодом слоев PbSe до проведения их термообработки.

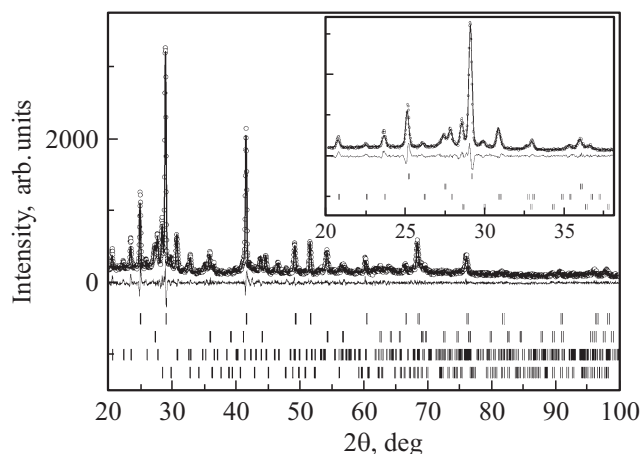
#### 4. Фазовый состав и микроструктура пленок PbSe(0) и PbSe(I)

Внешний вид рентгенограмм химически осажденных пленок селенида свинца, легированных и не легированных иодом, приведен на рис. 2. Видно, что все

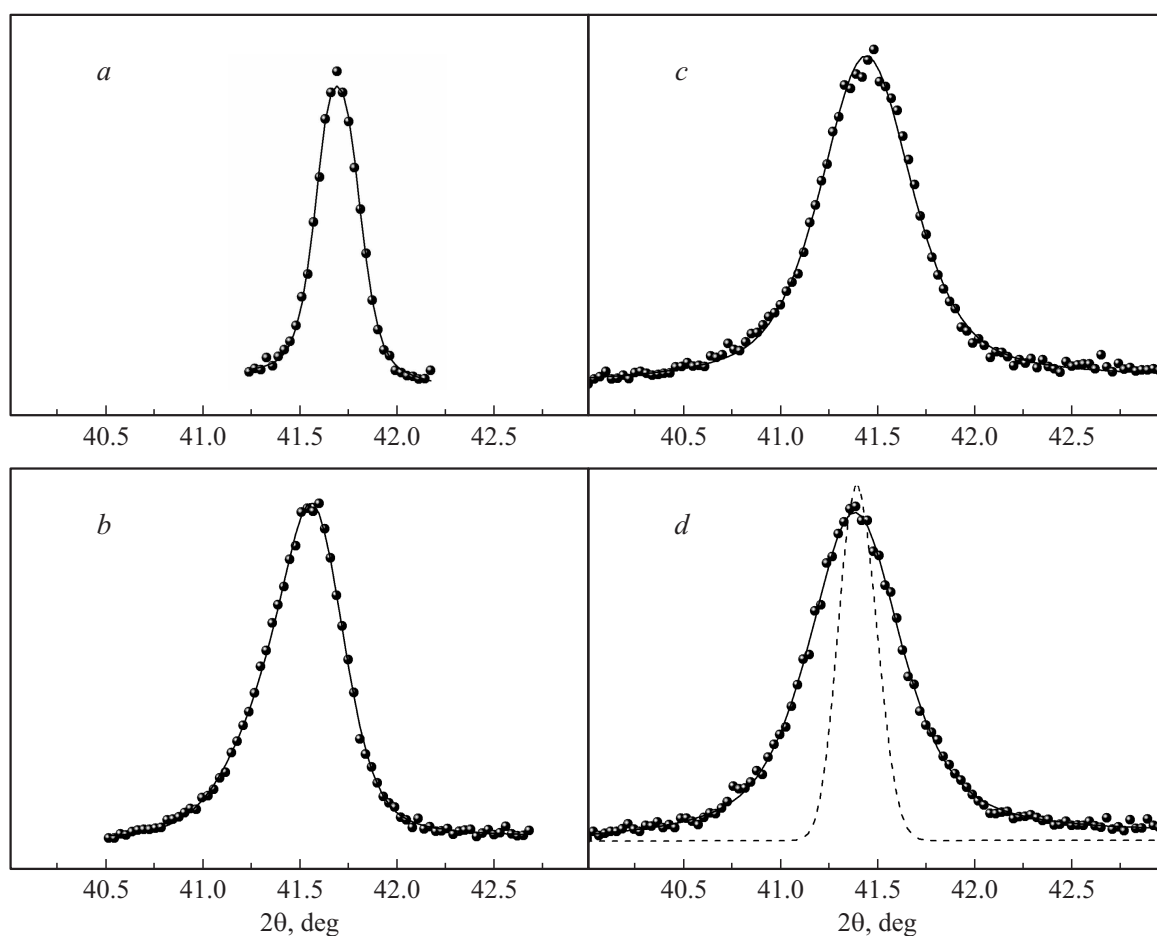
полученные слои многофазны. Фазовый анализ обнаружил, что на рентгенограммах присутствуют рефлексы по крайней мере четырех фаз. Именно в такой четырехфазной модели при уточнении профилей рентгенограмм



**Рис. 2.** Рентгенограммы пленки PbSe, осажденной в отсутствие иодсодержащей добавки (1), и пленок PbSe(I), полученных из реакционной смеси, содержащей 0.05 (2), 0.10 (3), 0.25 mol/L (4) иодида аммония. Необозначенные рефлексы — отражения от фаз PbSO<sub>3</sub>, PbO<sub>2</sub>, а также от ситалловой подложки.



**Рис. 3.** Экспериментальные данные и рассчитанный в четырехфазной модели теоретический профиль рентгенограммы пленки PbSe без добавки иода. На вставке показан фрагмент рентгенограммы. Точки — экспериментальные данные, огибающая сплошная линия — расчетный профиль, нижняя линия — разностная кривая между расчетом и экспериментом. Ряды штрихов обозначают фазы (сверху вниз): PbSe, PbO<sub>2</sub>, PbSO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>.



**Рис. 4.** Экспериментальный (точки) и расчетный (огнивающая линия) профили рефлекса (220) фазы PbSe в нелегированных (a), а также в легированных иодом пленках при концентрации  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакционной смеси 0.05 (b), 0.10 (c) и 0.25 mol/L (d). Штриховая линия — теоретический профиль эталонного образца.

было достигнуто хорошее согласие между расчетом и экспериментом (для примера на рис. 3 показаны экспериментальный и рассчитанный в четырехфазной модели профили рентгенограмм пленки PbSe, не легированной иодом). Основной фазой в пленках является кубический селенид свинца со структурой NaCl (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ) (PDF Card N 03-065-0133). Побочными фазами являются  $\text{PbSO}_3$  (PDF Card N 01-080-1070) и  $\text{PbO}_2$  (PDF Card N 01-072-2440). Кроме того, зарегистрированы рефлексы от ситалловой подложки, основой которой является рутил  $\text{TiO}_2$  (PDF Card N 01-071-4513).

Присутствие в пленках примесных фаз вполне объяснимо. Так, наличие в них сульфата свинца  $\text{PbSO}_3$  связано с его возможным выделением в виде малорастворимой фазы за счет взаимодействия в водном растворе ионов  $\text{Pb}^{2+}$  с хорошо растворимой добавкой антиоксиданта селенокарбамида ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Вхождение в состав пленок  $\text{PbO}_2$  является следствием включения оксидных и гидроксидных соединений свинца в объем и поверхностные слои материала при химическом осаждении из водных растворов [18]. Кроме того, поверхность пленок PbSe склонна к окислению при хранении на воздухе.

Отметим еще несколько особенностей дифракционных картин. Во-первых, обращает на себя внимание то, что введение иода в пленку приводит к изменению преимущественной ориентации микрокристаллитов PbSe. Для не легированного иодом селенида свинца ярко выражена текстура в направлении [200] (рис. 2, дифрактограмма 1), в то время как для легированных иодом слоев более характерен рост кристаллитов в направлении [220] (рис. 2, дифрактограмма 2). В то же время с увеличением концентрации иодида аммония в реакционной смеси до 0.25 mol/L вновь наблюдается тенденция к переориентации частиц в прежнем направлении [200] (рис. 2, дифрактограммы 3, 4). Очевидно, изменение текстуры связано с изменением условий осаждения селенида свинца в присутствии  $\text{NH}_4\text{I}$ .

Во-вторых, следует отметить, что рефлексы на рентгенограммах синтезированных пленок достаточно сильно уширены и смещаются с увеличением концентрации  $\text{NH}_4\text{I}$  в водном растворе в область ближних углов (рис. 4, на котором приведены экспериментальные и расчетные профили рефлекса (220)). На рис. 4, d для наглядности показаны экспериментальный уширенный

**Таблица 2.** Структурные параметры пленок PbSe(0) и PbSe(I) при различном количестве NH<sub>4</sub>I в реакционной смеси

Параметр	Концентрация NH <sub>4</sub> I, mol/L			
	0	0.05	0.10	0.25
Фаза PbSe				
<i>a</i> , Å	6.1173(2)	6.1402(3)	6.1461(6)	6.1584(6)
Размер ОКР ( <i>L</i> ), nm	109.6	31.4	23.9	17.3
Фаза PbSO <sub>3</sub>				
<i>a</i> , Å	7.8679(6)	7.8543(6)	7.856(1)	7.8651(7)
<i>b</i> , Å	5.4693(5)	5.4722(6)	5.472(1)	5.471(1)
<i>c</i> , Å	6.7921(5)	6.7766(4)	6.7776(6)	6.7711(6)
Размер ОКР ( <i>L</i> ), nm	52.3	25.1	21.5	18.3
Фаза PbO <sub>2</sub>				
<i>a</i> , Å	4.9361(4)	4.9319(8)	4.932(1)	4.9274(9)
<i>b</i> , Å	5.9570(7)	5.961(1)	5.963(1)	5.949(1)
<i>c</i> , Å	5.4376(6)	5.3925(9)	5.396(1)	5.399(1)
Размер ОКР ( <i>L</i> ), nm	57.0	22.9	17.4	11.7

рефлекс пленки PbSe(I) с элементарным соотношением Pb : I = 5.2 и дополнительно его теоретический аналог, рассчитанный с использованием профиля эталонного образца для дифрактометра Дрон-4. Из сравнения с эталоном (рис. 4, *d*) видно, что изменяются и ширина, и форма линии.

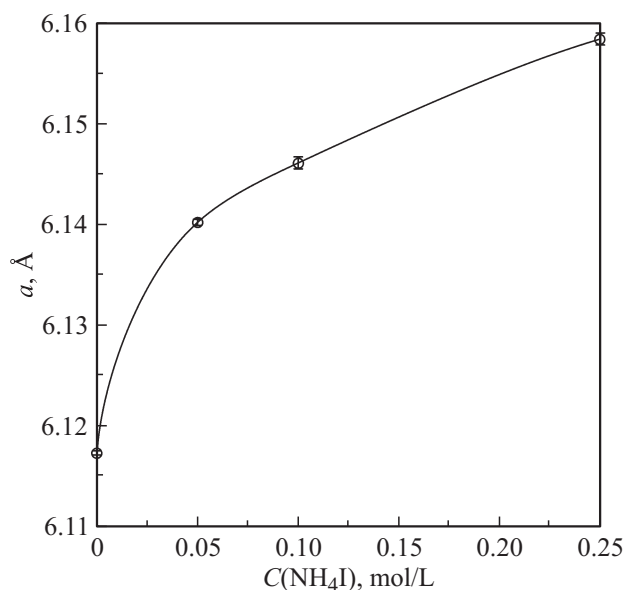
Для выяснения причин этого мы выполнили анализ экспериментальных рентгенограмм с помощью компьютерной программы „FullProf“. Она позволяет с помощью угловой зависимости уширения рефлексов с использованием функции приборного разрешения для эталонного образца разделить вклады в изменение ширины и формы рефлекса от внутренних микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния (ОКР) на основе использования метода Уильямсона–Холла [19–21] и расчета размера ОКР по формуле Селякова–Шеррера [22,23].

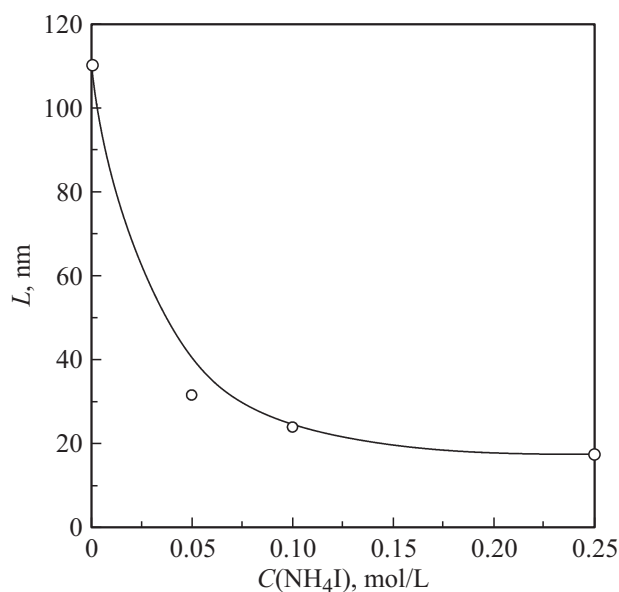
Уточненные структурные параметры различных фаз, присутствующих в пленках, в зависимости от концентрации легирующей добавки иодида аммония в растворе для химического осаждения приведены в табл. 2.

В-третьих, ни на одной из рентгенограмм пленок PbSe(I) не было обнаружено рефлексов от фаз PbI<sub>2</sub> или Pb(OH)I, образование которых из водного реакционного раствора, содержащего одновременно ионы Pb<sup>2+</sup> и I<sup>-</sup>, весьма вероятно. По-видимому, иодид-ионы, способные образовывать в водном растворе с ионами свинца и различными его комплексными формами труднорастворимые соединения, лишь выступают в роли инициаторов спонтанной кристаллизации на начальных этапах зарождения пленок, не формируя при этом собственных фаз. Но это значит, что возможно образование твердых растворов замещения или внедрения. Из данных табл. 2 видно, что наиболее сильно зависимость параметра кристаллической решетки от содержания иода выражена для фазы PbSe. Соответствующая зависимость приведена на рис. 5, который наглядно показывает, что с увеличением

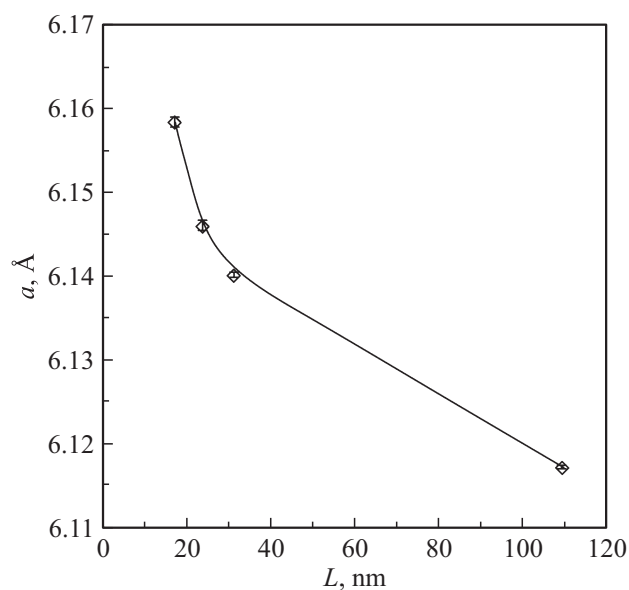
концентрации иодида аммония в реакционной смеси параметр кристаллической решетки PbSe монотонно увеличивается от ~ 6.11 до ~ 6.16 Å. Это факт может быть объяснен вхождением в решетку PbSe больших по размеру ионов иода ( $R_{I^-} = 0.22$  nm) по сравнению с меньшими ионами селена ( $R_{Se^{2-}} = 0.20$  nm) [24].

На рис. 4 была показана трансформация формы и ширины рефлекса (220) фазы PbSe в зависимости от концентрации NH<sub>4</sub>I в водном растворе. Как отмечено выше, отчетливо наблюдается сдвиг максимума по углу, а также уширение линий при введении соли NH<sub>4</sub>I в реакционную смесь и увеличении ее концентрации. В соответствии с результатами анализа профилей рент-

**Рис. 5.** Зависимость параметра решетки фазы PbSe от концентрации NH<sub>4</sub>I в реакционной смеси.



**Рис. 6.** Зависимость размера зерна (ОКР) фазы PbSe от концентрации  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакционной смеси.



**Рис. 7.** Зависимость периода кристаллической решетки фазы PbSe от размера зерен кристаллитов (ОКР).

генограмм последнее интерпретируется как измельчение зерна (ОКР) пленок при вхождении иода в структуру селенида свинца (табл. 2). Вычисленные размеры ОКР фазы PbSe в пленках при различном содержании иодида аммония в реакционной смеси представлены на рис. 6. Как видно, при введении иодида аммония в раствор для синтеза размеры ОКР сначала резко снижаются, а при увеличении концентрации  $\text{NH}_4\text{I}$  до 0.25 mol/L остаются практически неизменными.

Размеры микрокристаллитов, определенные методом SEM–EDX при большом увеличении (рис. 1), составляющие от нескольких десятков до  $\sim 100$  nm в зависи-

мости от концентрации иода, хорошо согласуются с результатами расчета размеров ОКР фазы PbSe по данным рентгеновских исследований, в соответствии с которыми в отсутствие иода размеры зерна (ОКР) составляют около 110 nm, а при введении иода уменьшаются до 20–30 nm (рис. 6).

Наблюдаемое уменьшение размера зерен селенида свинца при введении иода в его структуру коррелирует с изменением величины параметра кристаллической решетки. Зависимость периода кристаллической решетки PbSe от размеров микрокристаллитов изображена на рис. 7. Видно, что при размере зерна от  $\sim 110$  до 30 nm имеет место почти линейная зависимость параметра от размера. При дальнейшем измельчении зерен меньше 20 nm период решетки резко увеличивается. Очевидно, что это является одним из проявлений размерного эффекта в тонких поликристаллических пленках [25].

В целом возникновение размерного эффекта в пленках PbSe, легированных иодом, является закономерным следствием изменения механизма зарождения и роста слоев селенида свинца в присутствии иодид-ионов при химическом осаждении. Как уже отмечалось, размер микрокристаллитов пленок уменьшается из-за возможности спонтанного образования большого числа зародышей в объеме раствора и на поверхности подложки в присутствии в реакционной смеси  $\text{NH}_4\text{I}$ . Поэтому синтез на начальных этапах роста пленок протекает в условиях массовой кристаллизации.

## 5. Заключение

Химическое осаждение пленок PbSe с введением в реакционную смесь иодсодержащей добавки в виде иодида аммония оказывает сильное влияние на их микроструктуру, сохраняя неизменным фазовый состав ( $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbSO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ).

Увеличение в реакционной смеси концентрации иодида аммония до 0.25 mol/L приводит к постепенному изменению преимущественной ориентации кристаллитов PbSe в направлении [220] и монотонному повышению содержания иода в пленках до атомного соотношения  $\text{Pb} : \text{I} = 5.2$ .

Период кристаллической решетки PbSe прямо пропорционален концентрации вводимой в реакционную смесь добавки  $\text{NH}_4\text{I}$  и увеличивается от  $\sim 6.11$  Å для нелегированных образцов до  $\sim 6.16$  Å в пленках с соотношением  $\text{Pb} : \text{I} = 5.2$ . Поскольку в легированных иодом пленках не обнаружено отдельных иодсодержащих фаз, иод может входить в кристаллическую решетку фазы PbSe в виде примеси замещения или внедрения, вызывая изменение периода ее структуры.

С повышением концентрации  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакционной смеси до 0.25 mol/L наблюдается уменьшение размера микрокристаллитов (ОКР) PbSe от  $\sim 100$  nm до нескольких десятков нанометров и агломерирование микрочастиц с одновременным увеличением параметра решетки PbSe от  $\sim 6.11$  до  $\sim 6.16$  Å, что является проявлением

размерного эффекта в тонких поликристаллических слоях PbSe при химическом осаждении.

Возникновение размерного эффекта в пленках PbSe, легированных иодом, можно объяснить изменением механизма зарождения и роста пленок в присутствии иодид-ионов, способных образовывать с ионами свинца в водном растворе зародыши малорастворимых иодсодержащих фаз, приводя к эффекту массового зародышеобразования и резкому снижению размеров микрокристаллитов.

## Список литературы

- [1] Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. Полупроводниковая оптоэлектроника. Мир, М. (1976). 431 с.
- [2] Н.П. Анисимова, Н.Э. Тропина, А.Н. Тропин. ФТП **44**, 12, 1602 (2010).
- [3] D. Parker, D.J. Singh, Q. Zhang, Z. Ren. J. Appl. Phys. **111**, 12, 123 701 (2012).
- [4] Т.А. Гаврикова, В.А. Зыков, С.А. Немов. ФТП **30**, 4, 717 (1996).
- [5] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Г.А. Китаев. ЖПХ **73**, 8, 1256 (2000).
- [6] В.Ф. Марков, А.В. Шнайдер, М.П. Миронов, В.Ф. Дьяков, Л.Н. Маскаева. Перспективные материалы **3**, 28 (2008).
- [7] M.C. Torquemada, M.T. Rodrigo, G. Vergara, F.J. Sánchez, R. Almazán, M. Verdú, P. Rodríguez, V. Villamayor, L.J. Gómez, M.T. Montojo. J. Appl. Phys. **93**, 3, 1778 (2003).
- [8] Н.В. Голубченко, М.А. Иошт, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова. Перспективные материалы **3**, 31 (2005).
- [9] Н.В. Голубченко, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова. Неорг. материалы **42**, 9, 1040 (2006).
- [10] Н.В. Голубченко, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова. ФХС **32**, 3, 464 (2006).
- [11] Е.В. Мараева, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров. ФТП **47**, 10, 1431 (2013).
- [12] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, И.В. Зарубин, Н.В. Замараева. Вода: химия и экология **6**, 80 (2012).
- [13] Г.А. Китаев, А.Ж. Хворенкова. ЖПХ **72**, 9, 1440 (1999).
- [14] H.M. Ali, S.A. Saleh. Thin Solid Films **556**, 552 (2014).
- [15] D. Khokhlov. Lead chalcogenides: physics & applications / Ed. D. Khokhlov. Taylor & Francis, NY (2003). 697 p.
- [16] H.M. Rietveld. J. Appl. Cryst. **2**, 2, 65 (1969).
- [17] Н.Г. Полянский. Свинец. Наука, М. (1986). 357 с.
- [18] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева. Бултерев. сообщ. **24**, 2, 42 (2011).
- [19] W.H. Hall. Proc. Phys. Soc., London A **62**, 11, 741 (1949).
- [20] W.H. Hall, G.K. Williamson. Proc. Phys. Soc., London B **64**, 11, 937 (1951).
- [21] G.K. Williamson, W.H. Hall. Acta Met. **1**, 1, 22 (1953).
- [22] М.А. Кривоглаз. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Наук. думка, Киев (1983). 407 с.
- [23] Я.С. Уманский, А.Н. Иванов. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М. (1982). 631 с.
- [24] В.С. Урусов. Теоретическая кристаллохимия. Изд-во МГУ, М. (1987). 275 с.
- [25] Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев. Успехи химии **70**, 4, 307 (2001).