

Концентрационная зависимость радиационно-стимулированных изменений оптических свойств пленок $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$

© В.Т. Маслюк, Е. Скордева*, П.П. Пуга, Д. Арсова*, В. Памукчиева*

Институт электронной физики Национальной академии наук Украины,
88016 Ужгород, Украина

* Институт физики твердого тела Болгарской академии наук,
1784 София, Болгария

E-mail: maslyuk@univ.uzhgorod.ua

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2003 г.)

Представлены результаты исследования концентрационной зависимости радиационно-индуцированных изменений оптических свойств халькогенидных стекол (ХС) системы Ge–As–S. Теоретический расчет учитывает возможные ограничения на область „переключений“ гомо-, гетеросвязей структурной сетки ХС. Экспериментальные данные получены при облучении (быстрые электроны, 6 MeV) тонких пленок системы $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$. Обсуждается возможный механизм структурных превращений ХС, ответственный за особенности концентрационной зависимости амплитуды изменения их ширины запрещенной зоны.

Работа выполнена в рамках международного Болгаро-Украинского договора о научном сотрудничестве между академическими институтами.

1. Введение

Зависимость амплитуды изменения ряда физико-химических параметров халькогенидных стекол (ХС) от соотношения химических компонент представляется важным по нескольким причинам. Во-первых, это демонстрирует возможность поиска оптимальных сред для записи информации или, наоборот, выбора радиационно-стойких составов ХС. С другой стороны, интерпретация подобных экспериментов представляется своеобразным тестом адекватности теоретической модели стеклообразного состояния, учета особенности их строения и механизмов структурных превращений.

Современные представления о природе стеклообразного состояния исходят из предположения о стохастическом характере агломерации его структурных сегментов [1,2]. При этом тип структурной сетки стекла, содержащей атомы с различной валентностью, весьма чувствителен к соотношению химических компонент или среднего координационного числа \bar{Z} . Предполагается наличие двух характеристических значений \bar{Z} , определяющих устойчивость структуры стекла: $\bar{Z} = 2.4$ в случае справедливости классического (лагранжево-го) описания задачи жесткости соединения атомов химическими связями [3] и $\bar{Z} = 2.67$, когда изменяется топологическая связность стекла при топологическом $2D \Leftrightarrow 3D$ превращении [4]. В последующих работах как теоретических, так и экспериментальных показано, что в аморфных материалах указанных значения \bar{Z} определяют, скорее, интервалы критических значений среднего координационного числа.

Для получения количественных оценок физических параметров стекла представляют интерес модели, учитывающие его локальную структуру и статистику распределения химических связей. Одним из первых в этом направлении является химико-структурный метод Мюллера [5], предполагающий аддитивность параметров

многокомпонентных стекол по соотношению структурных единиц. В работе [6] на примере бинарных составов халькогенидных стекол (ХС) показана возможность его использования для оценки концентрационной зависимости амплитуды индуцированных изменений физических параметров.

В настоящей работе такой расчет проведен для тройного состава Ge–As–S. Экспериментальные данные по концентрационной зависимости радиационно-стимулированных изменений оптических свойств получены на тонких пленках $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ (разрез $\text{As}_2\text{S}_3\text{--Ge}_2\text{S}_3$), облученных быстрыми электронами. Выбор данного разреза объясняется возможностью изменения \bar{Z} в пределах 2.4–2.8 при увеличении концентрации Ge от 0–40 at.%. Исследовалось изменение ширины запрещенной зоны E_g под действием радиации. Сопоставляя экспериментальные данные с результатами расчета, учитывающего связь E_g со средней энергией структурной сетки \bar{E}_c [7], можно сделать заключение о характере индуцированных структурных превращений в тонких пленках ХС.

2. Теория

При выборе теоретической модели принимался во внимание одинаковый характер изменения оптических свойств ХС под действием различных факторов: светового излучения, потоков ядерных частиц и др. Отсутствие при этом значительного сигнала ЭПР свидетельствует об отсутствии в стекле оборванных химических связей [8]. Можно предположить, что даже смещение атомов ХС при облучении быстрыми электронами $E_e = 6.5 \text{ MeV}$, когда атомам передается энергия порядка 500–900 eV, „залечивается“ посредством переключения химических связей и образования новой, более устойчивой конфигурации.

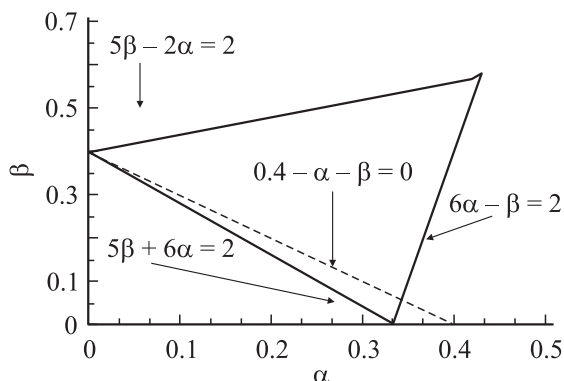


Рис. 1. Графическое решение уравнения (2) для определения области ХС состава $\text{Ge}_x\text{As}_\beta\text{S}_{1-\alpha-\beta}$, где достигается наибольшее насыщение числа гетеросвязей. Штриховая линия соответствует составу $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$.

Поэтому механизм переключения гомо \leftrightarrow гетеро связей будет считаться доминирующим при интерпретации изменения характеристик ХС под действием радиации. Некоторые переключения предполагают пространственное перемещение и вращение атомов ХС. Новое метастабильное состояние после облучения будет характеризоваться изменением соотношения гомо-, гетеросвязей в зависимости начального состояния ХС и аккумуляции радиационной энергии [9]. Этот подход позволяет получать количественные оценки радиационных изменений для таких сложных составов, как система Ge–As–S.

Действительно, согласно соотношению [7], существует линейная зависимость E_g от средней энергии связи ХС \bar{E}_c . Установлено [10], что для составов $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ она имеет вид

$$E_g = 2.26\bar{E}_c - 1.62 \text{ [eV]}. \quad (1)$$

Действие радиации приводит к изменению степени упорядоченности и соотношения гомо- и гетеросвязей, следовательно, и величины \bar{E}_c . Согласно (1), это приводит к изменению E_g , что позволяет произвести оценку концентрационной зависимости оптических параметров ХС.

Дальнейший расчет проводится на примере кластера, состоящего из N атомов сорта A , B и C , координационные числа которых равны соответственно m , n и l . Предполагается также, что соотношение атомов в нем соответствует структурной формуле стекла $A_\alpha B_\beta C_{1-\alpha-\beta}$, а число связей $A-A$ равно x_1 , $B-B$ соответственно x_2 , $C-C$ — x_3 , $A-B$ — y_1 , $A-C$ — y_2 , $B-C$ — y_3 . При отсутствии оборванных связей имеет место следующая связь между x_i , y_i , где $i = 1-3$:

$$\begin{aligned} 2x_1 + y_1 + y_2 &= mN\alpha, \\ 2x_2 + y_1 + y_3 &= nN\beta, \\ 2x_3 + y_2 + y_3 &= lN(1 - \alpha - \beta). \end{aligned} \quad (2)$$

Из (2) можно определить общее число химических связей атомов кластера $N_b = N/2[(m-l)\alpha + (n-l)\beta + l]$.

При условии аддитивности энергии связи ХС по числу и энергоемкости химических связей, ее среднее значение (на одну химическую связь) можно записать в виде

$$\bar{E}_c = (-C_0 + \Delta_{A-B}y_1 + \Delta_{A-C}y_2 + \Delta_{B-C}y_3)/N_b, \quad (3)$$

где величина $C_0 = E_{A-A}mN\alpha/2 + E_{B-B}nN\beta/2 + E_{C-C}lN \times (1 - \alpha - \beta)$ определяется только соотношением компонент ХС $\Delta_{i,j}$ ($i, j = A, B, C$, $i \neq j$) и имеет смысл величины запасенной энергии на химическую связь, образованную атомами сорта i и j : $\Delta_{i-j} = E_{i-j} - (E_{i-i} + E_{j-j})/2$. Согласно Полингу [11], величина Δ_{i-j} зависит от разности электроотрицательностей $\chi_i\chi_j$ ($i, j = A, B, C$) атомов сорта A , B и C по формуле

$$\Delta_{i-j} = 1.06(\chi_i - \chi_j)^2 - 0.06(\chi_i - \chi_j)^4 \text{ [eV]}. \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует, что амплитуда изменения \bar{E}_c определяется как пределами изменения числа гетеросвязей, так и сортом атомов ХС. Формулы (1)–(4) дают возможность провести оценку этих пределов для \bar{E}_c , используя различные ограничения на область изменения числа гетеро- и гомосвязей. Эти ограничения отражают особенности динамики превращений структурной сетки для тонкопленочных и объемных образцов ХС под действием облучения.

На рис. 1 графически представлена область соотношений компонент для состава $\text{Ge}_x\text{As}_\beta\text{S}_{1-\alpha-\beta}$, где в результате индуцированных превращений может достигаться насыщение числа гетеросвязей и, согласно (3) и (1), максимальная амплитуда изменения E_g . Она получена из условия отсутствия в ХС гомосвязей при таких превращениях. Концентрация гетеросвязей при этом будет максимальной. В частности, для состава $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$, как следует из рис. 1, эта область (площадь треугольника) ограничена концентрациями $x < 33$ at.% Ge.

Для получения количественных оценок рассмотрим возможные ограничения на область изменения числа гомо- и гетеросвязей x_i , y_j ($i, j = 1-3$) более подробно.

Вариант 1. Учитываются все возможные „переключения“ гомо-, гетеросвязей. В этом случае состояние с минимальной энергией связи ХС реализуется при отсутствии гетеросвязей, что соответствует фазовому расслоению вещества.

Вариант 2. Предполагаем, что исходным является статистически вероятное состояние ХС, характеризующееся следующими значениями химических связей (см. [12]):

$$\begin{aligned} \bar{x}_1 &= N(\alpha m)^2/(2N_s), & \bar{x}_2 &= N(\beta n)^2/(2N_s), \\ \bar{x}_3 &= N(1 - \alpha - \beta)^2/(2N_s), \\ \bar{y}_1 &= N\alpha m\beta n/N_s, & \bar{y}_2 &= N\alpha m(1 - \alpha - \beta)l/N_s, \\ \bar{y}_3 &= N\beta n(1 - \alpha - \beta)l/N_s, \end{aligned} \quad (5)$$

а роль внешних факторов приводит к изменению соотношения химических связей, например, в пределах: $|x_i - \bar{x}_i| < k_i\bar{x}_i$, $|y_i - \bar{y}_i| < p_i\bar{y}_i$, ($i = 1-3$).

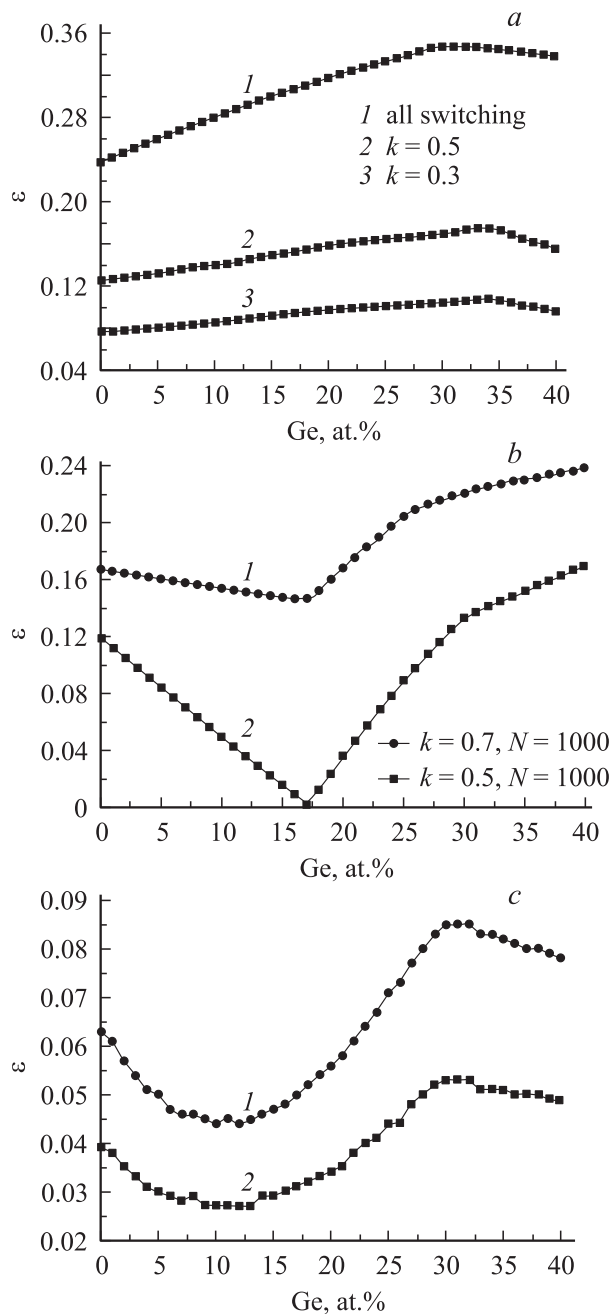


Рис. 2. Концентрационная зависимость амплитуды изменения ширины запрещенной зоны (в отн. ед.) $\varepsilon = (E_{g \max} - E_{g \min})/E_{g \max}$ для рассмотренных выше вариантов ограничения на область изменения числа гомо- и гетеросвязей x_i, y_i ($i = 1-3$). Кривая 1 (часть a) построена без ограничений на возможные переключения химических связей, а 2 и 3 соответственно при $k = 0.5$ и 0.3 для варианта 2 ($k = k_i = p_i$). Зависимости 1 и 2 (часть b) соответствуют варианту 3 ограничений при $t = 0.7$ и 0.5 ($t = t_i$), а кривые 1 и 2 (часть c) построены для ограничений варианта 4 соответственно при $k = 0.5$ и 0.3 ($k = k_i$).

Вариант 3. Предполагается, что первоначально в ХС реализуется основное состояние, характеризующееся максимальным насыщением гетеросвязей [5] $y_{i \max}$

($i = 1-3$), а их величины принимают значения

$$y_{1 \max} = \begin{cases} mN\alpha, & m\alpha \leq n\beta \\ nN\beta, & m\alpha > n\beta \end{cases},$$

$$y_{2 \max} = \begin{cases} mN\alpha, & m\alpha \leq l(1 - \alpha - \beta) \\ lN(1 - \alpha - \beta), & m\alpha > l(1 - \alpha - \beta) \end{cases},$$

$$y_{3 \max} = \begin{cases} nN\beta, & n\beta \leq l(1 - \alpha - \beta) \\ nN(1 - \alpha - \beta), & n\beta > l(1 - \alpha - \beta) \end{cases}. \quad (6)$$

Роль внешних факторов сводится к уменьшению числа гетеросвязей в ХС, например, в пределах: $|y_{i \max} - y_i| < t_i y_{i \max}$ ($i = 1-3$), где, как и в предыдущих случаях, коэффициенты удовлетворяют условию $t_i < 1$.

Вариант 4. Область значений гетеросвязей ХС ограничена интервалом $[\bar{y}_i, y_{i \max}]$, где $\bar{y}_i, y_{i \max}$ определяются соответственно из (5) и (6). Предполагается, что для гомосвязей справедливо неравенство $|x_i - \bar{x}_i| < k_i \bar{x}_i$.

На рис. 2 представлены данные расчета амплитуды изменения ширины запрещенной зоны E_g , а именно параметра $\varepsilon = (E_{g \max} - E_{g \min})/E_{g \max}$, где $E_{g \max}$ ($E_{g \min}$) — максимальные (минимальные) значения параметра E_g , определяемые из (1) для рассмотренных выше вариантов ограничений на числа гомо- и гетеросвязей ХС. Размер кластера составлял $N = 1000$ атомов. Данные расчета иллюстрируют особенности поведения $\varepsilon = \varepsilon(\alpha)$ в зависимости от размеров области индуцированных изменений гомо- и гетеросвязей ХС. Как следует из рис. 2, a, кривая 1, даже при учете всех возможных структурных комбинаций ХС в области концентраций $\alpha \geq 30\%$ величина амплитуды изменений \bar{E}_c при „переключении“ химических связей уменьшается. Это обусловлено проявлением общей тенденции, связанной с уменьшением степеней свободы пространства возможных значений химических связей кластера ХС (рис. 1). В предположении, что структурные превращения в ХС реализуются по схеме варианта 2, характер поведения ε не изменяется (кривые 2 и 3 на рис. 2). Если же исходить из приоритетности насыщения в исходном состоянии ХС энергоемких гетеросвязей, число которых при структурно-индуцированных превращениях уменьшается (вариант 3), то концентрационное поведение ε имеет выраженный минимум (рис. 2, b) в области концентраций $\alpha \sim 15-17$ at.% Ge. И наконец, на рис. 2, c представлена концентрационная зависимость ε , полученная в предположении реализации схемы варианта 4, иллюстрирующая проявление как минимума в области низких концентраций Ge, так и максимума при ~ 30 at.% Ge.

3. Эксперимент

Экспериментальные исследования концентрационной зависимости радиационно-стимулированных изменений оптических свойств ХС проводились на примере тонкопленочных структур состава $Ge_xAs_{40-x}S_{60}$ ($0 \leq x \leq 40$). Исходные стекла были синтезированы из химических

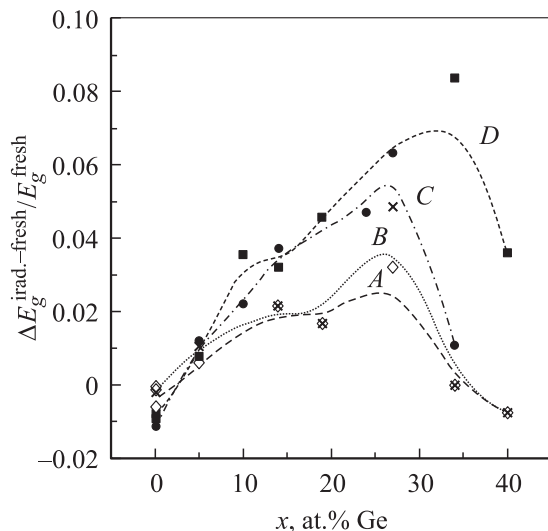


Рис. 3. Экспериментальные зависимости относительных изменений ширины запрещенной зоны пленок $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ при различных дозах облучения.

элементов чистоты В5. После выдержки вакуумированных ампул с исходными элементами в течение 20 часов при 950°C и охлаждении на воздухе, полученные стекла раздроблялись в порошок. Порошок испаряли термически при скорости осаждения $\sim 8 \text{ nm/s}$, подобранной так, чтобы состав полученной пленки был максимально близок к составу исходного стекла. Скорость осаждения и толщина пленок ($1.2\text{--}1.5 \mu\text{m}$) контролировались *in situ* при помощи пьезокварцевого сенсора. Слои напылялись на подложки из плавленого кварца, прозрачность которого очень слабо меняется под воздействием облучения мощными энергетическими потоками частиц.

Облучение проводилось при комнатной температуре на микротроне М-30 ИЭФ НАН Украины при энергии ускоренных электронов 6.5 MeV и плотности потока $\varphi_e = 5 \cdot 10^{11} \text{ el} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Моноэнергетичность пучка электронов равнялась 0.02% , неоднородность поля облучения контролировалась *in situ* и не превышала $5\text{--}7\%$. Пленки разного состава закреплялись в держателе и облучались одновременно равномерным пучком электронов. При этом достигались значения потока частиц на площадь облучения в диапазоне $10^{15}\text{--}10^{16} \text{ el} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Пропускание образцов в области $350 \text{ nm}\text{--}3 \mu\text{m}$ измерялось до и после облучения на спектрофотометрах SPECORD (61 NIR и UV/Vis) и Shimadzu (UV 910). Коэффициент поглощения и показатель преломления вычислялись методом Сванепола, а оптическая запрещенная зона — методом Тауца.

Для исследования электронно-стимулированных изменений оптических свойств, облучались главным образом „свежие“ (неотожженные) пленки. Были облучены и несколько составов отожженных пленок для получения обратимых изменений. На рис. 3 представлены концентрационные зависимости относительных изменений ширины запрещенной зоны или па-

раметра $\varepsilon = (E^{\text{irrad}} - E^{\text{fresh}})/E^{\text{fresh}}$, полученного при обработке экспериментальных данных. Поскольку после облучения большими дозами поверхность некоторых из образцов потеряла свою гладкость, измерения оптического пропускания становились неточными, и поэтому некоторые составы „отсутствуют“ на кривых. Соединяющие линии на рисунке проведены условно, с целью указать на тенденцию зависимости электронно-стимулированных изменений от состава образца. Приведены результаты для четырех значений потока электронов, облучающих пленки. Так, значение А соответствует поглощенной от потока электронов дозе, равной $10^{15} \text{ el} \cdot \text{cm}^{-2}$, В — $2.5 \times 10^{15} \text{ el} \cdot \text{cm}^{-2}$, С — $5 \times 10^{15} \text{ el} \cdot \text{cm}^{-2}$ и D — $10^{16} \text{ el} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Как показано на рис. 3, изменения ширины запрещенной зоны ХС, вызванные облучением в режимах А и В, довольно малы и сравнимы по величине с изменениями, возникающими в образцах в результате „старения“. При этом форма кривых почти одинакова и характеризуется максимумом в области $x = 30 \text{ at.\% Ge}$ и слабо выраженной особенностью (типа минимума) в области 17 at.\% Ge . Степень проявления последней изменяется в зависимости от дозы облучения.

Отметим, что зависимость указанных изменений E_g от состава x при радиационном воздействии высокоэнергетическими электронами и световыми квантами с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны, одинакова [13–15]. Для случая обратимых фотоиндуцированных изменений наблюдается потемнение (уменьшается ширина запрещенной зоны), а при облучении высокоэнергетическими электронами и необратимых фотоиндуцированных изменениях — просветление изучаемых образцов.

4. Обсуждение результатов

Таким образом, все экспериментально исследованные составы показали чувствительность к облучению электронами. (Максимальные изменения ширины запрещенной зоны и показателя преломления порядка $6\text{--}8\%$). Согласно [16], заметные изменения в структурно-чувствительных свойствах стекол появляются лишь при потоках больше 10^{17} cm^{-2} . В пленках, вследствие их большей рыхлости, такие изменения происходят при значительно меньших потоках электронов ($\geq 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) [16,17]. В исследуемых пленках состава $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ пороговая чувствительность лежит в пределах $2.5 \times 10^{15}\text{--}5 \times 10^{15} \text{ el} \cdot \text{cm}^{-2}$. Зависимость индуцированных электронами изменений оптических свойств пленок от состава по своему характеру подобна соответствующей зависимости фотоиндуцированных изменений стекол [13] и имеет хорошо выраженный широкий максимум в области большого содержания Ge ($25\text{--}30 \text{ at.\%}$). Имея в виду общность формы кривых фото- и электронно-индуцированных изменений оптической запрещенной зоны, можно предположить, что механизм вызванных ими структурных изменений приблизительно одинаков.

Ранее повышенная чувствительность стекол $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$ в области концентрации $x = 27$ объяснялась нами [13] их низкой плотностью упаковки атомов ХС (большим свободным объемом). Высказывалось предположение, что такое состояние способствует реализации разных механизмов структурных превращений в ХС — вращению атомов халькогена вокруг Ge и As [4] и переключению гомо- и гетерополярных связей в ХС [18].

Предложенная выше теоретическая модель структурных комбинаций учитывает возможность проявления обоих указанных механизмов. Из рис. 2 следует, что каждый из вариантов расчета демонстрирует наличие максимума ε в области 30 at.% Ge для составов $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$. Это объясняется возможностью реализовать в этой области концентраций наибольший процент указанных переключений химических связей ХС, особенно таких энергоемких как Ge—S (~ 0.5 eV на одну связь) и As—S (~ 0.26 eV на одну связь). В частности, при 30 at.% Ge сопоставимым становится количество связей атомов Ge и S и достигается наибольшая величина запасенной энергии при переключениях связей Ge—S в Ge—Ge и S—S. Дальнейшее увеличение концентрации Ge, как видно из рис. 1, уменьшает энергоемкость структурной сетки ХС при переключениях химических связей.

Интересной представляется природа особенности ε в области 17 at.% Ge. Как видно из данных расчета (рис. 2), она проявляется лишь для моделей, предполагающих максимальное насыщение гетеросвязей в исходном состоянии вещества, а ее степень проявления определяется размерами области изменений гетеросвязей около значения $y_{i \max}$ ($i = 1-3$). В рамках предложенной модели указанная особенность объясняется наличием конкурирующих эффектов увеличения числа гетеросвязей Ge—S и соответственно уменьшение менее энергоемких As—S при увеличении концентрации германия. Так, при 17.3 at.% Ge (рис. 2, b) сопоставимыми становятся количества химических связей, собственно Ge и As, а при 10 at.% Ge (рис. 2, c) — суммарная энергоемкость гетеросвязей Ge—S и As—S.

То, что в нашем конкретном случае минимум ε выражен слабо может быть обусловлено как недостаточной дозой облучения, так и большим количеством гомосвязей, чем предполагается по модели (варианты 3 и 4). Например, измеренные нами ИК спектры показали наличие относительно большого количества связей As—As в свежих пленках As_2S_3 [18]. Есть основания считать, как авторы предполагали в [19] и ранее, что добавление небольшого количества Ge к As_2S_3 не приводит к включению Ge в основные кластеры структуры.

5. Заключение

Таким образом, модель, предполагающая „переключение“ гомо- и гетерохимических связей матрицы ХС, может объяснить особенности радиационно-стимулированных изменений оптических свойств пленок

$\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$. В частности, сопоставление расчетных и экспериментальных данных свидетельствует в определенной степени в пользу справедливости вариантов 3 и 4, предполагающих наличие структурных единиц $\text{GeS}_{4/2}$ и $\text{AsS}_{3/2}$ в исходном состоянии пленок $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}$. Роль радиации заключается в образовании новых более слабых гомосвязей типа As—As, Ge—Ge, S—S. В свеженапыленных пленках некоторое количество таких связей может образоваться в процессе синтеза, что влияет на степень проявления особенностей концентрационной зависимости индуцированных изменений их оптических свойств. Например, по сравнению с объемными образцами такие связи уже существуют в пленках в связи с технологией получения, хотя модель и предполагает максимальное насыщение гетеросвязей в исходном состоянии.

Предложенный подход позволяет получать количественные оценки физико-химических параметров многокомпонентных ХС, в том числе и амплитудных, и создает предпосылки для прогнозирования экстремальных составов аморфных материалов, перспективных, например, для оптической записи информации.

Список литературы

- [1] R. Kerner. *Physica B* **215**, 2, 267 (1995).
- [2] R. Kerner, M. Micoulaut. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 12, 2551 (1997).
- [3] J.C. Phillips. *Phys. Rev. B* **54**, 10, R6807 (1996).
- [4] Ke. Tanaka. *Phys. Rev. B* **39**, 2, 70 (1989).
- [5] Р.Л. Мюллер. Природа электропроводности стеклообразных полупроводников. Изд-во ЛГУ, Л. (1965).
- [6] В.Т. Маслюк, Л.И. Дойников, П.П. Пуга. *ФХС* **29**, 5, 627 (2001).
- [7] P. Manca. *J. Phys. Chem. Solids* **20**, 3/4, 268 (1961).
- [8] Л.Н. Блинов. *ФХС* **29**, 3, 289 (2003).
- [9] В.Т. Маслюк, Л.И. Дойников. *ДАН Украины. Сер. А*, 8, 61 (1986).
- [10] D. Arsova. *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 9, 1279 (1996).
- [11] Л. Полинг. *Общая химия*. Мир, М. (1974).
- [12] T.T. Nang, M. Okuda, T. Matsushita. *Phys. Rev. B* **19**, 2, 947 (1979).
- [13] E. Vateva, D. Arsova, E. Skordeva, E. Savova. In: „Electronic, Optoelectronic and Magnetic Thin Films“. John Wiley & Sons Ins., Singapore (1994). P. 604.
- [14] E. Vateva, E. Skordeva. *J. Optoelectronics Advanced Materials* **4**, 1, 3 (2002).
- [15] D. Arsova, V. Pamukchieva, E. Vateva, E. Skordeva. *J. Mat. Sci. Materials Electronics* (2003), in press.
- [16] Н.Д. Савченко, Н.И. Довгошей, Л.Г. Кеслер. *Материалы оптоэлектроники*. Изд-во „Техника“, Киев (1992). Вып. 1. С. 64.
- [17] K. Golovchak. *Proc. 7th Int. Seminar on Phys. Chem. Solids. Prace Naukowe-Chemia* (2001). Vol. 5. P. 199.
- [18] E. Skordeva, K. Christova, M. Tzolov, Z. Dimitrova. *Appl. Phys. A* **66**, 103 (1998).
- [19] T. Velinov, M. Gateshki, D. Arsova, E. Vateva. *Phys. Rev. B* **55**, 17, 1014 (1997).