

03,19

Тепловое расширение ограниченных полупроводниковых твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$

© С.И. Садовников

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 2 июля 2018 г.

В окончательной редакции 21 декабря 2018 г.

Принята к публикации 27 декабря 2018 г.

Методом химического соосаждения из водных растворов ацетата свинца и нитрата серебра в присутствии сульфидизатора, комплексообразующих и стабилизирующих агентов синтезированы однофазные порошки кубических твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$ с максимальным относительным содержанием серебра до $x = 0.12$. Методом дилатометрии в области температур 295–580 К впервые измерено тепловое расширение синтезированных полупроводниковых твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$. Показано, что замещение атомов свинца атомами серебра в $Ag_xPb_{1-x}S$ приводит к небольшому понижению коэффициента термического расширения, связанному с изменением ангармонизма атомных колебаний.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-10104) в ИХТТ УрО РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2019.06.47679.182

1. Введение

В последние годы вырос интерес к сульфидным твердым растворам, расширяющим возможность модификации решеточных и электронных свойств сульфидов. Сульфиды свинца и серебра PbS и Ag_2S — одни из наиболее востребованных полупроводников, однако сведения об их твердых растворах $Ag_xPb_{1-x}S$ крайне ограничены.

В нормальных условиях крупнокристаллический (bulk) сульфид свинца является прямым узкозонным полупроводником с кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структурой $B1$. При температуре 300 К ширина запрещенной зоны E_g монокристаллического сульфида свинца и поликристаллических пленок PbS равна 0.41–0.42 eV [1,2]. Сульфид свинца PbS применяется в таких устройствах как фотодетекторы с широким (от инфракрасного до ультрафиолетового) диапазоном излучения, солнечные элементы с высоким коэффициентом полезного действия, термоэлектрические преобразователи, оптические переключатели [3]. Крупнокристаллический сульфид серебра с моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) структурой акантита α - Ag_2S является прямым полупроводником с шириной запрещенной зоны около ~ 0.9 eV [4,5]. Сульфид серебра Ag_2S широко используется как материал для электронных и сенсорных устройств [6,7]. В работе [8] показано, что получение композиционного материала $Ag_xPb_{1-x}S$ на основе твердых растворов узкозонного PbS и широкозонного Ag_2S позволяет добиться пошагового изменения ширины запрещенной зоны и регулирования сенсорной чувствительности твердых растворов к оксидам азота.

Сульфиды и сульфидные твердые растворы чаще всего используются в виде пленок на подложках, поэтому для

их применения при повышенной температуре нужны данные о термическом расширении.

Согласно [9], коэффициент термического расширения поликристаллического PbS при температуре 300 К составляет $(19-20) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а по данным [10] равен $29.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Коэффициент термического расширения пленки PbS измеряли в работах [11,12]. Согласно [11], при охлаждении пленки PbS от 423 до 293 К период кристаллической решетки a уменьшился от 0.59637 до 0.59326 nm, и такому изменению периода соответствует коэффициент термического расширения $\alpha(423 \text{ K})$, равный $\sim 40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. При повторном нагреве пленки PbS от 293 до 393 К период решетки увеличился, чему соответствовал коэффициент $\alpha(393 \text{ K})$ около $\sim 28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Согласно *in situ* исследованию теплового расширения пленок PbS при температуре до 473 К [12], коэффициент термического расширения составил $(37-39) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и близок к величине α , определенной в работе [11].

Согласно [13], коэффициент линейного термического расширения крупнокристаллического акантита α - Ag_2S равен $\sim 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Недавно тепловое расширение крупнокристаллического и нанокристаллического порошков сульфида серебра изучили в работах [14-16], согласно которым изотропный линейный коэффициент термического расширения нанокристаллического акантита α - Ag_2S в области температур $\sim 300-400 \text{ K}$ равен $(22-24) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и примерно в 1.2–1.3 раза больше, чем α_{ac} крупнокристаллического акантита.

Из-за различия кристаллических структур сульфиды PbS и Ag_2S имеют ограниченную взаимную растворимость. Согласно [17], предельная растворимость крупнокристаллического Ag_2S в PbS достигается при 970 К и не

превышает 0.4 mol.%. Авторы [8] сумели получить пленки твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$, в которых величина x изменялась от 0 до 0.16. По сравнению с данными [17], твердые растворы с $x > 0.08$ были пересыщенными.

Никаких сведений о тепловом расширении твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$ в литературе нет. В связи с этим целью настоящей работы является изучение теплового расширения твердых растворов сульфидов свинца и серебра и определение их коэффициента термического расширения.

2. Образцы и экспериментальные методы

Тонкодисперсные порошки сульфидов PbS и Ag_2S и сульфидных твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$ синтезировали методом химического осаждения из водных растворов ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$, нитрата серебра $AgNO_3$, цитрата натрия $Na_3C_6H_5O_7$, гидроксида аммония NH_4OH и тиокарбамида $(NH_2)_2CS$ по ранее предложенной методике [8]. Во всех реакционных смесях концентрация NH_4OH составляла $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, концентрации тиокарбамида и цитрата натрия были одинаковы и равны $0.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Концентрации ацетата свинца и нитрата серебра меняли в интервалах 0.01–0.05 и 0.001 – $0.015 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ соответственно. При осаждении тиокарбамида как источник ионов серы являлся сульфидизатором. Попытка использовать сульфид натрия Na_2S как сульфидизатор оказалась неудачной вследствие почти мгновенного осаждения сульфида серебра вместо сульфидного твердого раствора $Ag_xPb_{1-x}S$. Использование тиокарбамида позволило снизить скорость осаждения сульфида серебра благодаря образованию комплексов $[Ag(N_2H_4CS)_3]^+$. Комплексообразующим агентом, препятствующим быстрому осаждению сульфида свинца, был цитрат натрия.

Осаждение проводили в щелочной среде при температуре 298 К и pH от 10 до 11 в течение 3 h. Продолжительность нахождения полученного осадка в растворах составляла 2 h. Осажденные порошки промывали дистиллированной водой методом декантации, фильтровали и сушили на воздухе при температуре 323 К.

Все осажденные порошки исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении. Рентгеновские измерения проводили в интервале углов $2\theta = 20$ – 85° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем сканирования 10 s в точке. Рентгенограммы численно анализировали с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus [18].

Микроструктуру и элементный состав порошков твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$ изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с энерго-дисперсионным рентгеновским анализатором JED 2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer.

Коэффициент термического расширения измеряли на цилиндрических образцах диаметром 5 mm, спрессо-

ванных под давлением $\sim 260 \text{ MPa}$ и спеченных в вакууме при температуре $\sim 470 \text{ K}$ из синтезированных отожженных порошков однофазных твердых растворов

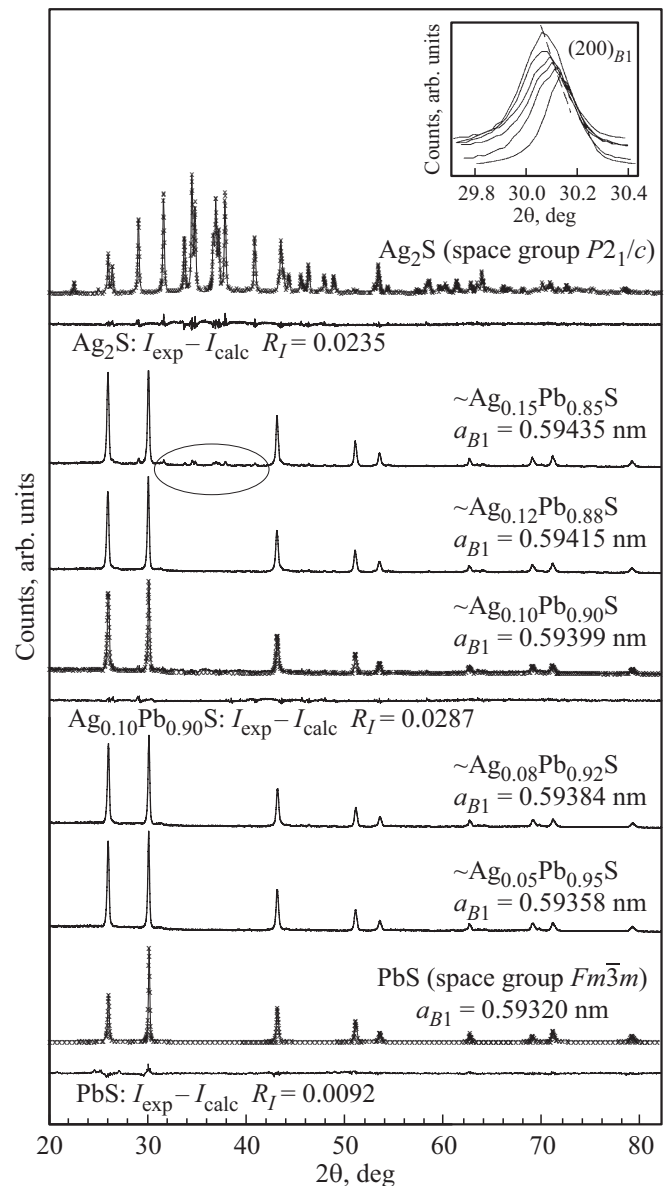


Рис. 1. Рентгенограммы сульфидов Ag_2S и PbS и ограниченных сульфидных твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$ ($x < 0.15$). Твердые растворы с $0.05 \leq x \leq 0.12$ имеют кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру и являются однофазными. Твердый раствор $Ag_{0.15}Pb_{0.85}S$ наряду с основной кубической фазой содержит до 4–5 wt.% моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) сульфида серебра Ag_2S , чьи отражения на рентгенограмме выделены овалом. На вставке показано смещение отражения $(200)_{B1}$ твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$ в область меньших углов 2θ при замещении атомов Pb атомами Ag (при увеличении x от 0 до 0.15). Для образцов Ag_2S , PbS и $Ag_{0.10}Pb_{0.90}S$ как пример минимизации дополнительно показаны расчетные рентгенограммы и разности ($I_{exp} - I_{calc}$) между экспериментальными и рассчитанными рентгенограммами, а также приведены факторы Ритвелда R_f . Периоды твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$ определены с точностью $\pm 0.00005 \text{ nm}$.

Экспериментальные соотношения интенсивностей I_{111}/I_{200} отражений $(111)_{B1}$ и $(200)_{B1}$

| Состав | PbS | Ag _{0.05} Pb _{0.95} S | Ag _{0.08} Pb _{0.92} S | Ag _{0.10} Pb _{0.90} S | Ag _{0.12} Pb _{0.88} S | Ag _{0.15} Pb _{0.85} S |
|-------------------|------|---|---|---|---|---|
| I_{111}/I_{200} | 0.62 | 1.12 | 1.14 | 1.15 | 1.16 | 1.17 |

Ag_xPb_{1-x}S. Длина образцов составляла ~ 4–6 mm. Перед прессованием порошки предварительно отжигали в вакууме 0.013 Pa (10^{-4} mm Hg) при медленном двухчасовом нагреве со скоростью $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ до 393 K и последующем вакуумном отжиге при 393 K в течение 2 h.

Измерения проводили на dilatометре NETZSCH DIL 402C в атмосфере гелия He при давлении $1.01 \cdot 10^5$ Pa и изменении температуры от 293 до 573 K с шагом 0.5 K. Скорость нагрева составляла $4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

3. Влияние состава на тепловое расширение твердых растворов Ag_xPb_{1-x}S

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, средний размер частиц в осажденных порошках Ag_xPb_{1-x}S составляет ~ 300–500 nm, а в порошках PbS и Ag₂S — ~ 100 и ~ 800 nm соответственно.

Рентгенограммы синтезированных порошков PbS, Ag₂S и твердых растворов Ag_xPb_{1-x}S представлены на рис. 1. Количественный анализ рентгенограммы сульфида серебра и сравнение с данными [19] показывает, что наблюдаемый набор дифракционных отражений соответствует моноклинному (пр. гр. $P2_1/c$) акантита α -Ag₂S. Порошок сульфида свинца PbS имеет кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру с периодом элементарной ячейки 0.5932 nm. Судя по рентгенограммам, твердые растворы Ag_xPb_{1-x}S с $x \leq 0.12$ тоже являются кубическими и однофазными, тогда как твердый раствор Ag_{0.15}Pb_{0.85}S является двухфазным и наряду с основной кубической фазой содержит до 4–5 wt.% моноклинного сульфида серебра. Об образовании твердых растворов свидетельствуют постепенное изменение соотношения интенсивностей отражений $(111)_{B1}$ и $(200)_{B1}$ (таблица) и смещение всех отражений в область меньших углов 2θ (рис. 1, вставка), т.е. небольшое увеличение периода a_{B1} кубической решетки от 0.59320 до 0.59435 nm при замещении свинца серебром. Для образцов Ag₂S, PbS и Ag_{0.10}Pb_{0.90}S как пример минимизации дополнительно показаны расчетные рентгенограммы и разности ($I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}$) между экспериментальными и рассчитанными рентгенограммами. Малая величина факторов Ритвелда R_I подтверждает высокую точность выполненного полнопрофильного анализа.

Количественный анализ рентгенограмм ограниченных твердых растворов Ag_xPb_{1-x}S, выполненный с использованием программного обеспечения [18], подтвердил, что наблюдаемое увеличение периода a_{B1} кубической решетки обусловлено замещением атомов Pb атомами Ag. Согласно [20], радиусы иона свинца Pb^{2+} и иона серебра

Ag⁺ составляют 0.120 nm и 0.126 nm соответственно. Количественный анализ рентгенограмм позволил также оценить величину x , т.е. относительное содержание серебра в металлической подрешетке, с точностью ± 0.015 .

Для оценки относительного содержания серебра и свинца было использовано также изменение периода решетки твердых растворов Ag_xPb_{1-x}S. Ограниченные твердые растворы замещения Ag_xPb_{1-x}S сохраняют кубическую структуру сульфида PbS, поэтому можно принять, что решетка сульфида серебра в области ограниченной растворимости искажается до кубической. Согласно [14,15], объем элементарной ячейки моноклинного сульфида серебра при 273 K равен 0.2260 nm^3 , поэтому период модельной кубической элементарной ячейки с этим же объемом равен $a_{\text{Ag}_2\text{S}}^* = 0.6091 \text{ nm}$. Если в первом приближении период кубической решетки a_{ss} твердого раствора при замещении свинца серебром меняется линейно по правилу Вегарда, то используя значения $a_{\text{PbS}} = 0.5932 \text{ nm}$ и $a_{\text{Ag}_2\text{S}}^* = 0.5996 \text{ nm}$, можно оценить относительное содержание Ag₂S и Ag в твердом растворе замещения как $z = (a_{\text{ss}} - a_{\text{PbS}})/(a_{\text{Ag}_2\text{S}}^* - a_{\text{PbS}})$ и $x_{\text{Ag}} = 2z$.

Согласно оценкам, сделанным с помощью минимизации рентгенограмм, с одной стороны, и по изменению периода решетки, с другой стороны, синтезированные твердые растворы Ag_xPb_{1-x}S имеют состав ~ Ag_{0.05}Pb_{0.95}S, ~ Ag_{0.08}Pb_{0.92}S, ~ Ag_{0.10}Pb_{0.90}S, ~ Ag_{0.12}Pb_{0.88}S и ~ Ag_{0.15}Pb_{0.85}S, т.е. относительное содержание серы в них немного меньше 1.

Элементный анализ твердых растворов Ag_xPb_{1-x}S был выполнен с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализа EDX. Как пример на рис. 2 показаны EDX спектры сульфида свинца PbS и твердых растворов Ag_{0.08}Pb_{0.92}S и Ag_{0.12}Pb_{0.88}S. В EDX спектре сульфида серебра (рис. 2, а) присутствуют только линии свинца и серы и слабая линия примесного кислорода в области 0.5 eV. Содержание Pb и S в порошке сульфида свинца равно 86.2 ± 0.4 и $13.2 \pm 0.5 \text{ wt.}\%$ и соответствует сульфиду ~ PbS_{0.99}. В спектрах твердых растворов наряду с линиями Pb и S наблюдаются линии серебра Ag в области около ~ 2.9 eV (рис. 2, b, c). Содержание Ag, Pb и S в твердых растворах ~ Ag_{0.08}Pb_{0.92}S и ~ Ag_{0.12}Pb_{0.88}S по данным EDX-анализа равно 3.6 ± 0.2 , 82.1 ± 0.4 , $12.9 \pm 0.5 \text{ wt.}\%$ и 5.9 ± 0.2 , 80.0 ± 0.4 , $13.1 \pm 0.5 \text{ wt.}\%$ соответственно и качественно согласуется с оценками относительного содержания Ag и Pb в твердых растворах по периоду решетки и путем минимизации рентгенограмм. Относительное содержание серы немного меньше стехиометрического и составляет ~ 0.93–0.94.

Линейный коэффициент термического расширения α_{aver} определяли как средний коэффициент в темпера-

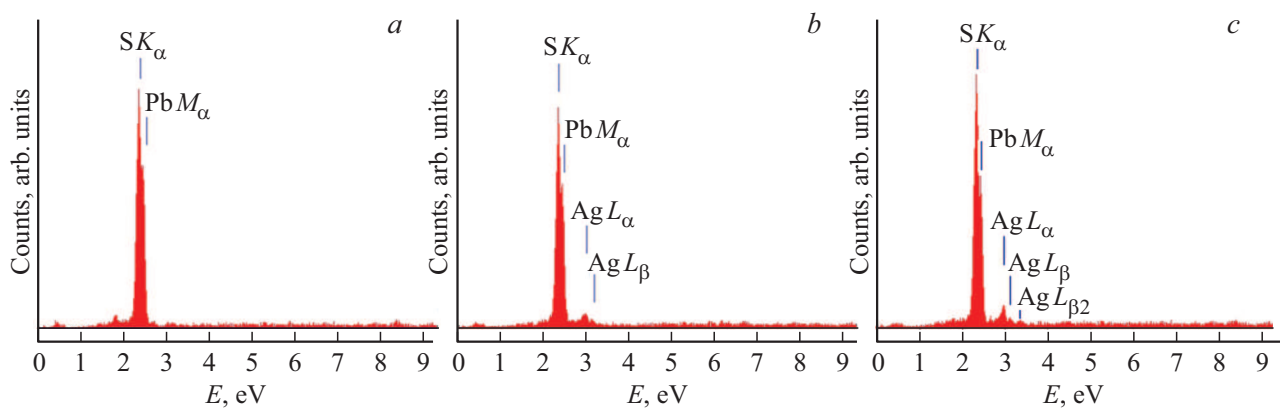


Рис. 2. Элементный EDX анализ порошков PbS (a), $\sim Ag_{0.08}Pb_{0.92}S$ (b) и $\sim Ag_{0.12}Pb_{0.88}S$ (c).

турном интервале между начальной температурой 293 К и температурой измерения T

$$\alpha_{aver}(T) = \frac{\Delta L}{L_{293K}\Delta T} = \frac{L(T) - L_{293K}}{L_{293K}(T - 293)}, \quad (1)$$

где $L(T)$, L_{293K} — длина образца при температуре T и при начальной температуре 293 К.

Температурные зависимости среднего линейного коэффициента термического расширения $\alpha_{aver}(T)$ образцов PbS, Ag_2S и твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$ показаны на рис. 3. На зависимости $\alpha_{aver}(T)$ сульфида серебра в области температур 455–485 К наблюдается скачкообразное увеличение коэффициента термического расширения, обусловленное фазовым переходом „акантит

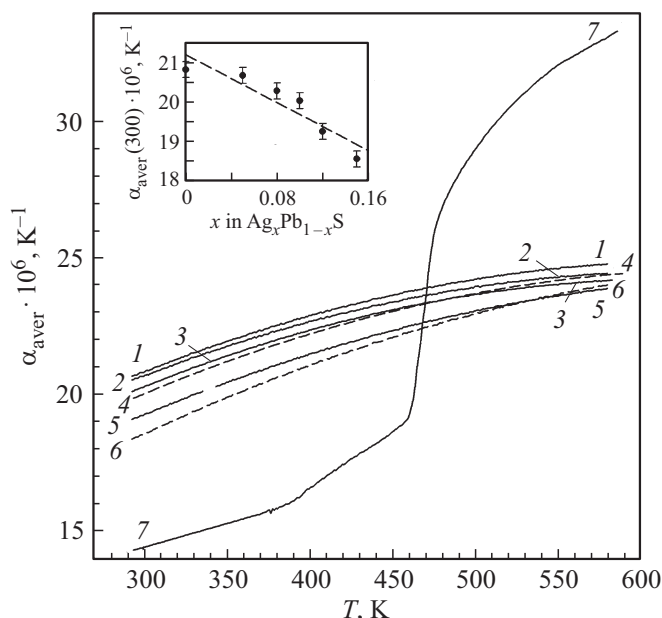


Рис. 3. Температурные зависимости среднего линейного коэффициента термического расширения $\alpha_{aver}(T)$ образцов PbS, Ag_2S и твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$: 1 — PbS, 2 — $Ag_{0.05}Pb_{0.95}S$, 3 — $Ag_{0.08}Pb_{0.92}S$, 4 — $Ag_{0.10}Pb_{0.90}S$, 5 — $Ag_{0.12}Pb_{0.88}S$, 6 — $Ag_{0.15}Pb_{0.85}S$, 7 — Ag_2S . На вставке показано изменение α_{aver} при 300 К от состава твердых растворов.

$\alpha-Ag_2S-\beta-Ag_2S$ аргентит“. Ранее аналогичный скачок α_{aver} сульфида серебра наблюдали в работе [15]. Замещение атомов свинца атомами серебра в твердых растворах приводит к небольшому уменьшению коэффициентов термического расширения (рис. 3, вставка). Коэффициенты термического расширения $\alpha_{aver}(T)$ сульфида PbS и твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$ в изученной области температур слабо увеличиваются с ростом T . Немного больший температурный рост α_{aver} наблюдается для твердого раствора $Ag_{0.15}Pb_{0.85}S$, содержащего примесь сульфида серебра. В изученной области температур зависимости $\alpha_{aver}(T)$ сульфида свинца PbS и твердых растворов $Ag_xPb_{1-x}S$ можно аппроксимировать полиномами второго порядка.

$$\begin{aligned} \text{PbS:} \quad & \alpha_{aver}(T) = 10.461 \cdot 10^{-6} \\ & + 4.529 \cdot 10^{-8}T - 3.545 \cdot 10^{-11}T^2 \text{ (K}^{-1}\text{)}, \\ \text{Ag}_{0.05}\text{Pb}_{0.95}\text{S:} \quad & \alpha_{aver}(T) = 10.525 \cdot 10^{-6} \\ & + 4.458 \cdot 10^{-8}T - 3.544 \cdot 10^{-11}T^2 \text{ (K}^{-1}\text{)}, \\ \text{Ag}_{0.08}\text{Pb}_{0.92}\text{S:} \quad & \alpha_{aver}(T) = 9.588 \cdot 10^{-6} \\ & + 4.705 \cdot 10^{-8}T - 3.769 \cdot 10^{-11}T^2 \text{ (K}^{-1}\text{)}, \\ \text{Ag}_{0.10}\text{Pb}_{0.90}\text{S:} \quad & \alpha_{aver}(T) = 9.282 \cdot 10^{-6} \\ & + 4.641 \cdot 10^{-8}T - 3.505 \cdot 10^{-11}T^2 \text{ (K}^{-1}\text{)}, \\ \text{Ag}_{0.12}\text{Pb}_{0.88}\text{S:} \quad & \alpha_{aver}(T) = 8.935 \cdot 10^{-6} \\ & + 4.383 \cdot 10^{-8}T - 3.106 \cdot 10^{-11}T^2 \text{ (K}^{-1}\text{)}, \\ \text{Ag}_{0.15}\text{Pb}_{0.85}\text{S:} \quad & \alpha_{aver}(T) = 7.328 \cdot 10^{-6} \\ & + 4.685 \cdot 10^{-8}T - 3.107 \cdot 10^{-11}T^2 \text{ (K}^{-1}\text{)}. \end{aligned}$$

Тепловое расширение твердого тела обусловлено ангармонизмом атомных колебаний. Для качественного описания теплового расширения в первом приближении потенциальную энергию $U(r)$ системы взаимодействующих атомов как функцию смещений $u = (r - r_0)$ записывают [21] в виде

$$U(u) = A_h u^2 / 2 - \beta u^3 / 3, \quad (2)$$

где $A_h = (\partial^2 U / \partial r^2)_{r=r_0}$ — постоянная, учитывающая вклад гармонических колебаний в потенциальную энер-

гию, $\beta = \frac{1}{2}(\partial^3 U / \partial r^3)_{r=r_0}$ — коэффициент ангармонизма атомных колебаний. С учетом распределения Больцмана среднее по времени отклонение $\langle u \rangle$ атома от положения равновесия определяется [21,22] как

$$\langle u \rangle = k_B T \beta / A_h^2, \quad (3)$$

а линейный коэффициент термического расширения имеет вид

$$\alpha(T) = (1/a_{293\text{K}}) d\langle u \rangle / dT = k_B \beta / (A_h^2 a_{293\text{K}}). \quad (4)$$

Тепловое расширение (или сжатие) твердого тела можно объяснить только при учете ангармонизма атомных колебаний, т.е. при $\beta \neq 0$, так как в гармоническом приближении, когда $\beta = 0$, коэффициент $\alpha = 0$ и тепловое расширение отсутствует. Из (4) ясно, что наблюдаемое уменьшение коэффициента термического расширения при замещении атомов Pb атомами Ag в твердых растворах $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ может быть обусловлено ростом периода решетки, с одной стороны, и уменьшением ангармонизма атомных колебаний, с другой стороны. Действительно, при увеличении x от 0 до 0.15 период a_{B1} твердых растворов вырос от 0.59320 до 0.59367 nm, однако такое увеличение периода недостаточно для уменьшения $\alpha_{\text{aver}}(300)$ от $20.84 \cdot 10^{-6}$ до $18.57 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Если коэффициент A_h при замещении свинца серебром остается постоянным, то наблюдаемое с ростом x снижение α_{aver} твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ обусловлено, в основном, уменьшением ангармонизма колебаний атомов. Косвенным подтверждением уменьшением ангармонизма могут служить данные [8] по спектрам комбинационного рассеяния (КР) пленок $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}_{1-\delta}$. Согласно этим данным, пики 133 и 425cm^{-1} , присутствующие в спектре КР сульфида свинца и отвечающие за колебания связей металл-сера, при увеличении содержания в твердых растворах более легких атомов серебра постепенно смещаются в высокочастотную область до 145 и 440cm^{-1} соответственно.

4. Заключение

Методом гидрохимического соосаждения из растворов ацетата свинца и нитрата серебра синтезированы порошки твердых растворов $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ с максимальным относительным содержанием серебра до $x = 0.12$, имеющие кубическую структуру типа B1. При большем содержании серебра в порошках появляется примесная фаза моноклинного сульфида серебра.

Установлено, что замещение свинца серебром в ограниченных твердых растворах $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($x \leq 0.15$) сопровождается небольшим ростом периода кубической решетки и небольшим снижением коэффициента термического расширения твердых растворов, которое обусловлено уменьшением ангармонизма атомных колебаний.

Автор благодарит Д.А. Ягодина за помощь в дилатометрических измерениях.

Список литературы

- [1] R.B. Schoolar, J.R. Dixon. Phys. Rev. **137**, 2A, 667 (1965).
- [2] J.N. Zimmell, J.D. Jensen, R.B. Schoolar. Phys. Rev. **140**, 1A, 330 (1965).
- [3] С.И. Садовников, А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Успехи химии **85**, 7, 731 (2016).
- [4] P. Junod. Helv. Phys. Acta **32**, 6–7, 567 (1959).
- [5] P. Junod, H. Hediger, B. Kilchör, J. Wullschlegler. Phil. Mag. **36**, 4, 941 (1977).
- [6] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. J. Mater. Chem. A **5**, 34, 17676 (2017).
- [7] С.И. Садовников, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Успехи химии **87**, 4, 303 (2018).
- [8] Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, Т.В. Виноградова, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Поверхность. Рентг., синхр. нейтр. исслед. **9**, 35 (2003).
- [9] С.И. Новикова, Н.Х. Абрикосов. ФТТ **5**, 7, 1913 (1963).
- [10] Yi Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, P.R.C. Kent. Phys. Rev. B **80**, 2, 024304 (2009).
- [11] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. ФТТ **51**, 11, 2237 (2009).
- [12] S.I. Sadovnikov, N.S. Kozhevnikova, A.A. Rempel, A. Magerl. Thin Solid Films **548**, 230 (2013).
- [13] H. Okazaki, A. Takano. Ztsch. Naturforsch. A **40**, 10, 986 (1985).
- [14] А.И. Гусев, С.И. Садовников, А.В. Чукин, А.А. Ремпель. ФТТ **58**, 2, 246 (2016).
- [15] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.V. Chukin, A.A. Rempel. Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 6, 4617 (2016).
- [16] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. J. Thermal Anal. Calorimetry **130**, 2, 1155 (2018).
- [17] Л.Е. Шелимова, В.Н. Томашик, В.И. Грицив. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). Наука, М. (1991). 256 с.
- [18] X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). ©2009 PANalytical B.V. Almedo, the Netherlands.
- [19] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Superlat. Microstr. **83**, 35 (2015).
- [20] Ю.Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. Химия, М. (1987). 390 с.
- [21] С.В. Вонсовский, М.И. Кацнельсон. Квантовая физика твердого тела. Наука, М. (1983). 336 с.
- [22] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. Solid State Physics. Cornell University, N.Y.–Chicago–London (1976). 826 p.

Редактор Д.В. Жуманов