

Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка  
Фізико-математичний факультет  
Кафедра фізики

**Дипломна робота (проект)**  
магістра

з теми: **«ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ І СТРУКТУРНИХ  
ВЛАСТИВОСТЕЙ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ  
ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ»**

***Виконала:***

студентка 2 курсу Fb1-M17 групи  
спеціальності 014 Середня освіта  
(Фізика)

***Циканюк Наташа Ігорівна***

***Керівник:***

кандидат фізико-математичних наук,  
доцент, доцент кафедри фізики  
***Оптасюк С.В.***

Рецензент:

кандидат педагогічних наук, доцент  
***Панчук О.П.***

**Кам'янець-Подільський – 2018 р.**

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП.....</b>	<b>4</b>
<b>РОЗДІЛ I. ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ І ЇХ ВЛАСТИВОСТІ.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1. Огляд сучасних перспективних термоелектричних матеріалів .....</b>	<b>7</b>
<b>1.2. Фізико-хімічні властивості телуриду свинцю.....</b>	<b>14</b>
<b>1.3. Термоелектричні властивості плюмбум телуру .....</b>	<b>18</b>
<i>1.3.1. Термоелектрична добротність.....</i>	<i>18</i>
<i>1.3.2. Рухливість і механізми розсіювання носіїв струму.....</i>	<i>21</i>
<i>1.3.3. Коефіцієнт термо-ерс.....</i>	<i>24</i>
<i>1.3.4. Теплопровідність телуриду свинцю .....</i>	<i>28</i>
<b>Висновок до розділу I.....</b>	<b>31</b>
<b>РОЗДІЛ II. Методи дослідження оптичних та структурних властивостей PbTe .....</b>	<b>32</b>
<b>2.1 Технологія синтезу тонких плівок халькогенідів свинцю .....</b>	<b>32</b>
<b>2.2. Технологія отримання тонких плівок.....</b>	<b>34</b>
<b>2.3. Методика дослідження комбінаційного розсіювання світла телуриду свинцю .....</b>	<b>35</b>
<b>2.4. Дослідження твердих тіл рентгеноструктурним методом.....</b>	<b>37</b>
<b>2.5. Дослідження твердих тіл методом ІЧ-спектроскопії .....</b>	<b>39</b>
<b>Висновок до розділу II .....</b>	<b>42</b>
<b>РОЗДІЛ III. Дослідження впливу хімічного складу сполук на основі PbTe на оптичні властивості.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1. Комбінаційне розсіювання світла PbTe:Bi(Sb) .....</b>	<b>44</b>
<b>3.2. Комбінаційне розсіювання світла тонких плівок PbTe:Sb з різним часом осадження.....</b>	<b>48</b>

3.3.Комбінаційне розсіювання світла системою Pb-Ag-Sb-Te (LAST) ..	49
3.4 Вплив домішок Sb на спектри пропускання тонких плівок PbTe в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль .....	53
Висновок до розділу III.....	58
<b>РОЗДІЛ IV. Дослідження структурних властивостей термоелектричних матеріалів на основі PbTe.....</b>	<b>60</b>
4.1. Фазовий склад матеріалів у системі Pb-Ag-Te.....	60
4.2. Фазові властивості легованого вісмутом плюмбум телуриду PbTe:Bi .....	64
Висновок до розділу IV.....	68
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>69</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>71</b>

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Отримання і перетворення енергії — один з найважливіших напрямків діяльності сучасної цивілізації. Оскільки найбільш зручна і універсальна форма енергії для практичних застосувань — електрична, то особливе значення має розробка найбільш ефективних методів її отримання, і пошук таких методів ніколи не зупинявся. В останні роки гостро постало питання про підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну через дедалі більший брак викопних видів палива і викиду тепловими електростанціями величезної кількості газів, що викликають парниковий ефект і глобальна зміна клімату.

З огляду на вищеописані проблеми, вченими було звернено увагу на термоелектричні перетворювачі, що здатні перетворювати теплову енергію в електричну. Твердотільні перетворювачі енергії мають ряд переваг перед традиційними електричними генераторами: простота конструкції, відсутність рухомих частин, безшумність роботи, висока надійність, можливість мініатюризації без втрати ефективності. Крім того, такі елементи можуть використовуватись в холодильних установках завдяки зворотному термоелектричному ефекту.

Проте ефективність сучасних термоелектричних матеріалів нижча, ніж у електричних генераторів або холодильників звичайної конструкції, і тому вони поки не отримали широкого поширення в промисловості. У той же час є ряд областей застосування, де їх переваги переважають недоліки. Твердотільні перетворювачі енергії використовуються як джерела електрики на космічних апаратах і в наручних годинниках, в портативних холодильних агрегатах в побуті, в електронному, медичному та науковому обладнанні, зокрема для охолодження інфрачервоних приймачів і оптоелектронних пристроїв, і навіть для кондиціонування сидінь в автомобілях вищого класу. Однак, для по-справжньому широких промислових застосувань термоелектричних перетворювачів енергії необхідно істотне підвищення їх ефективності.

**Мета роботи:** встановлення впливу типу і концентрації легуючих домішок на оптичні властивості та динаміку кристалічної решітки напівпровідникових сполук.

Мета роботи полягала у розв'язанні таких наукових завдань:

1. здійснити синтез сполук у вакуумованих кварцових ампулах прямим сплавленням компонентів з їх примусовим перемішуванням;
2. дослідити вплив легуючих домішок  $\text{Sb}(\text{Bi})$ ,  $\text{Sb}(\text{Bi})_2\text{Te}_3$  на оптичні параметри  $\text{PbTe}$ ;
3. дослідити вплив хімічного складу на оптичні параметри системи  $\text{Pb-Ag-Sb-Te}$  (LAST);
4. з'ясувати вплив легуючих домішок  $\text{Sb}(\text{Bi})$ ,  $\text{Sb}(\text{Bi})_2\text{Te}_3$  на динаміку кристалічної решітки  $\text{PbTe}$ ;
5. з'ясувати вплив хімічного складу на динаміку кристалічної решітки LAST-систем;
6. з'ясувати вплив хімічного складу на структуру кристалічної ґратки сполук  $\text{PbTe}$ ;

**Об'єкт дослідження:** телурид свинцю легований домішками  $\text{Sb}(\text{Bi})$ ,  $\text{Sb}(\text{Bi})_2\text{Te}_3$ , системи  $\text{Pb-Ag-Sb-Te}$  (LAST), тонкі плівки  $\text{PbTe:Sb}$ .

**Предмет дослідження:** оптичні та структурні властивості  $\text{PbTe}$ , легovanого  $\text{Sb}(\text{Bi})$ ,  $\text{Sb}(\text{Bi})_2\text{Te}_3$ , системи  $\text{Pb-Ag-Sb-Te}$  (LAST), тонких плівок  $\text{PbTe:Sb}$ .

**Методи дослідження:** в роботі використано експериментальні методики: метод комбінаційного розсіювання світла (КРС), метод ІЧ-спектроскопії, рентгеноструктурний аналіз..

**Наукова новизна** одержаних результатів.

1. Дослідження спектрів ІЧ-відбивання показало, що наявність затриманої фотопровідності призводить до збільшення плазмонної частоти і збільшення густини станів в інтервалі прояву затриманої фотопровідності.

2. Дослідження комбінаційного розсіювання для  $\text{PbTe}$  показало, що введення домішок індію та стануму призводить до появи нових піків в раманівському спектрі. Проте, дослідження та інтерпретація спектрів КРС

для PbTe ускладнене симетрією решітки та накладанням піків природних оксидів в спектрі.

3. При дослідженні динаміки кристалічної решітки методом комбінаційного розсіювання показано, що домішки Sb та Bi в PbTe:Bi(Sb) не чинять легуючої дії на матрицю n-PbTe.

4. Показано, що домішка срібла у плюмбум телурид проявляє слабку акцепторну дію, концентрація акцепторних дефектів є значно нижчою за концентрацію введених атомів Ag, а найбільш ймовірним механізмом легування є заміщення атомами аргунтуму у кристалічній ґратці атомів плюмбуму.

**Практичне значення отриманих результатів.** Дослідження впливу типу і концентрації легуючих домішок на термоелектричні властивості PbTe мають важливе значення в оптимізації матеріалів для термоелектричних генераторів та мікрохолодильників Пельтьє.

## ВИСНОВКИ

Телурид свинцю та сплави на його основі є одним із найефективніших матеріалів для термоелектричних перетворювачів енергії в інтервалі температур 800-900 К. PbTe має кристалічну решітку типу NaCl, кристалізується при температурі 927°C.

1. Телурид свинцю та сплави на його основі є ефективним термоелектричним матеріалами в інтервалі температур 800-900 К. PbTe має кубічну кристалічну решітку типу NaCl. На діаграмі стану спостерігається одна хімічна сполука – PbTe, яка кристалізується при 927 ° С. Дослідження температурної залежності питомої теплопровідності показали, що в інтервалі температур 500-600 К значний внесок в повну теплопровідність матеріалу має біполярна складова.

2. Ефективним та неруйнівним методом дослідження кристалічної решітки телуриду свинцю та матеріалів на його основі є методи комбінаційного розсіювання світла та інфрачервоної спектроскопії з претворенням Фур'є. Дослідження спектрів ІЧ-відбивання показало, що наявність затриманої фотопровідності призводить до збільшення плазмонної частоти і збільшення густини станів в інтервалі прояву затриманої фотопровідності. Дослідження комбінаційного розсіювання для PbTe показало, що введення домішок індію та стануму призводить до появи нових піків в раманівському спектрі. Проте, дослідження та інтерпретація спектрів КРС для PbTe ускладнене симетрією решітки та накладанням піків природних оксидів в спектрі. Найбільш ефективним методом дослідження кристалічної структури матеріалу є метод рентгенівської дифракції.

3. При дослідженні динаміки кристалічної решітки методом комбінаційного розсіювання показано, що домішки Sb та Bi в PbTe:Bi(Sb) не чинять легуючої дії на матрицю *n*-PbTe. За положенням піків КРС для PbTe:Sb встановлено, що в структурі даної сполуки наявна додаткова фаза Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Показано, що пік 180 см<sup>-1</sup> не пов'язаний із плазмон-фононною взаємодією, оскільки концентрація носіїв заряду для кожного досліджуваного зразка різна. Дослідження комбінаційного розсіювання світла для тонких

плівки  $\text{PbTe:Sb}$  з часом осадження в межах 1..5 хв. показало наявність додаткової фази  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  для плівки з найбільшим часом осадження. Ймовірно, це обумовлено меншим ступенем окиснення даної плівки. За положеннями піків в спектрі КРС встановлено, що в структурі  $\text{Pb}_{18}\text{AgSbTe}_{20}$  присутні включення додаткової фази  $\text{AgSb}$ .

4. Показано, що домішка срібла у плюмбум телуридi проявляє слабку акцепторну дію, концентрація акцепторних дефектів є значно нижчою за концентрацію введених атомів  $\text{Ag}$ , а найбільш ймовірним механізмом легування є заміщення атомами аргентуму у кристалічні гратці атомів плюмбуму. Легований матеріал характеризується високими значеннями коефіцієнта Зеебека ( $\approx 500$  мкВ/К при 0.3 – 0.5 ат. %  $\text{Ag}$  та), що може бути використано для створення на його сонові болометрів. Тверді розчини  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ ,  $\text{Pb}_{17.5}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ ,  $\text{Pb}_{17.0}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  та  $\text{Pb}_{17}\text{Ag}_3\text{Te}_{20}$  характеризуються наявністю включень додаткових фаз  $\text{Te}$  та  $\text{Ag}_{10.6}\text{Te}_7$ , які зумовлюють низькі значення теплопровідності (0.003 Вт/(см·К)) та високі у широкому діапазоні значення коефіцієнта термоЕРС ( $\approx 300$  мкВ/К), що необхідно для практичного використання матеріалу у термоелектричних перетворювачах.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, USA: DOE, April 18–21, 2005.
2. European Commission. Energy. Energy 2020: Roadmap 2050. – [http://ec.europa.eu/energy/energy2020/roadmap/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/energy/energy2020/roadmap/index_en.htm)
3. P. Shostakovskij. *Novye tehnologii* 12, 131 (2010)
4. Oleksandr Rozhen. *Termoelektrika: vid Alessandro Vol'ta do Luk'jana Anatichuka* («Dzerkalo tizhnja» 36, 17 veresnja 2005, [http://dt.ua/SCIENCE/termoelektrika\\_vid\\_alessandro\\_volta\\_do\\_lukyana\\_anatichuka-44555.html](http://dt.ua/SCIENCE/termoelektrika_vid_alessandro_volta_do_lukyana_anatichuka-44555.html))
5. Terry M. Tritt, Harald Böttner, and Lidong Chen. *MRS bulletin* 33, 366 (2008).
6. E.K. Iordanishvili. *Jelektrotehnika* 11, 10 (1980)
7. Hansen M., Elliott R.P., *Constitution of Binary Alloys. First Supplement.* – New-York, McGraw-Hill, 1958. – 1305 p
8. Miller E., Komarek K.// *I. Cadoff. Trans. Metalurg. Soc. AIME.* – 1959. – V.215. - №6. – P.882.
9. Brebrick R.F., Allgaier R.C.// *J. Chem .Phys.* – 1960. – V.32. - №6. – P. 1826.
10. Равич Ю.М., Ефимова Б.А., Смирнов Н.А. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS.* – М.: Наука. – 1968. – 384с.
11. Miller E., Komarek K.// *I. Cadoff. Trans. Metalurg. Soc. AIME.* – 1960. – V.218. - №2. – P.382.
12. Fritts R.W. *Thermoelectric materials and devices.* – N.Y..^ Reinhold Publ. Co. – 1960. – 143 p.
13. Chou N., Komarek K., Miller E.// *Trans. Metalurg. Soc. AIME.* – 1969. – V.245. - №7. – P.1553.
14. Brebrick R.F., Komarek K., Miller E.// *J. Chem .Phys.* – 1962. – V.36. – P. 1283.

15. Гаськов А.М., Зломанов В.П., Новоселова А.В.// Весник МГУ. Химия. – 1970. Т.11. - № 1. С. 49
16. Ачкурин Р.Х., Уфимцев В.В.//Физ. химия. – 1979. – Т.53. - №6. – С. 1441-1445.
17. Гаськов А.М., Зломанов В.П., Новоселова А.В.// Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1979. – Т. 15. - №8. – С. 1476-1478.
18. Brebrick R.F. Progress in Solid State Chemistry. – V 3. H. Reiss(Ed.). – N.-Y.: Pergamon Press. – 1966. – 271 p.
19. Гаськов А.М., Матвеев О.В., Зломанов В.П., Новоселова А.В.// Изв. АН. СССР. Неорган. материалы. – 1969. – Т.5. - №11. – С. 1889.
20. Fujimoto M., Sato Y.// Japan J. Appl. Phys. – 1966. – V. 5. - №2. – P. 128.
21. Brebrick R. F., Strauss A.J.// J. Chem. Phys. – 1964. – V.40 - №11. – P. 330.
22. Зломанов В.П., Новоселова А.В., Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген. – М.: Наука, 1987. – 208 с.
23. Hicks L.D., Dresselhaus M.S.// Phys. Rev. – 1993. – V. B47., Issue 19. P. 12727-12731.
24. Putley E.H. The Hall effects and semi-conductor physics// Materials Used in Semiconductor Devices. – New York. – 1968. - 263 p.
25. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – Киев: Наука. Думка. – 1979. – 768 с.
26. Балмуш И.И. Дашевский З.М. Касиян А.И. Термоэлектрические эффекты в многослойных полупроводниковых структурах// Кишинев: Штиинца. – 199. – 144 с.
27. Балмуш И.И. Дашевский З.М. Касиян А.И. Термоэлектрические эффекты в многослойных полупроводниковых структурах// Кишинев: Штиинца. – 199. – 144 с.
28. E. H. Putley, J.V. Arthur.// Proc. Phys. Soc. – 1951. – V. B64. – P. 616-618.

29. Термоэлектрики и их применение// - СПб.: Физ.-техн. ин-т Санкт-Петербург. – 1997. 252 с.
30. E.H.Putleu.// Proc. Phys. Soc. - 1952. – V. B65. – P. 388-389.
31. E.H.Putleu.// Proc. Phys. Soc. - 1955. – V. B68. – P. 22-24.
32. Е.Д. Девяткова, Ю.П. Маслаковец, Л.С. Стильбанс.// Док. АН СССР. – 1953. – Т. 85. – Вып. 3 – С. 54-62.
33. R.J. Morin, R.J. Maita.// Phys. Rev. – 1954. V.96, Issue 1. P. 28-35.
34. E. Hirahara, M. Murakami.// J. Phys. Soc. Japan. – 1954. – V. 9, Issue 5. – P. 671-681.
35. S. J. Silverman, H. Levensrein.// Phys. Rev. – 1954. V. 94, Issue 4. – P. 871-876.
36. R. L. Petritz, W.W. Scanlon.// Phys. Rev. – 1955. – V. 97, Issue 6. P. 1620-1626.
37. C. W. Ludwig, R. L. Walters.// Phys. Rev. – 1956. – V. 101, Issue 6. P. 1699-1701.
38. Н.В. Коломоец, Т.С. Ставицкая, Л.С. Стильбанс.//ЖТФ. – 1967.- Т 27. №1. – С. 73-81.
39. Материалы для термоэлектрических преобразователей // - СПб.:Физю-техн. ин-т. Санкт-Петербург. – 1995. – 196 с.
40. Э. З. Герштейн, Т.С. Ставицкая, Л.С. Стильбанс.// ЖТФ. – 1967. Т. 27. №11. – С. 2472-2483.
41. K/ Shogenji, S. Uchiyama.// J. Phys. Soc. Japan. – 1957. – V. 12, Issue 3. – P. 252-258.
42. R. S. Allgaier, W.W. Scanlon.// Phys. Rev. - 1954. – V. 111, Issue 4. P. 1029-1037.
43. Материалы XIV Международной конференции по термоэлектричеству// - СПб.: Физ.-техн. ин-т. – Санкт-Петербург. – 1995. – 495 с.
44. R. S. Allgaier.//White Oak, Md.: U.S. Naval Ordnance Laboratory. – 1958. P. 187-195.

45. Y. Kanai, R. Nii, N. Watanabe.// J. Appl. Phys. – 1961. – V.32. P. 2146 – 2150.
46. Morita.// J. Phys.Soc. Japan – 1963. – V.18, Issue 10. -. P. 1437-1441.
47. Материалы для термоэлектрических преобразователей// СПб.: Физ.-техн. ин-т. – Санкт-Петербург. – 1993. – 89 с.Б
48. К. Хогарт. Материалы используемые в полупроводниковых приборах//М.:Мир. – 1968. – 350 с.
49. Д. М. Берча, М.В. Тарновська.// УФЖ. – 1964. Т. 9. - №6. – С. 642-647.
50. Криськов Ц.А., Люба Т.С., Оптасюк С.В., Рачковський О.М., Циканюк Б.І. Пристрій для експрес-оцінки термоелектричних параметрів напівпровідникових сполук / Матеріали XII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна - 2014 », Київ, 25-28 березня 2014 року. - Київ, 2014. - С.17-18.
51. Методы и устройства измерения термоэдс и электропроводности термоэлектрических материалов при высоких температурах / [А. Т. Бурков, А. И. Федотов, А. А. Касьянов та ін.]. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2015. – Т. 15, №2
52. Власенко О.І., Левицький С.М., Криськов А.А., Криськов Ц.А. Спосіб отримання однорідно легованих кристалів  $A^4B^6$ . //Патент України на корисну модель № 43897. Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 10.09.2009 р.
53. Зи С. Технология СБИС / С. Зи. – Москва: Мир, 1986. – 463 с.
54. Механізми формування, структура та термоелектричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Bi/ситал / [Д. М. Фреїк, І. С. Біліна, Л. Й. Межиловська та ін.]. // ФІП. – 2014. – Т. 12, №4. – С. 522–534.83.
55. Smith E. Modern Raman spectroscopy — A practical approach / E. Smith, G. Dent. John Wiley & Sons, LTD, 2005.
56. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states / [J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer та ін.]. // Science. – 2008. – №321. – С. 554.

57. Zhou M. Preparation and evaluation of graphene-coated solid-phase microextraction fiber / M. Zhou, J. F. Li, T. Kita. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – №130. – С. 4527.

58. Смешанные оптические моды колебаний в нанокристаллитах PbTe / А. И. Белогорохов, Л. И. Белогорохова, Д. Р. Хохлов, С. В. Лемешко. // *ФТП.* – 2002. – Т.36, №6. – С. 701–708.

59. Ts.A. Kryskov, T.S. Luba, S.V. Optasuk, O.M. Rachkovsky, V.I. Tsykaniuk. Raman scattering spectra of doped PbTe(Bi, Sb). Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених і аспірантів ІЕФ-2015, Ужгород, 18-25 травня 2015 року. С.179-180

60. Электронный спектр и рассеяние носителей тока в PbTe<Na+Te> / Л. В. Прокофьева, Д. А. Пшеная-Северин, П. П. Константинов, А. А. Шабалдин. // *ФТП.* – 2009. – Т.43, №9. – С. 1195–1198.

61. Комбинационное рассеяние света в пленках PbTe и PbSnTe: фазовые трансформации in situ в процессе измерений / [В. А. Володин, М. П. Синюков, А. В. Щеглов та ін.]. // *ФТП.* – 2014. – том 8, вип. 2. – С. 185–189

62. Temperature dependence of Raman-active optical phonons in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> / [Y. Kim, X. Chen, Z. Wang та ін.]. // *Applied Physics Letters.* – 2012. – №100. – С. 071907

63. Batzill M. Nanosensors: does crystal shape matter? / M. Batzill, U. Diebold. // *Prog. Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 79, №47. – С. 154.

64. Correlation between Photooxidation and the Appearance of Raman Scattering Bands in Lead Chalcogenide Quantum Dots / [J. L. Blackburn, H. Chappell, J. M. Luther та ін.]. // 2011. – №2. – С. 599–603.

65. Дмитриев А. В. Современные тенденции развития термоэлектрических материалов / А. В. Дмитриев, И. П. Звягин. // *УФН.* – 2010. – Т.180, №8. – С. 821–838.

66. Observation of phonon modes in epitaxial PbTe films grown by molecular beam epitaxy / [W. Huizhen, C. Chunfang, S. Jianxiao та ін.]. // *Journal of Applied Physics.* – 2007. – №101, 10355.

67. Электронный спектр и рассеяние носителей тока в  $\text{PbTe}<\text{Na+Te}>$  / Л. В. Прокофьева, Д. А. Пшеная-Северин, П. П. Константинов, А. А. Шабалдин. // ФТП. – 2009. – Т.43, №9. – С. 1195–1198.

68. Structure of the optical phase change memory alloy,  $\text{Ag-V-In-Sb-Te}$ , determined by optical spectroscopy and electron diffraction / J. Tominaga, T. Kikukawa, M. Takahashi, R. T. Phillips. // Journal of Applied Physics. – 1997. – №82. – С. 3214–3218.

69. Raman Scattering for Lead Telluride–Based Thin Film Structures / [S. P. Zimin, E. V. Gorlachev, A. V. Baranov та ін.]. // Optics and Spectroscopy. – 2014. – Vol. 117, №. 5 – С. 770–774.

70. Dynamics of Oxide Phases on the Surface of Single- and Polycrystalline  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  Films upon Their Investigation by the Raman Light Scattering Method / [S. P. Zimin, E. S. Gorlachev, N. V. Gladysheva та ін.]. // Optics and Spectroscopy. – 2013. – Vol. 115, №5. – С. 679–684.

71. Dynamics of Oxide Phases on the Surface of Single- and Polycrystalline  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  Films upon Their Investigation by the Raman Light Scattering Method / [S. P. Zimin, E. S. Gorlachev, N. V. Gladysheva та ін.]. // Optics and Spectroscopy. – 2013. – Vol. 115, №5. – С. 679–684.

72. Temperature dependence of Raman-active optical phonons in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  / [Y. Kim, X. Chen, Z. Wang та ін.]. // Applied Physics Letters. – 2012. – №100. – С. 071907.

73. Raman studies of semiconducting oxide nanobelts / [K. McGuire, Z. W. Pan, Z. L. Wang та ін.]. // J. Nanosci. Nanotechnol.. – 2002. – №5. – С. 499.

74. Correlation between Photooxidation and the Appearance of Raman Scattering Bands in Lead Chalcogenide Quantum Dots / [J. L. Blackburn, H. Chappell, J. M. Luther та ін.]. // 2011. – №2. – С. 599–603.

75. О.І. Власенко, С.М. Левицький, Ц.А. Криськов, А.А. Криськов, Спосіб отримання однорідно легованих кристалів  $\text{A}^4\text{B}^6$  // Патент України № 43897, зареєстрований 10.09.2009р.

76. Е.Н. Котликов, Ю.А. Кузнецов, Н.П. Лавровская, А.Н. Тропин, Научное приборостроение 18(3), 32 (2008).

77. И.Р. Нуриев, С.С. Фарзалиев, Н.В. Фараджев, Р.М. Садыгов, Прикладная физика (4), 106 (2006).
78. Temperature dependence of Raman-active optical phonons in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  / [Y. Kim, X. Chen, Z. Wang та ін.]. // Applied Physics Letters. – 2012. – №100. – С. 071907
79. L. Kungumadevi, R. Sathyamoorthy, Advances in Condensed Matter Physics 1 (2012).
80. Hazama H., Mizutani U.. Phys. Rev. B. 73, 115108 (2006).
81. Quarez E., Hsu K.-F., Pcionek R., Frangis N., Polychroniadis E.K., Kanatzidis M.G.. J. Am. Chem. Soc. 127, 9177 (2005).
82. Sootsman J., Pcionek R., Kong H., Uher C., Kanatzidis M.G.. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 886, 0886-F08-05 (2006)
83. Bilc D., Mahanti S.D., Quarez E., Hsu K.F., Pcionek R., Kanatzidis M.G.. Phys. Rev. Lett. 93, 146403 (2004).
84. Волков Б.А. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе телурида свинца / Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов // УФН. – 2002. – 178(8). – с. 875 - 906.
85. Gierlotka W., Lapsa J., Fitzner K. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 31(6), 509 (2010).
86. Sharov M.K., Inorganic Materials, 44 (6), 569 (2008).
87. Sharov M.K.. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 54(1), 33 (2009).
88. Hoang K., Mahanti D., Jena P.. PhysRev B, 76, 115432 (2007).
89. Дмитриев А.В., Звягин И.П.. УФН, 180(8), 821 (2010).
90. Шаров М.К. Электрофизические свойства твердых растворов серебра в  $\text{PbTe}$ . / М.К. Шаров //Физика и техника полупроводников. – 2012. – 46(5). – с. 613 - 615.
91. Borisova L. D.. Phys. stat. sol. A, 53, K19 (1979).
92. Dow H. S., Oh M. W., Kim B. S., Park S. D., Min B. K., Lee H. W., Wee D. M.. Journal of Applied Physics, 108, 1137709 (2010).
93. D.M. Freik, Th.A Kryskov, I.V. Gorichok, T.S. Lyba, O.S. Krynythy, O.M.Rachkowski. Journal of Thermoelectricity, 2, 44 (2013).

94. National Institute of Standards and Technology, SRM 676: Alumina Internal Standard for Quantitative Analysis by X-ray Powder Diffraction, (U.S. Department of Commerce, Gaithersburg, MD, 2005)

95. N.Bouad, L. Chapon, R.M. Marin Ayrat, F.B. Vigneron, J.C. Tédénac. *J. Solid State Chem.*, 173, 189 (2003).

96. G.C. Che, M. Ellner. *Acta Metall. Sin. Engl. Ed. (Ser. B)*, 5, 221 (1992).

97. D.M. Freik, I.V. Gorichok, N.I. Dykun, Yu.V. Lysyuk. *Journal of Thermoelectricity*, 2, 42 (2011).

98. B.I. Boltaks. *Diffusion and point defects in semiconductors*. (Nayka, Leningrad, 1972).