

Термоэлектрические и термомагнитные свойства систем сплавов $Tb_xSn_{1-x}Se$ *Дж. И. Гусейнов, Т. А. Джафаров, О. М. Гасанов, Х. А. Адгезалова*

Комплексными методами физико-химического анализа был изучен характер взаимодействия и природа дефектности в системе сплавов $SnSe-TbSe$. Определена зависимость коэффициента Холла и термоЭДС от процентного содержания тербия. Исследована температурная зависимость термоэлектрических и термомагнитных свойств систем сплавов $Tb_xSn_{1-x}Se$.

Ключевые слова: твердые растворы, электропроводность, носители тока, коэффициент Холла, термоЭДС, термомагнитные эффекты.

Ссылка: Гусейнов Дж. И., Джафаров Т. А., Гасанов О. М., Адгезалова Х. А. // Прикладная физика. 2019. № 6. С. 82.

Reference: J. I. Huseynov, T. A. Jafarov, O. M. Hasanov, and Kh. A. Adgezalova, Prikl. Fiz., No. 6, 82 (2019).

Введение

Бинарные халькогенидные соединения на основе олова Sn-X (X = S, Se, Te) были исследованы в связи с их потенциальным применением в электронных, оптических, оптоэлектронных и гибких системах следующего поколения. Селенид олова SnSe и сульфид олова SnS в последнее время вызывают особый интерес из-за их большого потенциала для крупномасштабных термоэлектрических применений [1]. Полный прогноз термоэлектрических характеристик и понимание основных деталей переноса тепла и заряда являются ключом к дальнейшему улучшению их термоэлектрической эффективности.

Как и все полупроводники $A^{IV}B^{VI}$, выращенные из расплава и паровой фазы, моно-

кристаллы селенида олова растут со значительными отклонениями от стехиометрии, причем собственные дефекты, в том числе вакансии, электрически активны: вакансии в подрешетке свинца являются акцепторами, а в подрешетке селена – донорами. Обычные концентрации электронов и дырок, возникающие благодаря отклонению от стехиометрии, имеют порядок $10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Кроме того, вследствие концентрационного переохлаждения в матрице кристалла возникают области, обогащенные металлом и халькогеном. При легировании эти области могут представлять собой широкий спектр по химическому составу, а именно, от моноатомных до четверных соединений [2, 3]. Такого рода неоднородности образуют потенциальные барьеры на границе с основной матрицей, которые эффективно рассеивают носителей заряда и служат дополнительными центрами рекомбинации или ловушками.

Известно, что введение различных добавок в исходные соединения могут оказывать значительное влияние на электрофизические свойства получаемых материалов [4]. Одним из перспективных направлений синтеза новых термоэлектрических материалов является синтез твердых растворов и соединений на основе $A^{IV}B^{VI}$ с участием редкоземельных элементов (РЗЭ), характеризующихся низкими значени-

Гусейнов Джахангир Ислам оглы, д.ф.-м.н.
Джафаров Тапдыг Аслан оглы, старший преподаватель.
Гасанов Октай Маилевич, к.ф.-м.н., доцент.
Адгезалова Хатира Агакерим кызы, к.ф.-м.н., доцент.
Азербайджанский государственный педагогический университет.
Азербайджан, Az 1000, г. Баку, ул. Узеира Гаджибекли, 68.
E-mail: cahangir.adpu@mail.ru, tadq75@mail.ru, 1959oktay@mail.ru

Статья поступила в редакцию 24 июля 2019 г.

© Гусейнов Д. И., Джафаров Т. А., Гасанов О. М., Адгезалова Х. А., 2019

ями теплопроводности. Одной из важных особенностей редкоземельных твердых растворов на основе $A^{IV}B^{VI}$ является высокая дефектность их структуры. Положительное влияние самария на термоэлектрическую добротность твердых растворов $Sm_xPb_{1-x}Te$ было показано в работе [5]. Исследования возможностей применения редкоземельных элементов для легирования термоэлектрических материалов в получении высокоэффективных термоэлектрических преобразователей дает возможность расширить рабочие диапазоны в сторону высоких температур [6].

Введение РЗЭ в моноселенид олова приводит к образованию ряда физических особенностей, связанных с природой дефектообразования и с взаимодействием дефектов. Поэтому изучение взаимодействия между халькогенидами SnSe и TbSe, а также комплексное исследование процессов переноса заряда в образуемых твердых растворах представляет научный и практический интерес для создания некоторых преобразователей электрической энергии, различного рода терморезисторов, стойких к радиации, давлению и влажности.

Целью данной работы является исследование термоэлектрических и термомагнитных свойств систем сплавов $Tb_xSn_{1-x}Se$. В качестве основных рассмотрены задачи получения зависимости электропроводности и коэффициента Холла от температуры, а также зависимости этих параметров от концентрации тербия в твердом растворе $Tb_xSn_{1-x}Se$.

Методика эксперимента

Для синтеза сплавов системы SnSe-TbSe использовались начальные компоненты олова марки «В4-000», селен марки «ОС417-4» и химически чистый тербий (99,98 %). Синтез проводили в откаченных кварцевых ампулах при давлении 0,1333 Па методом непосредственного расплава компонентов в два этапа. На первоначальном этапе ампула вместе с веществом была нагрета со скоростью 4–5 град/мин до температуры плавления селена и выдерживалась при этой температуре 3–4 часа, затем температуру постепенно повышали в зависимости от состава до 950–1000 °С и выдерживали 8–9 часов. Были синтезированы образцы твердого раствора

$(SnSe)_{1-x}(TbSe)_x$ с составом $x_1 = 0$; $x_2 = 0,0025$; $x_3 = 0,005$; $x_4 = 0,02$; $x_5 = 0,03$ и $x_6 = 0,04$.

Синтезированные образцы для комплексного физико-химического анализа и электрофизических исследований подвергали отжигу в течение 100–140 часов в зависимости от состава: время отжига увеличивали с увеличением содержания тербия. Гомогенизирующий отжиг полученных однофазных образцов проводили в среде спектрально чистого аргона при 800 К. Монокристаллы выращивались методом Бриджмена.

Взаимодействие в системе SnSe-TbSe изучали методами дифференциального-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости, определением плотности. Структура, фазовый и элементный состав полученных слитков и состояние поверхности по плоскости естественных слоев исследуемых образцов определены путем проведения комплексных рентгеноструктурных, рентгенографических, рентгеноспектроскопических, термографических анализов, элементного микроанализа и исследованием морфологии на сканирующем электронном микроскопе (SEM).

Для определения тепловых эффектов полученных образцов и фазовых переходов ДТА проведено на приборе Perkin Elmer Sinintltaneons Thermal, STA 6000 (США). В качестве рабочего газа использовался азот со скоростью подачи 20 мл/с, образец нагревается до плавления со скоростью нагрева 5 °С/мин.

Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре марки Miniflex фирмы Rigaku Corporation, причем при режиме 30 кВ, 10 мА, излучении CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Дифракционные отражения наблюдались при шаге $0,01^\circ$ и угле смещения 2θ в интервале $0-80^\circ$. Для исследования морфологии и микросостава поверхности образца использовался сканирующий электронный микроскоп JEOL.

Термомагнитный эффект более чувствителен к возникновению носителей заряда второго рода и природе дефектов материала. Поэтому представляет интерес исследование термоЭДС (α), поперечный – (E_y) и продольный эффект $\left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha_0} \right)$ Нернста–Эттингсгаузена

для сплавов системы $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{TbSe})_x$ в интервале температур $80 \div 320$ К. При абсолютно стационарных условиях термоЭДС и термомагнитный коэффициент измеряется компенсационным методом [7]. Магнитное поле с индукцией 1,2 Тл имеет направление [001], а постоянный ток – направление [100]. Погрешность измерения термоЭДС, поперечного и продольного эффекта Нернста–Эттингсгаузена – порядка 4,0 %.

Полученные результаты и их обсуждения

На термограммах системы сплавов $\text{Tb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ кроме теплового эффекта, соответствующего плавлению, не наблюдаются другие тепловые эффекты. В бинарном соединении SnSe частичная замена атомов Sn на атомы Tb способствует снижению температуры плавления.

Полученные дебаеграммы и дифрактограммы были идентичны. Анализ интенсивностей рентгеновских отражений показывает

наличие в кристалле преобладающего направления, а также тот факт, что исследуемый образец состоит из одной фазы. Индексирование рентгенограмм показывает, что в области растворимости Tb на основе SnSe исследуемые сплавы кристаллизуются в орторомбической сингонии с пространственной группой $D_{2h}^{16} - P_{cnn}$ (см. рис. 1). В рентгенограммах в интервале $0 \leq x \leq 0,04$ не наблюдаются сдвиги дифракционных линий, и только изменение их интенсивности в указанном интервале свидетельствует о том, что произошло образование твердых растворов на основе SnSe. В бинарном соединении SnSe в области растворения по причине замены атомов Sn частично атомами редкоземельных металлов большего радиуса уменьшается интенсивность рефлексов, и аддитивно увеличиваются параметры орторомбической элементарной ячейки решетки. В этой области рост параметров решетки носит линейный характер и не наблюдается отклонение от закона Vegarda.

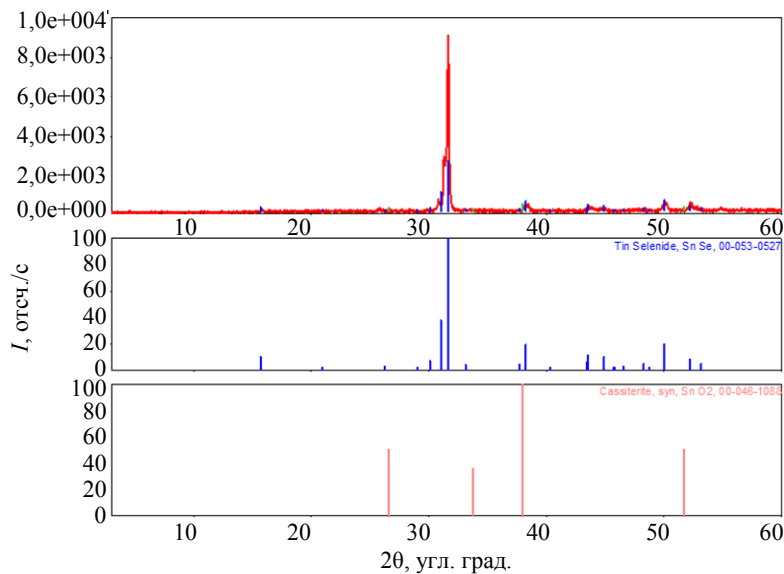


Рис. 1. Интенсивность I рентгенограммы $\text{Tb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ ($x_2 = 0,0025$) – вверху. Ниже для сравнения показаны примеры для SnSe и SnO соответственно.

На микрошлифах образцов с соответствующим составом $x > 4$ моль %, хоть и в малом количестве, но наблюдается вторая неосновная фаза. Исследование зависимости микротвердости от плотности состава, также выявленного рентгенографическим и пикнометрическим методами, показывает, что область растворения TbSe в SnSe при комнатной температуре ограничивается значением 4 моль %.

Результаты проведенных комплексных физико-химических анализов показывают, что

система сплавов $\text{Tb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$, как и основное вещество SnSe, кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой $D_{2h}^{16} - P_{cnn}$. С увеличением процентного содержания TbSe в составе наблюдается слабый рост параметров элементарной ячейки кристаллической решетки, плотности и микротвердости, а тепловые эффекты смещаются в область относительно более низких температур. Во всех составах плотность, вычисленная на основе рентгенографических данных, больше значения плотности, определенной

пикнометрическим методом. Это показывает, что полученная система сплавов богата дефектами, состоящими из вакансий структурных элементов.

Количественным рентгеновским микроанализом определен состав фазы и распределение химических элементов на поверхности исследуемого образца (см. рис. 2). Анализ полученных результатов показывает однородность поверхности, но с изменением стехиометрии в пределах области гомогенности SnSe в сторону избытка селена.

На рис. 3 показаны 2D- и 3D-изображения поверхности монокристалла $Tb_xSn_{1-x}Se$ ($x = 0,005$). Двумерное изображение (рис. 3, а) получено в результате увеличения площади квадрата поверхности (со сторонами 5×10^3 нм) сравнительно однородных монокристаллов $Tb_xSn_{1-x}Se$ с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Соответственно на рис. 3, б дано объемное изображение части со сравнительно однородным рельефом поверхности того же монокристалла. Как видно из рис. 3, поверхность монокристалла $Tb_xSn_{1-x}Se$ имеет достаточно низкую шероховатость.

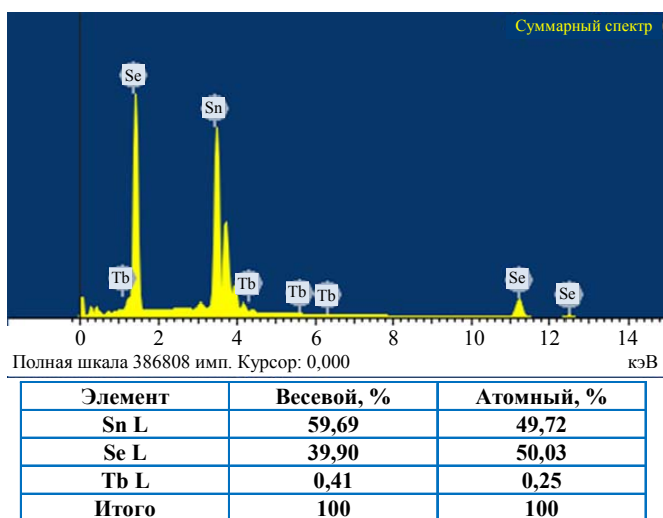


Рис. 2. Рентгеновский микроанализ поверхности кристаллов $Tb_xSn_{1-x}Se$: $x = 0,005$.

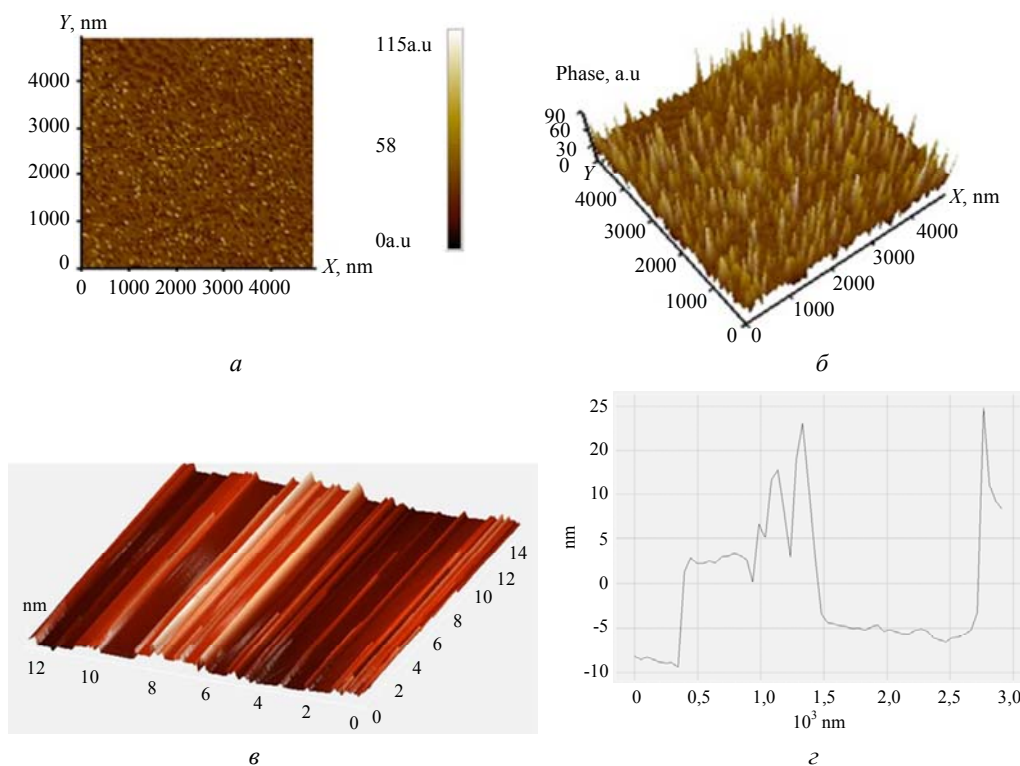


Рис. 3. Изображение поверхности монокристалла $Tb_{0,005}Sn_{0,995}Se$, полученных при помощи АСМ, на свежих сколах: а – 2D-двумерная; б – 3D-объемная; в – складчатности поверхности; г – профилограмма поверхности.

Несмотря на то, что монокристаллы SnSe являются слоистыми кристаллами, на естественной поверхности скола наблюдаются некоторые шероховатости. Гистограммный анализ полученных изображений на АСМ и профилограмма поверхности показывают, что природная однородность поверхности монокристалла SnSe изменяется в пределах 25 нм (рис. 3, з). Наблюдение определенных шероховатостей в приграничном слое связано, скорее всего, с наличием слабых сил Ван-дер-Ваальса между слоями, причем при разрушении сил связи на поверхности кристалла остаются не отдельные атомы, а целые группы атомов – кластеры [8]. Возникшие при этом механические напряжения в тонкой атомной сетке приводят к образованию складчатых поверхностей, приведенных на рис. 3, в.

С увеличением количества Tb в составе монокристалла $Tb_xSn_{1-x}Se$ также повышается шероховатость поверхности. В бинарном соединении SnSe частичная замена атомов Sn атомами редкоземельных металлов еще большего радиуса приводит к усилению слабой связи Ван-дер-Ваальса между слоями. Поэтому с увеличением количества Tb в составе системы сплавов $Tb_xSn_{1-x}Se$ усложняется послойное отторжение, возрастает неровность естественной поверхности. Спектр Фурье, полученный методом атомно-силовой микроскопии, также показывает это. Расположенные в основном в центре изображения спектра, поверхностные частицы имеют примерно одинаковые размеры.

Частично изучены некоторые электрофизические свойства сплавов системы $Tb_xSn_{1-x}Se$. Гальваномагнитные свойства полученных образцов были исследованы в широком температурном интервале, а также было рассмотрено изменение магнитного сопротивления. С увеличением в малых концентрациях количества Tb в системе сплавов $Tb_xSn_{1-x}Se$ уменьшается удельная электропроводность, а при $x > 0,01$ наблюдается рост электропроводности. При низких концентрациях тербия ($0 \leq x \leq 0,01$) заполнение вакансий олова и изменение халькогенных антиструктурных дефектов приводит к уменьшению значений концентрации носителей заряда и удельной электропроводности. Можно сказать, что при последующем

росте количества TbSe не происходит создание антиструктурных дефектов. Очень вероятно, что частичный рост удельной электропроводности связан с появлением второго рода носителей заряда в результате воздействия донорных атомов Tb.

При частичной замене атомов Sn на атомы Tb в кристаллической решетке SnSe с увеличением количества Tb наблюдается слабая тенденция к уменьшению ширины запрещенной зоны. Причиной этому служит рост параметров элементарной ячейки благодаря частичной замене атомов Sn с ионным радиусом 0,67 Å атомами лантаноидов еще больших радиусов (≈ 1 Å) [9].

На рис. 4 для твердых растворов $Tb_xSn_{1-x}Se$ представлены зависимости от состава x (моль %) значений термоЭДС α и коэффициента Холла R . Видно, что с дальнейшим увеличением процентного содержания TbSe в составе образцов удельное сопротивление и коэффициент Холла увеличиваются, а концентрация основных носителей заряда и подвижность уменьшается, а также знак коэффициента Холла и термоЭДС совпадают. Особенность строения сплавов системы $Tb_xSn_{1-x}Se$ показывают, что исследованные образцы кристаллизуются при частичном замещении атомов олова атомами тербия.

Указанный процесс замещения, наиболее вероятно, происходит за счет гетеровалянтного изоморфного превращения в кристаллической решетке. Замещаемый в сплаве системы $(SnSe)_{1-x}(TbSe)_x$, в определенном количестве тербия ($x = 0,0025$), изменяет тип проводимости, что показывает возникающий n -тип проводимости, происходящий за счет частичной самокомпенсации в образцах SnSe (см. рис. 4). С увеличением количества тербия в сплавах $Tb_xSn_{1-x}Se$ наблюдается слабое изменение плотности. Это объясняется, в первую очередь, заполнением в кристалле межузельных вакансий при внесении атомов Tb в сплавы $Tb_xSn_{1-x}Se$, что показывает возникновение дефектов типа Френкеля.

С увеличением концентрации тербия термоЭДС α увеличивается и при $x \geq 0,0025$ %, изменяя знак с p -типа на n -тип, а также проходя через максимум, абсолютное значение в твердом растворе $Tb_xSn_{1-x}Se$, стабилизируется. В сплавах системы $Tb_xSn_{1-x}Se$ происходит

двухсторонний обмен электронов. Атомы тербия отдают два валентных электрона 6s, один валентный электрон 5d делокализируется и участвует в металлической связи. Трехвалентный Tb ($Tb^{3+}Se^{2-}$) создает в хальгениде некомпенсированную валентную структуру e^- -типа, и это дает возможность создание проводящих электронов с высокой концентрации [10].

Несмотря на частичное исследование явления переноса в сплавах системы $(SnSe)_{1-x}(TbSe)_x$, в этих сплавах остается необходимым выяснить полностью природу механизма рассеяния носителей заряда и тепла, то есть пока нет обоснованного представления о влиянии взаимодействия электрон-фонон и фонон-фонон на кинетические параметры.

На рис. 5 даны температурные зависимости термоЭДС для исследованных образцов. Как видно, в области увеличения температуры $T > 120$ К зависимость $\alpha(T)$ регулярно уменьшается, в образцах с дырочной проводимостью уменьшение происходит более резко, чем в образцах с электронной проводимостью. В то же время при одной и той же температуре в образце с увеличением содержания Tb значение удельной термоЭДС по абсолютной величине заметно уменьшается. Согласно данным работ [7], намного лучшие результаты получаются в том случае, если предположить, что компенсация легирующего действия примеси РЗЭ осуществляется не только вакансиями, но и путем образования комплексов.

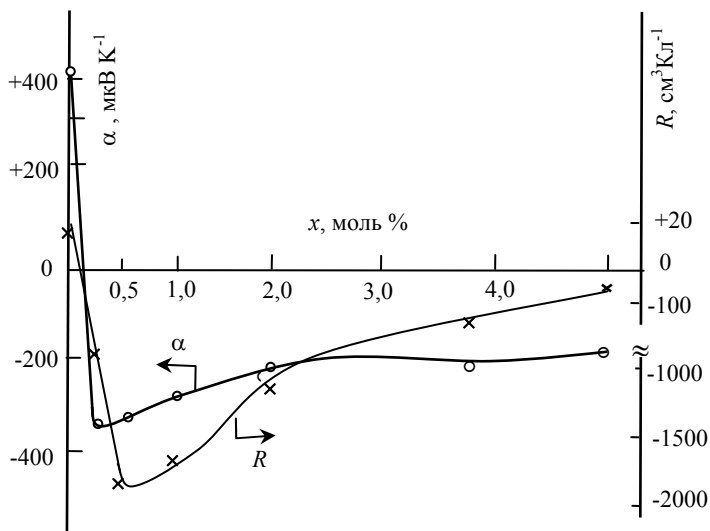


Рис. 4. Зависимость от состава термоЭДС α и коэффициента Холла R твердых растворов $Tb_xSn_{1-x}Se$.

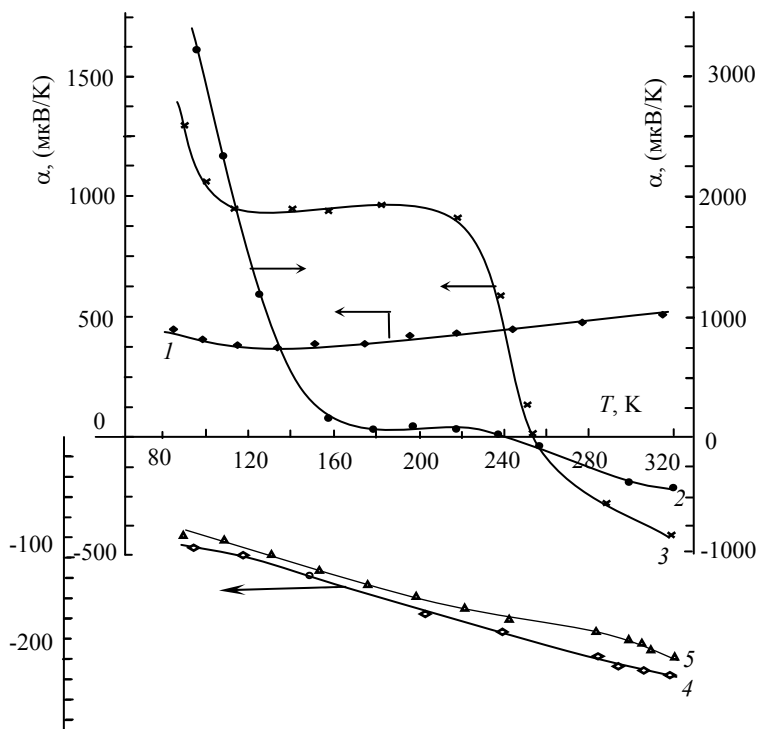


Рис. 5. Температурная зависимость термоЭДС твердых растворов $Sn_{1-x}Tb_xSe$: кривая 1 – $x = 0,00$; 2 – $0,25$; 3 – $0,5$; 4 – $2,0$; 5 – $3,0$ моль %.

В температурном интервале $T = 77 \div 320$ К зависимость $\alpha(T)$ имеет необычный характер изменения, то есть с уменьшением температуры ($T \rightarrow 0$) значение термоЭДС уменьшается до минимума по определенному закону. Как видно из рис. 5, для всех образцов в данном температурном интервале α принимает достаточно большое значение и температурная зависимость имеет достаточно сложный вид. Обычно в образцах со смешанной проводимостью значение термоЭДС должно быть небольшим [11], однако в исследуемых образцах получаемые значения гораздо больше ожидаемого.

Аномально большое значение термоЭДС и отклонение от линейной зависимости $\frac{\alpha(T)}{T}$ в интервале температур ниже характеристической температуры Дебая ($T_0 \approx 220$ К) частично объясняются эффектом загрузки электронов фононами, а в интервале же более высоких температур устранение вырождения объясня-

ется моделью свободных электронов [7, 12]. В отличие от металлов, в полупроводниках на термоЭДС влияет взаимодействие длинноволновых фононов с основными носителями зарядов.

На рис. 6 представлена температурная зависимость $\Delta\alpha/\alpha_0$ продольного эффекта Нернста–Эттингсгаузена для исследованных образцов при значении индукции магнитного поля 1,2 Тл. Как видно, при данном значении индукции магнитного поля с увеличением температуры $\Delta\alpha$ уменьшается.

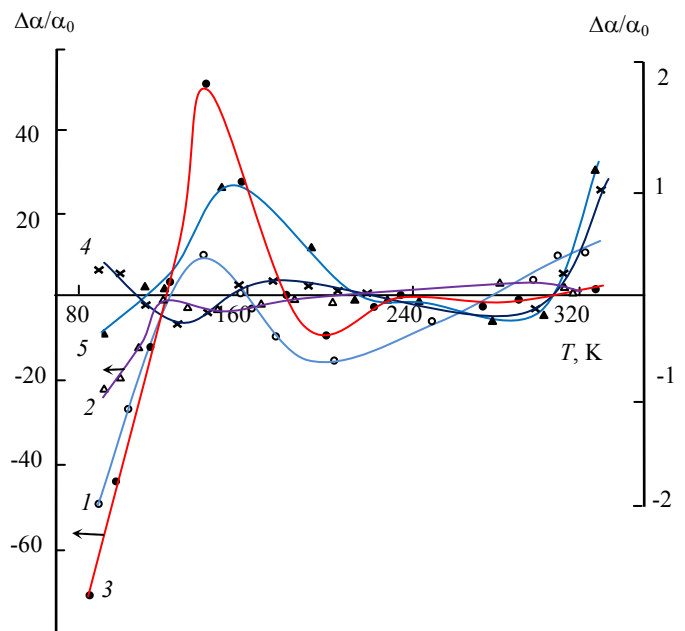
Совместный анализ зависимости термоЭДС и термомагнитных эффектов от температуры и напряженности магнитного поля с учетом роли легких и тяжелых носителей заряда в электропроводности показывает их значение в увеличении абсолютного значения поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена $|E_y|$, причем под действием магнитного поля диффузия значительно уменьшает термоЭДС.

Рис. 6. Температурная зависимость $\Delta\alpha/\alpha_0$ продольного эффекта Нернста–Эттингсгаузена для $Tb_xSn_{1-x}Se$; кривая 1 – 0,00; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 3,00; 5 – 4,00 моль %.

Заключение

В работе показано, что в области слабого легирования при малых и умеренных компенсациях в сплавах системы $Tb_xSn_{1-x}Se$ концентрации носителей тока уменьшаются. Выявлено, что, начиная с долей атомов Tb $x \geq 0,0025$, в исследуемых твердых растворах имеющая место смена знака носителей тока (в зависимости от количества замещенного тербия в образцах SnSe, находящихся в равновесии с фазой селена) может быть объяснена на основе представлений о самокомпенсации донорного действия в подрешетке олова.

В системе $Tb_xSn_{1-x}Se$ при одной и той же температуре в образце с увеличением содержания Tb значение коэффициента термоЭДС по абсолютной величине заметно уменьшается, и наблюдается сильное отклонение от линейности температурной зависимости дифференциальной термоЭДС при температурах



ниже комнатной, а также изменение знака коэффициента термомагнитных эффектов.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о сложном механизме компенсации в SnSe, осуществляемой тербием путем образования комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhao L.-D., Tan G., Hao S., He J., Pei Y., Chi H., Wang H., Gong S., Xu H., Dravid V. P., Uher C., Snyder G. J.,

Wolverton C., Kanatzidis M. G. // Science. 2016. Vol. 351. No. 6269. P. 141.

2. Иванова Л. Д. // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 7. С. 948.

3. Димитриев А. В., Звягин И. П. // УФН. 2010. Т. 180. № 8. С. 821.

4. Шевельков А. В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 1. С. 3.

5. Алиев Ф. Ф., Гасанов Г. А. // ФТП. 2012. Вып. 3. С. 313.

6. Ohta M., Hirai S., Kuzuya T. // J. Electron. Mater. 2011. Vol. 40. No. 5. P. 537.

7. Гусейнов Дж. И., Мургузов М. И., Исмаилов Ш. С., Мамедова Р. Ф., Годжаев Э. М. // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 2. С. 161.

8. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Изд-во «Техносфера», 2004.

9. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Параметры атомов и атомных ионов. – М.: Энергоатомиздат, 1986.

10. Хомский Д. И. Проблема промежуточной валентности. – М.: Изд-во "Знание", 1979.

11. Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. – М.: Наука, 1968.

12. Цидильковский И. М. Термомагнитные явления в полупроводниках. – М.: Физматлит, 1960.

PACS: 72.15.Jf, 72.20.Pa

Thermoelectric and thermomagnetic properties of the $Tb_xSn_{1-x}Se$ alloy systems

J. I. Huseynov, T. A. Jafarov, O. M. Hasanov, and Kh. A. Adgezalova

Azerbaijan State Pedagogical University

68 U. Gadzhibekli st., Baku, Az 1000, Azerbaijan

E-mail: cahangir.adpu@mail.ru, tadq75@mail.ru, 1959oktay@mail.ru

Received July, 24, 2019

The nature of the interaction and the nature of defects in the SnSe-TbSe alloys system were studied by complex methods of physicochemical analysis. The dependens of the Hall coefficient and thermo-emf are determined from the percentage of terbium content. The temperature dependences of thermoelectric and thermomagnetic properties of $Tb_xSn_{1-x}Se$ alloys systems are investigated.

Keywords: solid solutions, electrical conductivity, current carriers, Hall coefficient, thermopower, thermomagnetic effects.

REFERENCES

1. L.-D. Zhao, G. Tan, S. Hao, J. He, Y. Pei, H. Chi, H. Wang, S. Gong, H. Xu, V. P. Dravid, C. Uher, G. J. Snyder, C. Wolverton, and M. G. Kanatzidis, *Science* **351** (6269), 141 (2016).

2. L. D. Ivanova, *Semiconductors* **51** (7), 948 (2017).

3. A. V. Dmitriev and I. P. Zvyagin, *Phys. Usp.* **53**, 789 (2010).

4. A. V. Shevelkov, *Russian Chemical Reviews* **77** (1), 3 (2008).

5. F. F. Aliiev and H. A. Hasanov, *Semiconductors* **46** (3), 312 (2012).

6. M. Ohta, S. Hirai, and T. Kuzuya, *J. Electron. Mater.* **40** (5), 537 (2011).

7. J. I. Huseynov, M. I. Murguzov, Sh. S. Ismayilov, R. F. Mamedova, and E. M. Gojaev, *Semiconductors* **51** (2), 161 (2017).

8. V. L. Mironov, *The basics of scanning probe microscopy*. (Technosphere, Moscow, 2004) [in Russian].

9. A. A. Radzig and B. M. Smirnov, *Parameters of atoms and atomic ions*. (Moscow., Energoatomizdat, 1986) [in Russian].

10. D. I. Chomsky, *The problem of intermediate valency* (Moscow, Nauka, 1979) [in Russian].

11. Yu. I. Rawic, B. A. Efimova, and I. A. Smirnov, *Research methods for semiconductors as applied to leadchalcogenides PbTe, PbSe, PbS* (Moscow, Nauka, 1968) [in Russian].

12. I. M. Tsidilkovsky, *Thermomagnetic phenomena in semiconductors* (Moscow, Fizmatlit, 1960) [in Russian].