

УДК 539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЫ Pb-SE И ИЗМЕНЕНИЙ ЕЕ СТРУКТУРЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

А.Г. Разина¹, В.А. Казаков², А.А. Ашмарин², В.Д. Кочаков¹

¹Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова,
г. Чебоксары, Россия

²Исследовательский центр имени М.В. Келдыша, г. Москва, Россия

Резюме: Методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной оже-спектроскопии исследованы пленочные системы Pb-Se, полученные твердофазным синтезом. Установлено, что пленки являются неоднородными по структуре и составу. Исследованы спектры комбинационного рассеяния света образцов при температурах 300 и 373 К с целью изучения структурных особенностей под действием температуры.

Ключевые слова: селенид свинца, пленки, твердофазный синтез, структурный анализ, фазовый переход.

Благодарности: Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша».

DOI:10.30724/1998-9903-2018-20-5-6-129-140

STUDY OF COMPOSITION FILM SYSTEM Pb-SE AND CHANGE OF STRUCTURE UNDER TEMPERATURE ACTION

Alisa G. Razina¹, Valery A. Kazakov², Artem A. Ashmarin², Valery D. Kochakov¹

¹Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Cheboksary, Russia

²Research Center named after M.V. Keldysh », Moscow, Russia

Abstract: The Pb-Se film systems were obtained by solid-phase synthesis and investigated by X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy, electron Auger spectroscopy. It was found that the films are heterogeneous in structure and composition. To study the structural features under the influence of temperature, Raman spectra of samples at temperatures of 300 K and 373 K were investigated.

Keywords: lead selenide, films, solid-phase synthesis, structural analysis, phase transition.

Введение

Интерес к исследованию структуры, физических и химических свойств тонких пленок возрос в связи с широкими возможностями их применения в различных областях современной электроники. В зависимости от метода получения пленки различаются по своим характеристикам: качеству нанесенного покрытия, толщине, упаковке молекул, стабильности [1]. В работе исследуются пленочные системы Pb-Se, полученные методом твердофазного синтеза. Технология твердофазного синтеза пленок, основанная на

межслойных химических взаимодействиях, имеет ряд существенных преимуществ: высокая чистота продуктов синтеза, простота аппаратуры, малые энергозатраты и т.д. [2].

В ранее опубликованных нами работах было показано [3; 4], что в исследуемых полупроводниковых пленках наблюдается аномальное изменение сопротивления вблизи температуры $T_n=343$ К, т.е. полупроводниковая электропроводность переходит в металлическую.

Известно, что в полупроводниковых соединениях группы $A^{IV}B^{VI}$ возможно наличие фазовых переходов различного характера [5; 6]. Например, при повышении температуры до 800–880 К в SnSe и SnS происходят структурные фазовые переходы 2-го рода в другую орторомбическую структуру — типа ПП, а GeSe переходит в структуру типа NaCl [5]. В работе [7] при исследовании температурной зависимости пленочных толщиной 0,5–1,5 мкм и пресованных образцов двухфазного композита состава PbSe+PbSeO₃ было обнаружено аномальное изменение проводимости при температурах около $T_n=360$ К. Авторы [7] допускают существование вблизи температуры T_n фазового перехода, по свойствам близкого к переходу металл-диэлектрик.

Не исключено, что в исследуемых в данной работе пленках Pb-Se при T_n происходит фазовый переход полупроводник-металл. В связи с этим наиболее целесообразным, как с научной, так и с практической точки зрения, представляется комплексное исследование состава, структуры пленок Pb-Se, полученных методом твердофазного синтеза.

Настоящая работа посвящена описанию результатов экспериментов по исследованию состава образцов, а также установлению связи спектральных характеристик с особенностями их структуры при изменении температуры.

Методика эксперимента

Двухслойные пленочные системы Pb-Se толщиной 300–400 нм получались на вакуумной установке УВР-3М. Предварительно производилась ионная очистка подложки аргоном, затем методом термического испарения путем последовательного осаждения наносились пленки Pb и Se. В дальнейшем полученные образцы подвергались термическому отжигу в атмосфере азота в вакуумной печи МИМП-ВМ при температуре 250°C в течение 45 минут для перемешивания слоев.

Для изучения состава и структурных особенностей пленок использовались методы рентгеновской дифракции (дифрактометрии), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электронной оже-спектроскопии (ЭОС), что соответствует разным масштабам точности. Состав и анализ химических связей пленок исследовался методом РФЭС на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре *Quantera SXM* фирмы *Physical Electronics*. Измерения проводились в вакууме $\sim 10^{-7}$ Па. Послойный анализ проводили путем травления образцов пучком ионов аргона Ar^+ с энергией 2 кэВ циклами с длительностью травления 60 с. Скорость ионного распыления $\sim 0,1$ нм/с. Общие спектры снимались с энергией пропускания анализатора 280 эВ, шаг сканирования 1 эВ. Спектры для линий O1s, Pb4f, Se3d во время послойного анализа снимались при энергии пропускания анализатора 140 эВ и размере шага 0,4 эВ. Необработанные спектры были сглажены с помощью скользящего среднего фильтра (5 итераций), фон корректировался с помощью метода Ширли. Во время послойного анализа съемка проводилась за 1 проход. Пространственное разрешение составляет 100 мкм.

Локальное распределение элементов по глубине зерна образцов исследовали методом ОЭС на оже-спектрометре *RNI-700* путем травления образцов ионами Ar^+ с энергией 2 кэВ с периодической регистрацией оже-электронов. Пространственное разрешение равно 10 нм. При локальном анализе сначала снимались РЭМ-изображения рельефа поверхности образцов, затем выбирались интересные объекты на поверхности.

Фазовый состав и особенности структуры образцов определяли на рентгеновском θ - θ дифрактометре *PANalytical Empyrean* в медном β -фильтрованном излучении с длиной

волны $\lambda_{\text{K}\alpha\text{cp}}=(2\lambda_{\text{K}\alpha 1}+\lambda_{\text{K}\alpha 2})/3=1,54184 \text{ \AA}$. Обработка рентгенограмм проводилась с использованием программы *HighScore Plus* и базы данных *ICDD PDF-4 2015 г.*

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) образцов снимались на спектрометре *Horiba Jobin Yvon T64000* при температурах 300 и 373 К на воздухе. Для возбуждения спектров использовалось излучение аргонового лазера с длиной волны 512 нм. Мощность падающего на образец излучения равна 60 мкВт.

Результаты и их обсуждение

При рентгенофазовом анализе образцов были идентифицированы кубическая структура типа NaCl (B1), характерная для кристаллов селенида свинца PbSe, и моноклинная структура, относящаяся к фазе селенита свинца PbSeO₃. Гало с центром тяжести $\sim 22^\circ$ по 2θ вызвано стеклянной подложкой. Дифрактограмма пленочной системы Pb-Se показана на рис. 1.

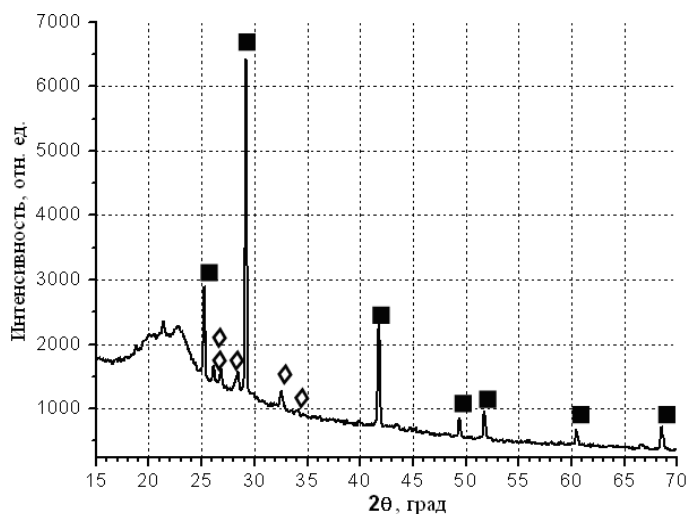


Рис. 1. Дифрактограмма пленочной системы Pb-Se

Состав и особенности структуры фаз пленок Pb-Se по данным РФА приведены в табл. 1. Концентрации присутствующих фаз в пленках были рассчитаны по методу корундовых чисел [8].

Таблица 1

Состав и особенности структуры фаз пленочной системы Pb-Se

Фаза					
Стехиометрическая формула	Название	Сингония	Структура	Обозначение	Сод. масс. %
PbSe	Клаусталит	Куб.	Fm-3m	■	55
PbSeO ₃	Молибдомениит	Монокл.	P21/m	◆	45

По результатам рентгеновских исследований была определена постоянная кристаллической решетки PbSe. В зависимости от концентрации Pb ее значение находится в диапазоне 6,115-6,121 Å, что хорошо согласуется с литературными данными [12].

По результатам анализа РФЭС в поверхностных слоях пленок Pb-Se было обнаружено присутствие следующих элементов: Pb, Se, O, C и Na (рис. 2). При расчете

атомного состава наличие углерода, появление которого в спектре обусловлено большей частью поверхностными загрязнениями, не учитывалось.

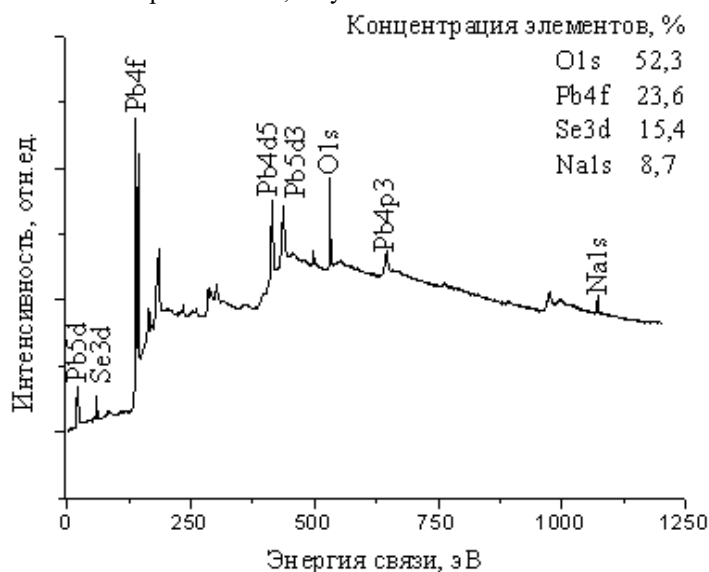


Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр пленочной системы Pb-Se

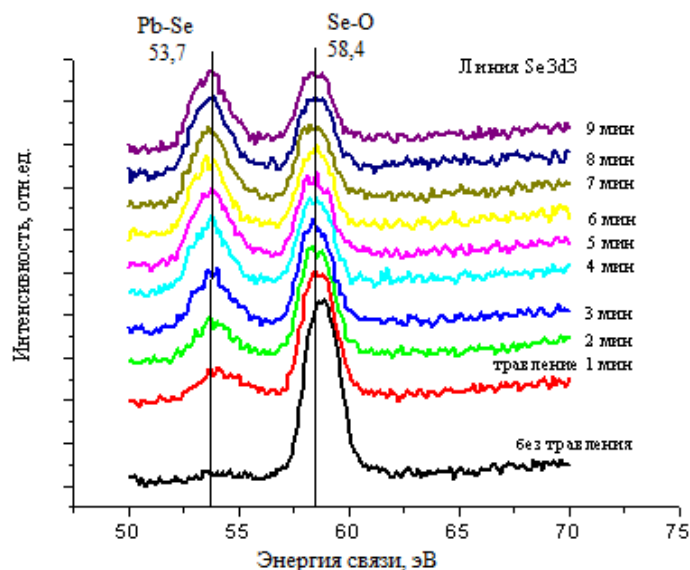
Содержание элементов на поверхности образцов до травления меняется в разных точках в пределах нескольких процентов: свинца (Pb) – (21–27)%, кислорода (O) – (45–55)%, селена (Se) – (15–16)%. Во всех образцах присутствует натрий, появление которого может быть связано с подложкой [9]. Присутствие кислорода в исследуемых пленках объясняется, во-первых, спецификой их синтеза и термообработки, механизм которого не исключает включение кислородсодержащих фаз в объем и поверхностные слои материала. Во-вторых, поверхность PbSe склонна к окислению при хранении на воздухе [10, 11]. Авторами работы [11] выявлено, что во внешней оболочке образцов PbSe при комнатной температуре формируется фаза PbSeO₃.

Результаты исследования распределения элементов и анализ химических связей по глубине пленочной системы Pb-Se приведены на рис. 3 и 4. Анализ элементного состава при ионном травлении в течение часа (рис. 4) показывает относительную стабилизацию состава, характеризующуюся монотонным уменьшением содержания кислорода и роста содержания свинца начиная с 4 минуты травления (ориентировочная глубина при скорости травления 6 нм/мин составит 24 нм), которая длится до 30 минуты (180 нм). Затем содержание селена в пленке плавно начинает уменьшаться, снижаясь до статистически незначимых величин. Таким образом, послойное ионное травление позволяет определить толщину фазы PbSe при синтезе образца в 250–300 нм.

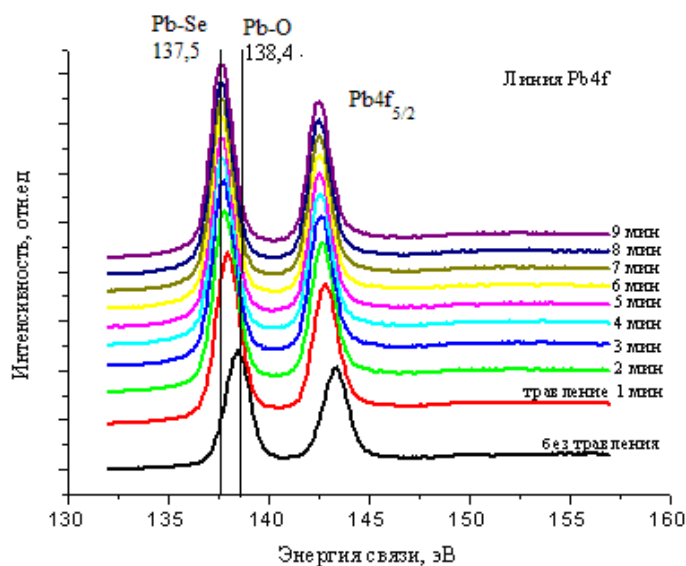
Химическое состояние элементов в поверхностном слое образца Pb-Se определяли по положению линий на РФЭ-спектрах внутренних электронных уровней атомов Pb, Se, O (рис. 3). Анализ химических связей в спектрах высокого разрешения Pb4f и Se3d показал, что Pb и Se в образцах находятся только в связанном состоянии: соединении селенида (PbSe) и селенита (PbSeO₃) свинца, что говорит о полной реакции между селеном и свинцом при отжиге. Свинец в пленке на поверхности до травления (в слое 1–2 нм) находится в составе оксидных фаз, образуя связи Pb–O. После первого же цикла травления (в течение 60 с) при сохранении оксидной фазы появляется фаза PbSe, которая при дальнейшем травлении растет (рис. 3,б).

Селен в пленке на поверхности также находится в окисленном состоянии, образуя связи Se-O (компонента 58,4, рис. 3,а). К этой же компоненте могут относиться оксидные связи типа $PbSe_{1-x}O_x$. Также, как и в случае со свинцом, появляется растущая с течением времени фаза Pb-Se с сохранением оксидной фазы. Рентгеновские фотоэлектронные O1s-спектры пленок (рис. 3,б) содержат две составляющие. Компонента с энергией связи $\sim 530,5$ эВ принадлежит оксидам свинца, хотя можно предположить и существование твердых растворов замещения Me-Se-O. Компонента с максимумом эн ~ 529 эВ также принадлежит оксидам свинца Pb-O, в котором валентность свинца отличается от его валентного состояния на поверхности пленки Pb-Se-O.

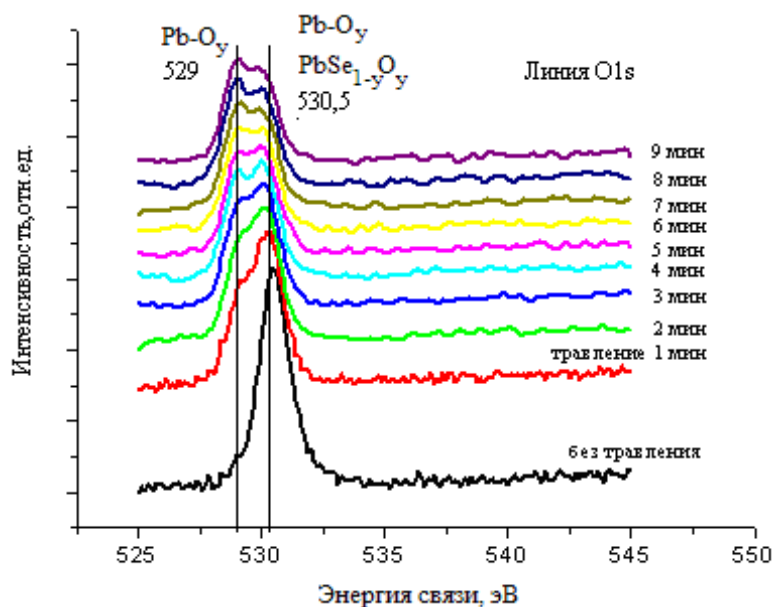
Следует отметить, что в процессе травления могут происходить процессы селективного вытравливания разных фаз пленки, что будет приводить к погрешности при расчете атомного содержания.



а)



б)



в)

Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры внутренних электронных уровней атомов селена, свинца и кислорода в пленке Pb-Se: (а) $Se3d3$, (б) $Pb4f$, (в) $O1s$

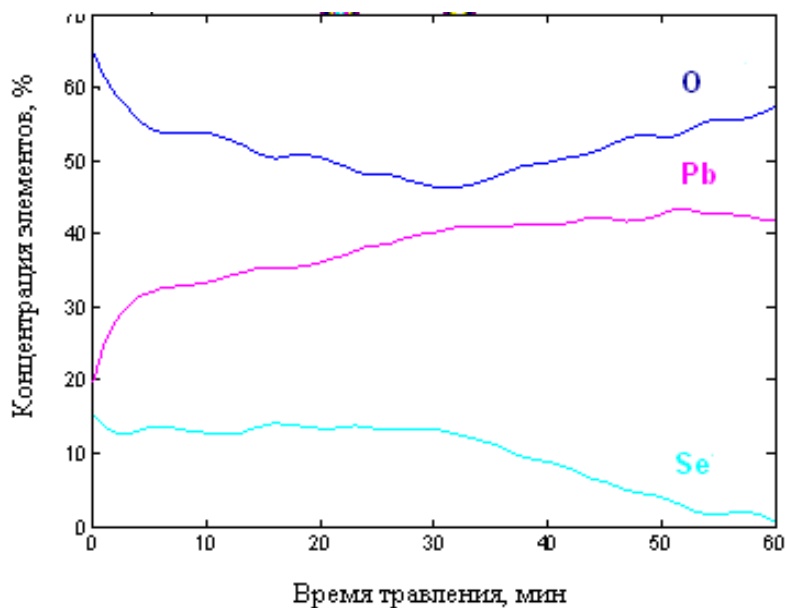
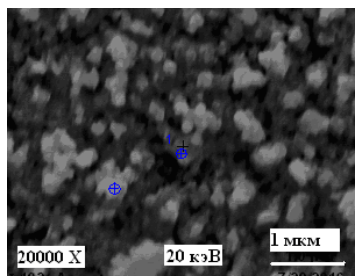


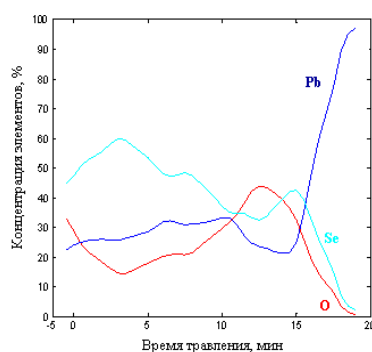
Рис.4. Распределение элементов Se, O, Pb по глубине пленочной системы Pb-Se по данным РФЭС. Скорость травления ~6 нм/мин

Методом ЭОС был проведен локальный элементный анализ пленок Pb-Se в различных точках поверхности. На электронно-микроскопическом изображении (рис. 5,а) показаны точки, в которых проводились исследования элементного состава. Пленка состоит из сросшихся микрокристаллитных образований, частицы которых имеют размер $0,2 \pm 0,25$

мкм. Анализировался состав шести точек в различных областях образца. Послойное ионное травление в течение 20 мин. методом ЭОС (рис. 5,б) показывает, что содержание селена в отдельных зернах может быть выше. Таким образом, в отдельных точках пленки процентное соотношение концентрации элементов (Pb, Se и O) может отличаться. Возможно, в пленках присутствуют рентгеноаморфные фазы свинца, селена и их окислов.



а)



б)

Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение (а) и распределение элементов Se, O, Pb по глубине (б) пленочной системы Pb-Se по данным ЭОС

Обобщая результаты рентгеновских исследований, укажем, что пленки Pb-Se, полученные методом твердофазного синтеза, являются неоднородными по структуре и составу.

Для получения сведений о причинах необычного поведения электрофизических свойств пленок Pb-Se проведены исследования структуры методом комбинационного рассеяния света при температурах 300 и 373 К.

На рис. 6 показаны спектры комбинационного рассеяния пленки Pb-Se при температурах до и выше точки фазового перехода. При снятии спектров КР для исключения фотоокисления поверхность образцов контролировалась оптическим микроскопом.

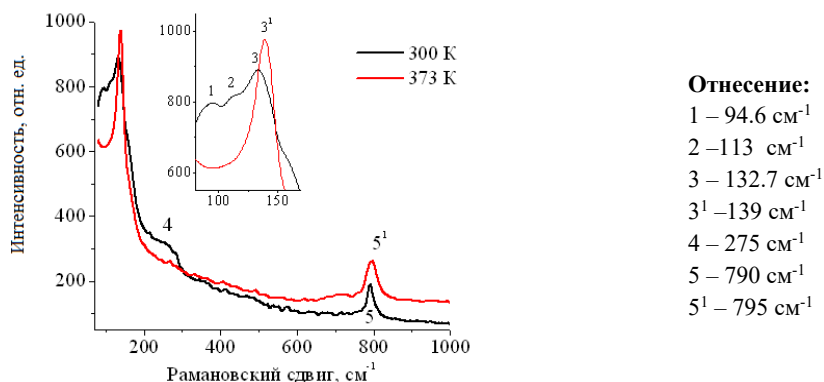


Рис.6. Спектры КРС пленочной системы Pb-Se при температурах 300 и 373 К

Поскольку селенид свинца, как и другие халькогениды, кристаллизуется в гранцентрированной кубической решетке типа структуры NaCl, то он не должен реагировать на рамановское рассеяние первого порядка [13]. Тем не менее, авторы некоторых работ [14–19] достаточно интенсивные полосы КР, наблюдаемые в спектрах, (табл. 2) относят к LO и TO фононам PbSe. Как известно, при наличии точечных дефектов структурное совершенство кристалла ослабляется, вследствие чего становится возможным процесс комбинационного рассеяния света [22].

Из табл. 2 видно, что мнения авторов по идентификации интенсивных полос КР расходятся. Убедительной представляется точка зрения, представленная в работе [20]: пики 94,6; 113; 132,7 и 275 см⁻¹ в области низких частот спектров пленочной системы Pb-Se при температуре 300 К относятся к оксидным соединениям свинца [20]. По литературным данным [21] эти пики можно связать с колебаниями связей Pb-O. Пик 790 см⁻¹ относится к колебаниям связи SeO₂ [11].

При повышении температуры до 373 К характер спектра меняется существенно, особенно в области низких частот, относящейся к колебаниям связей Pb-O (для наглядности приведена вставка на рис. 6). Во-первых, полосы 94,6; 113 и 275 см⁻¹, практически исчезают, в то время как интенсивность линии при 139 см⁻¹ наоборот усиливается. Во-вторых, происходит сдвиг колебательных мод 132 на 7 см⁻¹ и 790 на 5 см⁻¹ в сторону высоких частот. Такие изменения при нагреве могут быть связаны с изменениями как структурных и динамических характеристик пленок, так и особенностями электронно-колебательных взаимодействий [22]. В связи с этим, возможно, происходят изменения зонных параметров и параметров носителей заряда.

Таблица 2

Отнесение ряда полос в спектре КРС фононным модам материала в работах [8–13]

–	TO, см ⁻¹	SP	LO, см ⁻¹	2LO, см ⁻¹	Полярон PbSe, см ⁻¹
[9]	86	-	135	270	800
[10]	80	125	136-140	276	-
[11]	-	136	-	-	-
[12]	-	-	138	274	-
[13]	-	-	140	171 (X) 235 (Δ) 280 (Γ)	-
[14]	-	-	136,3	-	796,9

Исследованные пленочные системы Pb-Se толщиной 300–400 нм относятся к тонким пленкам. Как известно, в тонких пленках роль поверхностных слоев, в данном случае слой PbSeO_3 , существенно возрастает [23]. Локализованные состояния, связанные с поверхностью, играют роль, аналогичную примесям и дефектам. С ростом температуры концентрация поверхностных уровней увеличивается, образуется зона энергетических уровней, почти вплотную примыкающая к зоне проводимости. Таким образом, ширина запрещенной зоны существенно уменьшается с ростом температуры. При достижении критической температуры $T_n=343$ К, по-видимому, уровень Ферми, находящийся в середине запрещенной зоны, будет приходиться на зону проводимости, что характерно для металлов [24]. Следовательно, при температуре T_n должен произойти фазовый переход полупроводник-металл.

Выводы

Использованные структурные и спектральные методы анализа позволили получить данные элементного и фазового состава пленок Pb-Se, полученных методом твердофазного синтеза. Методом РФА установлено, что исследуемые образцы в основном содержат две фазы PbSe и PbSeO_3 . Более точные методы РФЭС и ЭОС показывают неоднородность распределения концентраций элементов по глубине пленки, что приводит к образованию дефектов. Выявлено, что при нагревании образцов до 373 К происходит изменение спектральных характеристик, что, вероятно, приводит к изменениям зонных параметров и параметров носителей заряда. Рассмотрен возможный механизм изменения типа проводимости, который авторы связывают с фазовым переходом полупроводник-металл.

Литература

1. Ulman A. An Introduction on Ultrathin Films, from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly // Academic Press: Boston. 1991.
2. Рыбакова А.Н., Жигалов В.С., Мягков В.Г. Особенности химических взаимодействий в двухслойных структурах переходных металлов // Решетневские чтения: материалы XVII Междунар. науч. конф. Красноярск: Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т, 2013. Т. 1, № 17. С. 476–477.
3. Краснова А.Г., Кокшина А.В., Белова А.В., Кочаков В.Д. Исследование взаимодействия PbSe с углеродом в состоянии sp^1 // Вестник Чувашского университета. 2012. № 3. С. 46–47.
4. Краснова А.Г. Синтез и исследование тонкопленочной бинарной системы Pb-Se // Сборник материалов I Всеросс. науч. конф. «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечных элементов 3-го поколения». Чебоксары, 2013. С. 76–77.
5. Лебедев А.И., Случинская И.А. Влияние легирующих примесей на сегнетоэлектрические фазовые переходы в $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ // ФТТ. 1993. Т. 35, № 3. С. 629–635.
6. Волков Б.А., Кушнир В.П., Панкратов О.А. Поведение диэлектрической проницаемости полупроводников A^4B^6 при структурных фазовых переходах // ФТТ. 1982. Т. 24, № 2. С. 415–422.
7. Томаев В.В. Мирошкин В.П., Гарькин Л.Н. Влияние технологии изготовления двухфазного композита состава $\text{PbSe}+\text{PbSeO}_3$ на его сопротивление // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 5. С. 789–793.
8. F. H. Chung. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. // J. Appl. Cryst. 1974. V. 7, P. 519–525.
9. Аткарская А.Б., Нарцев В.М., Прохоренков Д.С., Шеманин В.Г. Влияние диффузии натрия из стеклянной подложки на оптические свойства композитов // Научно-технический «Оптический журнал». 2016. Т. 83, № 7. С. 15–19.
10. C. Gautier M., Combon – Muller M., Averous M. Study of PbSe layeroxidation and oxidizedissolution // Appl. Surf. Science. 1999. V. 141, P. 157–163.
11. Томаев В.В., Мазур А.С., Гревцев А.С. Исследование процесса термического окисления селенида свинца методами ЯМР и РФА // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43, № 1. С. 99–105.

12. Янг Ю.Д., Ли В. Электроосаждение микро- и нанокристаллического селенида свинца из щелочных селеносульфатных растворов // Электрохимия. 2013. Т. 49, № 4. С. 428–433.
13. Кузиванов М.О., Зимин С.П., Федоров А.В., Баранов А.В. Комбинационное рассеяние света пленками селенида свинца при низких уровнях возбуждения // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 119, № 6. С. 925–930.
14. Nillohit Mukherjee, Sk.F. Ahmed, Swarup Kumar Maji and Anup Mondal Experimental study on electron field emission, Raman scattering, and low temperature electrical properties of nanocrystalline lead selenide thin films // Journal of Applied Physics. 2011. 109. P. 104–312.
15. Yang A.L., Wu H.Z., Li Z.F., Qiu D.J., Chang Y., Li J.F., McCann P.G., Fang X. M. Raman Scattering Study of PbSe Grown on (111) BaF₂ Substrate // Chinese Physics Letters. 2000. V. 17, No. 8. P. 606–608.
16. Manciu F.S., Sahoo Y., Carreto F., Prasad P. N. Size-dependent Raman and infrared studies of PbSe nanoparticles // Journal of Raman Spectroscopy. 2008. V. 39, P. 1135–1140.
17. Huaqiang Cao, Yujiang Xiaoab, Renlong Liangab Generation and superhydrophobicity of complex PbSe crystalline nanodendrites // CrystEngComm. 2011. V. 13, P. 5688–5691.
18. Wen-Shiang Chang, Yi-Feng Lin, Bijay Sarkar, Yu-Min Chang, Ling-Kang Liud, C. W. Liu Synthesis and characterization of [Pb{Se₂P(Oi Pr)₂}₂]_n pseudo polymorphs: Polymeric, single source precursor enabling preparation of shape-controlled lead selenide structures // Dalton Trans. 2010. V. 39, P. 2821–2830.
19. R. Romano-Trujillo, E. Rosendo, M. Ortega, A. Morales-Sanchez, J.M. Gracia, T. Diaz, G. Nieto, G. Garcia, J. A. Luna-Lopez, M. Paciol Synthesis and characterization of PbSe nanoparticles obtained by a colloidal route using Extran as a surfactant at low temperature // Nanotechnology. 2012. V. 23, No. 18. P. 185602.
20. V.N. Sigaev, I. Gregora, P. Pernice, B. Champagnon, E.N. Smelinskaya. A. Aronne, P.D. Sarkisov// Structure of lead germinate glasses by Raman spectroscopy / Journal of Non-Crystalline Solids. 2001. V. 279, No. 2–3. P. 136–144.
21. Войгова В.М., Куликова О.В., Лотарев С.В., Сигаев В.Н., Колташев В.В., Плотниченк В.Г. Исследование стеклообразующих систем PbO-GeO₂ и PbO-B₂O₃ методом спектроскопии КР // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. 21, № 7 (75). С. 46–49.
22. Крылова С.Н. Комбинационное рассеяние света и фазовые переходы в перовскитоподобных кристаллах Rb₂KcF₆ и RbMnCl₃: автореферат дис. ... кандидата физико-математических наук: 01.04.05. Красноярск, 2005. 15 с.
23. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. Москва, 1987. 678 с.
24. Кайданов В.И. Равич Ю.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа A^{IV}B^{VI}// УФН. 1985. Т. 145, вып. 1. С. 51–85.

Авторы публикации

Разина Алиса Геннадьевна – аспирант кафедры прикладной физики и нанотехнологий Чувашского государственного университета им И.Н. Ульянова.

Казаков Валерий Алексеевич – науч. сотрудник ГНЦ ФГУП «Исследовательский центр имени М. В. Келдыша».

Ашмарин Артем Александрович – канд. техн. наук, инженер ГНЦ ФГУП «Исследовательский центр имени М. В. Келдыша».

Кочаков Валерий Данилович – канд. техн. наук, профессор кафедры прикладной физики и нанотехнологий Чувашского государственного университета им И.Н. Ульянова.

References

1. Ulman A. An Introduction on Ultrathin Films, from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly // Academic Press: Boston. 1991.
2. Rybakova A. N., Zhigalov V. S., Myagkov V.G. Characteristics of chemical interactions at two layer structures of transition metals// Materials XVII Intern. Scientific. Conf Reshetnev reading. Krasnoyarsk.V.1. №17. 2013. P. 476-477.
3. Krasnova A. G., Kokshina A.V., Belova A.V., Kochakov V.D. Interaction research PbSe with carbon in condition sp¹// Vestnik Chuvashskogo Universiteta. 2012. №3. P. 46-47.
4. Krasnova A. G. Synthesis and investigation of a thin-film binary system Pb-Se // Nanostructured materials and converting devices for 3rd generation solar cells. 2013. P. 76-77.
5. Lebedev A.I., Sluchinskaya I.A. Vliyanie legiruyushchikh primesei na segnetoelektricheskie fazovye perekhody v PbTe_{1-x}Sx i Pb_{1-x}GexTe // FTT. 1993. T.35. №3. S.629-635.
6. Volkov B.A., Kushnir V.P., Pankratov O.A. Povedenie dielektricheskoi pronitsaemosti poluprovodnikov A⁴V⁶ pri strukturnykh fazovykh perekhodakh // FTT. 1982. T.24. №2. S.415-422.
7. Tomaev V.V. Miroshkin V.P., Gar'kin L.N. Vliyanie tekhnologii izgotovleniya dvukhfaznogo kompozita sostava PbSe+PbSeO₃ na ego soprotivlenie // Fizika i khimiya stekla. 2006. T.32. №5. S.789-793.
8. F. H. Chung. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. // J. Appl. Cryst. 1974. V. 7. P. 519-525.
9. Atkarskaya A.B., Shemanin V.G., Nartsev V.M., Prokhorenkov D.S. How the diffusion of sodium from a glass substrate affects the optical properties of composites// Journal of Optical Technology. 2016. T. 83. №7. P. 400-404.
10. C. Gautier M., Combon - Muller M., Averous M. Study of PbSe layer oxidation and oxide dissolution // Appl. Surf. Science. 1999. V. 141. P. 157-163.
11. Tomaev V.V., Mazur A.S., Grevtsev A.S. A study of the process of thermal oxidation of lead selenide by the NMR and XRD methods // Glass Physics and Chemistry. 2017. T. 43. №1. P. 70-74.
12. Yang Y.J., Li W., Xiao F. Electrodeposition of micro- and nanocrystalline lead selenide from alkaline selenosulfate solutions // Russian Journal of Electrochemistry. 2013. T. 49. №4. P. 381-385.
13. Kuzivanov M.O., Fedorov A.V., Baranov A.V., Zimin S.P. Raman scattering in lead selenide films at a low excitation level // Optics and Spectroscopy. 2015. T. 119. №6. P.938-942.
14. Nillohit Mukherjee, Sk. F. Ahmed, Swarup Kumar Maji and Anup Mondal Experimental study on electron field emission, Raman scattering, and low temperature electrical properties of nanocrystalline lead selenide thin films // Journal of Applied Physics. 2011. 109. P.104312.
15. Yang A.L., Wu H.Z., Li Z.F., Qiu D.J., Chang Y., Li J.F., McCann P.G., Fang X. M. Raman Scattering Study of PbSe Grown on (111) BaF₂ Substrate // Chinese Physics Letters. 2000. V.17. №8. P.606-608.
16. Manciu F.S., Sahoo Y., Carreto F., Prasad P. N. Size-dependent Raman and infrared studies of PbSe nanoparticles // Jurnal of Raman Spectroscopy. 2008. V.39. P.1135-1140.
17. Huaqiang Cao, Yujiang Xiaoab, Renlong Liangab Generation and superhydrophobicity of complex PbSe crystalline nanodendrites // CrystEngComm, 2011. V.13. P.5688-5691.
18. Wen-Shiang Chang, Yi-Feng Lin, Bijay Sarkar, Yu-Min Chang, Ling-Kang Liud, C. W. Liu Synthesis and characterization of [Pb{Se₂P(Oi Pr)₂}₂]_n pseudo polymorphs: Polymeric, single source precursor enabling preparation of shape-controlled lead selenide structures // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 2821-2830.
19. R. Romano-Trujillo , E. Rosendo , M. Ortega , A. Morales-Sanchez , J.M. Gracia , T. Diaz, G. Nieto, G. Garcia, J. A. Luna-Lopez, M. Pacio1 Synthesis and characterization of PbSe nanoparticles obtained by a colloidal route using Extran as a surfactant at low temperature // Nanotechnology. 2012. V. 23. №18. P. 185602.
20. V.N. Sigaev, I. Gregora, P. Pernice, B. Champagnon, E.N. Smelinskaya. A. Aronne, P.D. Sarkisov// Structure of lead germinate glasses by Raman spectroscopy / Journal of Non-Crystalline Solids. 279. 2001. №2-3. P. 136-144.

21. Voytova V.M., Kulikova O.V., Lotarev S.V., Sigaev V.N., Koltashev VV, Plotnichenk V.G. Investigation of glass-forming systems PbO-GeO₂ and PbO-B₂O₃ by Raman spectroscopy // Journal Advances in Chemistry and Chemical Technology. 2007. V.21. №7 (75). P. 46-49.

22. Krylova S.N. Kombinatsionnoe rasseyaniye sveta i fazovye perekhody v perovskitopodobnykh kristallakh Rb₂KcF₆ i RbMnCl₃: afoforeferat dis. ... kandidata fiziko-matematicheskikh nauk: 01.04.05.-Krasnoyarsk, 2005.- 15 s.

23. Bonch-Bruevich V.L., Kalashnikov S.G. Fizika poluprovodnikov – Moskva, 1987. – 678 s.

24. Kaidanov V.I. Ravich Yu.I. Glubokie i rezonansnye sostoyaniya v poluprovodnikakh tipa A^{IV}B^{VI} // UFN. 1985. T.145. V.1. S. 51-85.

Authors of the publication

Alisa G. Razina – post-graduate student, Department of Applied Physics and Nanotechnology Chair, Chuvash State University.

Valery A. Kazakov – Researcher of Research Center named after M. V. Keldysh.

Artem A. Ashmarin – cand. sci. (techn.), Engineer of Research Center named after M. V. Keldysh.

Valery D. Kochakov –cand. sci. (techn.), associateprofessor, Department of Applied Physics and Nanotechnology Chair, Chuvash State University.

Поступила в редакцию

24 мая 2018 г.