

К 100-ЛЕТИЮ УРАЛЬСКОГО
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 546.817,221.1;538.9;538.958

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК PbS
ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ЖЕЛЕЗОМ(II)

© 2020 г. И. В. Ваганова^{a,c,*}, Е. В. Мостовщикова^b, В. И. Воронин^b, Н. А. Чуфарова^a,
А. Д. Кутявина^a, Л. Н. Маскаева^{a,c}

^a Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

^b Российская академия наук, Уральское отделение, Институт физики металлов имени М.Н. Михеева,
Екатеринбург, Россия

^c Уральский институт Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам
гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий,
Екатеринбург, Россия

*e-mail: irina_vaganova@inbox.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Гидрохимическим осаждением из аммиачно-цитратной ванны, содержащей от 10^{-5} до 7×10^{-3} М легирующей примеси FeCl_2 , получены поликристаллические пленки $\text{PbS} : \text{Fe}$. Исследованы их морфология, структурные и оптические свойства. Рост периода кристаллической решетки сульфида свинца, легированного до 5×10^{-3} М включительно, свидетельствует о междоузельном положении ионов Fe^{2+} , а дальнейшее уменьшение периода связано с замещением части ионов свинца в кристаллической решетке PbS на ионы железа меньшего радиуса. В спектрах оптического поглощения пленок $\text{PbS} : \text{Fe}$ введение ионов железа приводит к появлению примесных полос поглощения. В пленке, полученной из раствора, содержащего 5×10^{-3} М FeCl_2 , обнаружена перестройка зонной структуры сульфида свинца вблизи края запрещенной зоны. Изменение зонной структуры связано с частичным замещением ионов свинца ионами железа в решетке PbS .

Ключевые слова: сульфид свинца, гидрохимическое осаждение, морфология пленок, структурные свойства, ширина запрещенной зоны

DOI: 10.31857/S0044453720120304

В настоящее время пленки сульфида свинца PbS – широко используемые фоточувствительные материалы для видимого и инфракрасного диапазонов (0,4–3,0 мкм) спектра. Они нашли применение в устройствах преобразования солнечной энергии, химических сенсорах, датчиках температуры, извещателях пламени, диодных лазерах и декоративных покрытиях [1–6]. Широкомасштабные исследования показали, что полупроводниковые свойства сульфида свинца, в том числе фоточувствительность и рабочая спектральная область, могут меняться при создании нестехиометрии или легирования, в том числе при формировании твердых растворов на основе PbS и ионов металлов-допантов. При этом примеси могут играть роль доноров (атомы галогенов, которые замещают серу или элементы V группы, замещающие свинец) или акцепторов (щелочные металлы) и приводить к изменениям зонной структуры, появлению дополнительных примесных уровней [7].

Другой подход, обеспечивающий модификацию электронных и оптических свойств PbS , связан с переводом полупроводника в наносостояние, когда при уменьшении размера частиц сульфида свинца до наномасштаба и приближении размеров кристаллитов к размеру экситона (~18 нм) в PbS вследствие размерного эффекта происходит синий сдвиг края поглощения до 2–5 эВ [8]. При этом многими авторами отмечается зависимость размера частиц, формирующих тонкопленочный PbS , от уровня легирующей добавки: чем выше степень легирования, тем меньше размер кристаллитов, тем больше значение ширины запрещенной зоны (см, например, [9–13]). Кроме того, свойства пленок сульфида свинца зависят не только от вида легирования и стехиометрии, но и от толщины, морфологии, текстурированности и размера зерен, из которых сформировано тонкопленочное покрытие [14–16]. Материал подложки, на котором происходит осаждение слоя PbS , также оказывает влияние на эти характеристики [17].

При анализе эволюции свойств в результате введения легирующих элементов важным параметром, на который следует обратить внимание, является место локализации этих элементов в кристаллической решетке сульфида свинца. В большинстве работ принято считать, что в результате легирования PbS образуются твердые растворы замещения (ТРЗ). Однако одни и те же легирующие катионы могут находиться как в позиции свинца, так и в междоузлии кристаллической решетки. Например, авторами недавней публикации [17] сообщается о локализации ионов кальция в междоузлиях в растворах внедрения, в то время как в [9, 18] утверждается, что ионы Ca^{2+} замещают ионы свинца в кристаллической решетке PbS, образуя твердые растворы замещения (ТРЗ).

В настоящее время существует качественное понимание влияния факторов, определяющих формирование ТРЗ, т.е. закономерностей изоморфной взаимозаменяемости атомов в кристаллических структурах. Один из основных факторов, определяющих возможность замещения элементов в кристаллической структуре, – разность радиусов атомов металлов, не превышающая 15% [19, 20]. Если атомы компонентов существенно различаются по размерам или электронной структуре, возможно внедрение атомов одного элемента в междоузлия решетки, образованной другим элементом, как отмечено в монографии [20].

Поэтому в настоящей работе для исследования пленки сульфида свинца для легирования были выбраны ионы Fe^{2+} с радиусом 0.061 нм в низкоспиновом состоянии и 0.078 нм в высокоспиновом состоянии, что значительно меньше радиуса ионов Pb^{2+} (0.119 нм). Разность ионных радиусов железа и свинца превышает 15%, что указывает на возможность образования твердого раствора внедрения. Отметим, что в литературе рассматриваются пленки PbS, содержащие не менее 1 ат. % ионов железа [10, 11, 14]. Анализ научной литературы показывает отсутствие сведений о влиянии меньших концентраций ионов Fe^{2+} в структуре PbS на его свойства, т.е. слабелегированных пленок PbS : Fe. Для исключения влияния размерного эффекта в настоящей работе предметом исследования служили гидрохимически осажденные пленки PbS : Fe с размером кристаллитов ~1 мкм.

Известно [21], что гидрохимическое осаждение – наиболее перспективный метод синтеза пленок PbS, поскольку позволяет эффективно варьировать свойства за счет введения либо оксидантов, либо легирующих добавок. Методика расчета, предложенная в работе [22], позволяет прогнозировать образование твердой фазы PbS, а знание особенностей зародышеобразования и механизма роста пленок сульфидов металлов при осаждении тиомочевинной [23] позволяет выбрать

составы реакционных смесей, необходимые для осаждения тонкопленочного PbS с необходимыми свойствами.

Цель данной работы – исследование эволюции морфологии, структурных и оптических свойств легированных пленок PbS, полученных гидрохимическим осаждением из цитратно-аммиачных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки сульфида свинца PbS получали гидрохимическим осаждением на стеклянные подложки из цитратно-аммиачных растворов с pH 12.2 в результате взаимодействия цитратного комплекса свинца $\text{Pb}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ с тиомочевинной $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$. Реакционная ванна содержала 0.04 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0.35 М $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 0.58 М $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$, 0.15 М NH_4I при варьировании концентрации хлорида железа FeCl_2 от 10^{-5} до 7×10^{-3} М. В приготовленную реакционную смесь помещали предварительно обезжиренные стеклянные подложки размером 30×24 мм, закрепленные во фторопластовые держатели. Гидрохимическое осаждение проводили при 353 К в течение 90 мин в термостате ТС–ТБ–10, обеспечивающем точность поддержания температуры ± 0.1 К.

Кристаллическую структуру синтезированных пленок PbS и PbS : Fe изучали методом рентгеновской дифракции. Экспериментальные рентгенограммы получали в интервале углов 2θ от 20 до 100 град. Анализ экспериментальных спектров выполняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программного пакета Full-Prof [24] с использованием эталонной функции разрешения прибора.

Для качественной и визуальной оценки размера ОКР и деформаций использовали традиционное уравнение Уильямсона–Холла [25]:

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

где $\Delta\theta$ – полуширина рефлекса в радианах, D – средний размер областей когерентного рассеяния, принимаемый за средний размер частиц, λ – длина волны используемого рентгеновского излучения, $\epsilon = \Delta d/d$ – деформация, d – межплоскостное расстояние.

Толщину полученных пленок оценивали с помощью интерференционного микроскопа (микробиинтерферометра Линника) МИИ–4М с погрешностью измерения, равной 10%.

Изучение структурно-морфологических характеристик и элементного состава проводили методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа MIRA 3 LMU при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ, а также растрового электронного микро-

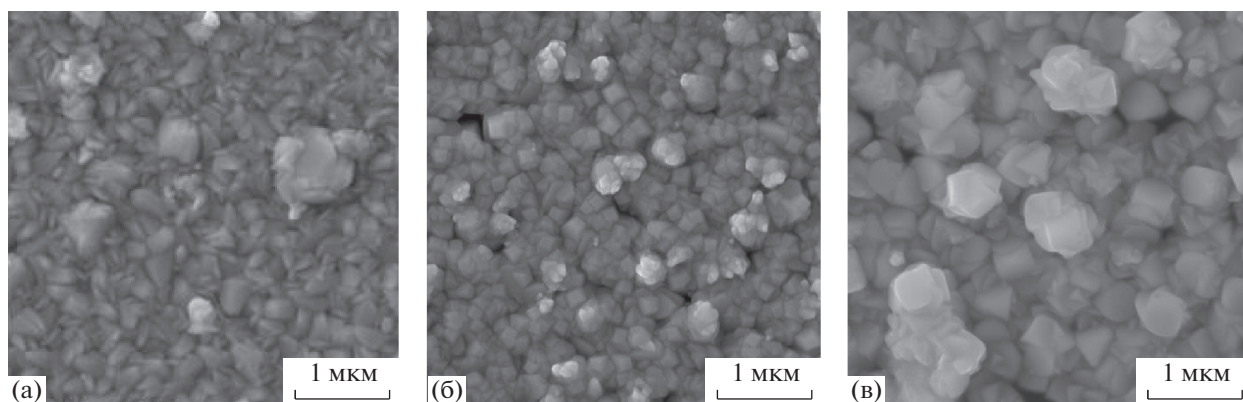


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения нелегированной пленки PbS (а) и пленок PbS : Fe, полученных из реакционной ванны, содержащей 5×10^{-3} (б) и 7×10^{-3} М (в) хлорида железа.

скопа JEOLJSM-5900 LV с приставкой для энерго-дисперсионного (EDX) анализа (EDS Inca Energy 250). Точность определения элементного состава пленок составляла $\sim 10\%$.

Оптические исследования пленок PbS и PbS : Fe проводили в ближнем ИК-диапазоне в интервале $0.2 < E < 1.2$ эВ при 300 и 90 К с использованием призмного спектрометра. Спектры поглощения $\alpha(E)$ рассчитывали из экспериментально полученных спектров пропускания $t(E)$ без учета отражения по формуле

$$\alpha(E) = \frac{1}{d_f} \ln \left(\frac{1}{t(E)} \right), \quad (2)$$

где d_f – толщина пленки, $t(E) = I/I_0$ – пропускание пленки, I и I_0 – интенсивность света, прошедшего через пленку и через подложку, соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфология пленок PbS : Fe

Гидрохимическим осаждением получены зеркальные серебристо-серые пленки сульфида свинца с хорошей адгезией к подложке из стекла, толщина которых уменьшалась от 400 нм для нелегированного образца PbS до 270 и 250 нм для пленок PbS : Fe, полученных в присутствии 5×10^{-3} и 7×10^{-3} М FeCl₂ соответственно.

Электронно-микроскопические изображения полученных пленок (рис. 1) демонстрируют значительное различие гранулометрического состава кристаллитов, формирующих поверхность нелегированной пленки PbS (рис 1а). Поверхность нелегированной пленки характеризуется плотной однородной структурой, преимущественно сформированной из зерен размером ~ 200 – 260 нм, доля единичных агломератов размером 540 – 580 нм не превышает 1%.

Введение соли хлорида железа(II) в реакционную ванну существенно отражается на морфологии пленки PbS. Так, в присутствии 5×10^{-3} М в реакторе FeCl₂ тонкопленочное покрытие представляет однородную структуру с размером зерен 190 – 260 нм (рис. 1б). Формирование пленки PbS в присутствии 7×10^{-3} М FeCl₂ сопровождается образованием в основном полиэдрических зерен с размером частиц от 230 до 380 нм с включением достаточно крупных агрегатов ~ 1.0 мкм (рис. 1в).

Элементный анализ нелегированной пленки PbS свидетельствует о том, что как отдельные кристаллиты, так и поверхность пленки состоят преимущественно из свинца, серы и йода, содержание которых в среднем по нескольким измерениям составляет 50.2, 47.7 и 2.1 ат. % соответственно. В тонкопленочном сульфиде свинца, синтезированном из реакционной смеси, содержащей 5×10^{-3} М хлорида железа, только в двух точках из семи обнаружено 1.8 и 1.4 ат. % железа при среднем содержании 0.5 ат. %. Кроме того, в этом слое сульфида свинца происходит незначительное снижение содержания серы (на 0.3 ат. %) и йода (на 0.2 ат. %) по сравнению с нелегированной пленкой.

Элементный анализ пленки PbS : Fe, полученной из реакционной ванны при превышении в 1.4 раза концентрации хлорида железа (7×10^{-3} М), показано, что ее формирование происходит с отклонением от стехиометрии по свинцу (47.7 ат. %) и избытке серы (50.7 ат. %). В отличие от предыдущей пленки PbS : Fe железо распределено достаточно однородно, составляя в среднем ~ 0.5 ат. %.

Для удобства мы обозначили пленки, полученные из растворов с концентрацией FeCl₂ 0.5×10^{-3} , 1×10^{-3} , 5×10^{-3} , 7×10^{-3} М как PbS : Fe(0.5), PbS : Fe(1), PbS : Fe(5), PbS : Fe(7).

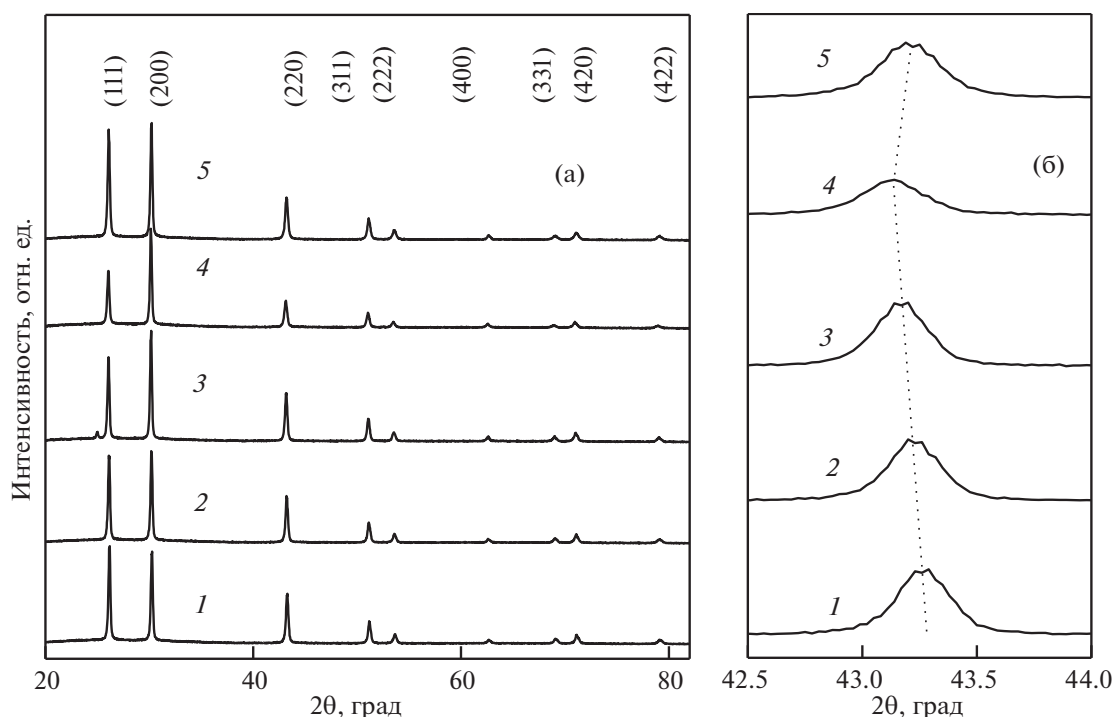


Рис. 2. Рентгенограммы (а) и фрагмент рентгенограмм (б) с рефлексом (220) пленок PbS – кривая 1, PbS : Fe(0.5) – 2, PbS : Fe(1) – 3, PbS : Fe(5) – 4, PbS : Fe(7) – 5.

Структурные свойства

Рентгенограммы тонкопленочных образцов чистого PbS и PbS, легированных железом, приведены на рис. 2. На рентгенограммах всех синтезированных пленок PbS : Fe наблюдается лишь набор дифракционных отражений, соответствующих кубической гранецентрированной решетке типа NaCl (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, № 225), структурный тип B1.

Это указывает на вхождение атомов железа в решетку. С увеличением содержания соли железа в реакторе от 0 до 3×10^{-3} М на полученных рентгенограммах пленок наблюдается смещение дифракционных отражений в область малых углов (рис. 2б), что соответствует увеличению периода решетки с 0.59321 до 0.59423 нм. Поскольку размер иона свинца Pb^{2+} ($R = 0.119$ нм) значительно больше, чем иона железа Fe^{2+} ($R = 0.061$ нм для низкоспинового состояния иона железа или $R = 0.078$ нм для высокоспинового состояния) [26], то обнаруженный рост параметра решетки невозможно объяснить замещением иона Pb^{2+} ионом Fe^{2+} .

Для выявления мест локализации железа в ячейке мы построили карты электронной плотности в решетке, возможность построения которых заложена компьютерной программой Full-Prof [24]. Мы нашли дополнительную плотность в междоузлиях с координатами (1/8, 1/8, 1/8) и предположили, что она связана с рассеянием на

атомах железа. Для подтверждения данного предположения мы сняли рентгенограмму осадка в виде порошка, образующегося при синтезе. Наилучшая сходимость расчета и эксперимента была достигнута в модели, в которой атомы железа внедряются в междоузлия решетки сульфида свинца, а в подрешетке свинца возникает эквивалентное количество вакансий. Концентрация внедренных атомов Fe и эквивалентное количество вакансий в подрешетке Pb составило 0.039(2), что соответствует формуле $Pb_{0.961}Fe_{0.039}S$. Таким образом, как мы и предполагали, железо заполняет междоузлия, образуя раствор внедрения. При этом параметр решетки увеличился до 0.59452(1) нм. Принимая, что параметр решетки при небольших концентрациях железа пропорционален его количеству в междоузлиях, мы можем оценить его зависимость от мольной концентрации хлорида железа в растворе. Данные показаны в табл. 1. Отметим, что наши оценки дают концентрацию атомов железа в решетке слабелегированных пленок меньше 1 ат. %. Это может объяснить, почему ионы железа не были обнаружены при энергодисперсионном анализе.

Для пленки PbS : Fe(7), как видно из табл. 1, параметр решетки уменьшается до 0.59338(2), что близко к значению a , определенному для пленки PbS : Fe(0.5), и может быть обусловлено, по нашему мнению, процессом частичного замещения свинца. Поскольку в этом случае часть ионов же-

Таблица 1. Параметры пленок PbS : Fe

Пленка	$c \times 10^3$, М	a , Å	$x(\text{Fe})$	$\langle \Delta d/d \rangle \times 10^4$	D , нм
PbS	0	5.9321(2)	0	19.4	223
PbS : Fe(0.5)	0.5	5.9336(1)	0.0046	20.4	155
PbS : Fe(1)	1	5.9346(1)	0.0075	20.9	243
PbS : Fe(5)	5	5.9423(1)	0.031	25.1	204
PbS : Fe(7)	7	5.9338(2)		28.7	283

Обозначения: c – фактическая концентрация FeCl_2 в растворе, a – параметр решетки, $x(\text{Fe})$ – оцененная концентрация ионов железа в решетке PbS, $\langle \Delta d/d \rangle$ – средняя по решетке микродеформация, D – размер областей когерентного рассеяния.

леза находится в междоузлиях решетки PbS, а часть – на позициях Pb^{2+} , мы не можем оценить концентрацию ионов железа в этой наиболее легированной пленке, как это сделано для пленок с меньшим легированием.

Второй заметный эффект введения железа в пленки PbS – уширение линий на рентгенограммах пленок. Используя традиционное уравнение Уильямсона–Холла (1), приведенное выше, мы оценили размер областей когерентного рассеяния и величину микродеформаций в пленках (табл. 1). Видно, что размер ОКР согласуется с данными электронной микроскопии. Отметим, что рост микродеформаций в зависимости от содержания железа может быть связан с локальными искажениями кристаллической решетки, которые возникают в результате внедрения ионов железа в междоузлия и одновременного возникновения вакансий в подрешетке свинца.

Оптические свойства

На рис. 3а показаны спектры поглощения $\alpha(E)$ исследуемых пленок PbS : Fe, измеренные при комнатной температуре. Введение ионов железа приводит к появлению дополнительной интенсивной полосы поглощения при ~ 0.3 эВ для пленок PbS : Fe(0.5) и PbS : Fe(1) и слабой дополнительной полосы поглощения при ~ 0.45 эВ на фоне полосы с максимумом при 0.6 эВ, которая наблюдается и в исходной, и в легированных пленках. При этом форма спектра в области края фундаментального поглощения практически не меняется. Последующее увеличение содержания железа в сульфиде свинца приводит к тому, что полоса поглощения при 0.3 эВ смещается в высокоэнергетическую область, и сильному сдвигу края поглощения в сторону больших энергий. Наблюдаемые различия между спектрами поглощения пленок PbS, PbS : Fe(0.5) и PbS : Fe(1) и спектром поглощения пленки PbS : Fe(5) свидетельствуют о существенной перестройке зонной структуры, которое происходит при введении в раствор допирующей добавки железа больше, чем 1×10^{-3} М.

Рассмотрим, как изменяется ширина запрещенной зоны сульфида свинца в зависимости от легирования ионами железа. Известно, что в сульфиде свинца край поглощения формируется прямыми межзонными переходами [27, 28]. В этом случае дисперсия коэффициента поглощения в области края описывается формулой

$$\alpha = \frac{[A(\hbar\omega - E_g)]^{1/2}}{\hbar\omega}, \quad (3)$$

где $\hbar\omega$ – энергия фотона, $A = \text{const}$ – коэффициент, не зависящий от частоты [29]. Следовательно, для оценки ширины запрещенной зоны спектральные зависимости коэффициента поглощения следует отложить в координатах $(\alpha E)^2 \leftrightarrow E$ (рис. 3б). Экстраполяция линейной части экспериментальной кривой на ось абсцисс позволяет оценить величину запрещенной зоны (рис. 3б).

Ширина запрещенной зоны в нелегированной пленке PbS составляет 0.44 эВ, что несколько выше, чем в монокристаллическом сульфиде свинца (0.41 эВ) [27]. Введение легирующей добавки FeCl_2 в реакционную ванну приводит к уменьшению E_g до 0.41 эВ для пленки PbS : Fe(0.5) и 0.42 эВ для пленки PbS : Fe(1). Для пленки PbS : Fe(5) ширина запрещенной щели, как отмечалось при анализе спектра поглощения, увеличивается до 0.58 эВ. В работах [10, 11, 14] введение допантов в виде солей железа приводило к значительному увеличению ширины запрещенной зоны сульфида свинца (до 2 эВ), связанному с размерным эффектом, сопровождающим уменьшение размеров кристаллитов пленки.

Охлаждение исследуемых пленок до $T = 90$ К приводит к небольшому сдвигу края поглощения в низкоэнергетическую сторону (“красный сдвиг”) как в нелегированном сульфиде свинца, так и в пленках PbS : Fe(0.5) и PbS : Fe(1) (рис. 3в). Красный сдвиг края поглощения типичен для сульфида свинца [27, 28]. Интенсивности дополнительных полос поглощения при 0.3 и 0.45 эВ в слаболегированных пленках PbS : Fe(0.5) или PbS : Fe(1) меняются при понижении температуры противоположным образом: низкоэнергетическая полоса при 0.3 эВ уменьшается, а высоко-

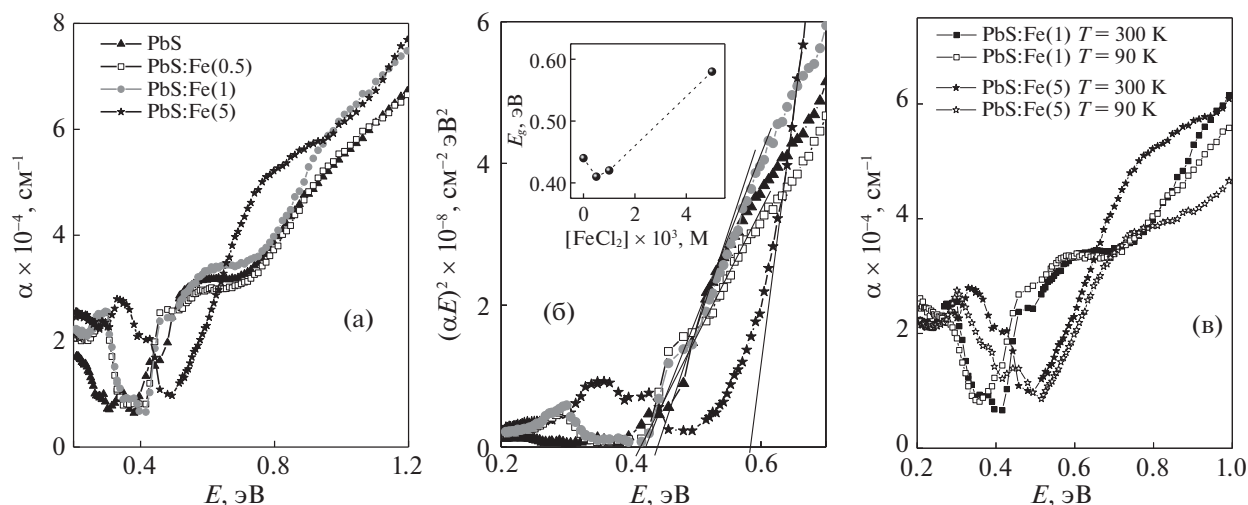


Рис. 3. Спектры поглощения пленок PbS : Fe при $T = 300$ К (а) и построенные в координатах $(\alpha E)^2 \leftrightarrow E$ (б), спектры поглощения пленки PbS : Fe(1) при $T = 300$ и 90 К (в). Во вставке на рис. 3б показана зависимость ширины запрещенной зоны от легирования.

энергетическая — растет. Это указывает на общую природу данных полос поглощения. Мы полагаем, что наблюдаемая эволюция полос поглощения, связанных с ионами Fe^{2+} , может быть объяснена перераспределением заселенности примесных уровней, формируемых при легировании.

Для пленки PbS : Fe(5) понижение температуры приводит к сдвигу края фундаментального поглощения в высокоэнергетическую область спектра (“синий сдвиг”), и уменьшению полосы поглощения при 0.7 эВ (рис. 3в). При этом изменяется низкоэнергетических примесных полос поглощения в области 0.3 – 0.5 эВ более сложные: видно уменьшение интенсивности полосы в центре одновременно с увеличением поглощения и появлением узкой полосы.

Необходимо обратить внимание на то, что, по данным рентгеноструктурного анализа, в пленках PbS : Fe(0.5), PbS : Fe(1) и PbS : Fe(5) ионы железа внедряются в междоузлия решетки сульфида свинца, а в пленке PbS : Fe(7) часть ионов железа начинает замещать ионы свинца. Можно предположить, что в случае внедрения ионов Fe^{2+} в междоузлия, ионы железа формируют в запрещенной щели примесные уровни, которые и отвечают за возникновение полос поглощения при 0.3 и 0.45 эВ. При последующем увеличении легирования замещение части ионов свинца ионами железа приводит к перестройке зонной структуры, в результате чего ширина запрещенной щели увеличивается. При этом достаточно появления небольшого количества ионов на позиции замещения, чтобы это проявилось в изменениях электронной структуры. Рентгеноструктурные методы исследования оказываются менее чувствительными к определению концентрации, при которой начина-

ется замещение свинца железом в силу существования конкурирующего вклада увеличения решетки при внедрении Fe^{2+} в междоузлия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы пленки сульфида свинца, полученные на стеклянных подложках гидрохимическим осаждением из аммиачно-цитратной ванны, содержащей от 10^{-5} до 7×10^{-3} М легирующей примеси FeCl_2 . Показано, что с повышением концентрации хлорида железа до 5×10^{-3} М в реакционной ванне пленки PbS содержат избыток свинца и неоднородное распределение железа, их толщина уменьшается от 400 до 270 нм, а наблюдаемый размер кристаллитов не превышает 200 – 280 нм. Увеличение концентрации FeCl_2 до 7×10^{-3} М приводит к формированию пленки из зерен размером 230 – 380 нм с равномерным содержанием железа в пленке и нестехиометрией по сере.

По данным рентгеноструктурного анализа, положение иона Fe^{2+} в кристаллической решетке сульфида свинца зависит от концентрации легирующей соли железа. При концентрации допанта до 5×10^{-3} М (что соответствует 0.031 ионам железа) Fe^{2+} занимает междоузельное положение. При увеличении концентрации ионов железа они частично замещают ионы свинца, формируется твердый раствор замещения.

Оптические данные для пленок PbS : Fe, синтезированных из реакционной ванны с концентрацией соли железа не более 1×10^{-3} М, которые представляют собой твердые растворы внедрения, свидетельствуют о появлении в запрещен-

ной зоне двух примесных уровней, связанных с ионами железа.

Увеличение легирования ионами железа и появление в сульфиде свинца твердого раствора замещения приводит к объединению верхнего примесного уровня с краем дна зоны проводимости и сдвигу края поглощения в сторону более высоких энергий. При этом низкоэнергетический примесный уровень, который также формируется в щели ионами железа, смещается к высоким энергиям. Обнаруженное различие отклика спектров поглощения на изменение температуры в пленках PbS : Fe(1) и PbS : Fe(5) свидетельствует о зарождении фазы ТРЗ в сульфиде уже при 5×10^{-3} М хлорида железа в реакционной ванне.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006, гранта РФФИ № 18-29-11051 и УНУ НМК ИФМ в рамках государственного задания ФАНО России (тема “Поток” № АААА-А18-118020190112-8). Оптические исследования выполнены в рамках государственного задания ФАНО России для ИФМ УрО РАН (тема “Спин”, № АААА-А18-118020290104-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saran R., Curry R.J.* // Nat. Phot. 2016. V. 10. № 2. P. 81. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.280>
2. *Keyes R.J.* Optical and Infrared Detectors // Topics in Applied Physics. New York: Springer-Verlag, 1980. 328 p. <https://doi.org/10.1007/3-540-10176-4>
3. *Zogg H., Alchalabi K., Zimin D.* // Def. Sci. J. 2001. V. 51. № 1. P. 53. <https://doi.org/10.14429/dsj.51.2205>
4. *Preier H.* // Semicond. Sci. Technol. 1990. V. 5. № 3S. P. S12. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/5/3S/004>
5. *Kouissa S., Djemel A., Aida M.S., Djouadi M.A.* // Sensors & Transducers. 2015. V. 193. № 10. P. 106. https://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/P_2743.htm
6. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* // Техносферная безопасность. 2015. Т. 1. № 6. С. 32.
7. *Кайданов В.И., Равич Ю.И.* // УФН. 1985. Т. 145. С. 51–86.
8. *Thielsch R., Bohme T., Reiche R. et al.* // Nanostr. Mater. 1998. V. 10. № 2. P. 131. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(98\)00056-7](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(98)00056-7)
9. *Yücel E., Yücel Y.* // Optik. 2017. V. 142. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.04.104>
10. *Ravishankar M.S., Balu A.R., Usharani K. et al.* // Optik. 2017. V. 134. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.01.010>
11. *Rakesh H., Joshi K., Kanjilal A., Sehgal H.K.* // Nanotech. 2003. V. 14. № 7. P. 809. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/7/320>
12. *Yücel E.* // Ceramics International. 2017. V. 43. № 1. P. 407. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.173>
13. *Gassoumi A.* // J. Mol. Struct. 2016. V. 1116. P. 67. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.03.007>
14. *Moreno O.P., Pérez R.G., Portillo M.C. et al.* // Optik. 2016. V. 127. № 22. P. 10273. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.08.036>
15. *Vaganova I.V., Maskaeva L.N., Markov V.F. et al.* // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. № 6. P. 811. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-6-811-822>
16. *Azadi Motlagh Z., Azim Araghi M.E.* // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. P. 025017. <https://doi.org/10.5923/j.ajcmp.20150502.02>
17. *Maskaeva L.N., Markov V.F., Mostovshchikova E.V. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 766. P. 402. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.263>
18. *Sifi C., Sliman M., Merad H.* // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2012. V. 28. P. 012031. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/28/1/012031>
19. *Урусов В.С.* Теория изоморфной смешимости. М.: Наука, 1977. 253 с.
20. *Юм-Розери В.* Введение в физическое металловедение / Пер. с англ. В.М. Глазова и С.Н. Горина. М.: Металлургия, 1965. 203 с.
21. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н.* Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
22. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. Т. 63. № 7. С. 1523. (*Markov V.F., Maskaeva L.N.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 7. P. 1523) <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0630-7>
23. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 8. С. 1421.
24. *Rodriguez-Carvajal J.* // Physica B. 1993. V. 192. № 1–2. P. 55. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
25. *Williamson G.K., Hall W.H.* // Acta Metallur. 1953. V. 1. № 1. P. 22. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
26. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. 1976. V. A32. № 5. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
27. *Scanlon W.W.* // J. Phys. Chem. Solid. 1959. V. 8. P. 423. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90379-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90379-8)
28. *Kanazawa H., Adachi S.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 11. P. 5997. <https://doi.org/10.1063/1.367466>
29. *Pankove J.I.* Fundamental Absorption // Optical Processes in Semiconductors. New York: Courier Dover Publications, 1971. P. 34.