

Влияние особенностей структуры на теплопроводность поликристаллического сульфида цинка

© Н.В. Лугуева, С.М. Лугуев

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

E-mail: kamilov@datacom.ru

(Поступила в Редакцию 24 мая 2001 г.)

В диапазоне температур 80–400 К выполнено экспериментальное исследование теплопроводности оптически прозрачных поликристаллов сульфида цинка, различающихся размерами кристаллитов, плотностью образцов, и монокристалла ZnS. Показано, что теплопроводность поликристаллических образцов существенно зависит от размеров кристаллитов и связанной с ними концентрации дефектов в приграничном слое. В образцах с зернами размером $1 \mu\text{m}$ при температурах $T < 130 \text{ K}$ наблюдается дополнительное тепловое сопротивление вследствие граничного рассеяния фононов. Показано, что в области температуры $T > 210 \text{ K}$ наряду с поперечными фононными модами в теплопереносе начинают играть возрастающую с температурой роль продольные фононные моды.

Сульфид цинка ввиду его прозрачности в инфракрасной области спектра используется в оптическом приборостроении. В ряде случаев для практического применения поликристаллические материалы на основе сульфида цинка предпочтительнее монокристаллического ZnS [1]. При серийном производстве оптических поликристаллических материалов на основе ZnS используются методы вакуумного рекристаллизационного прессования мелкодисперсного порошка или осаждения из паровой фазы исходного сырья. Образцы, получаемые рекристаллизационным прессованием (КО-2), имеют лучшие механические свойства, но несколько худшую прозрачность, особенно в коротковолновой области оптического спектра, чем образцы, получаемые осаждением из паровой фазы (ПО-2) [2,3]. Данные о коэффициенте теплопроводности (κ) поликристаллических образцов сульфида цинка, получаемых как методом рекристаллизационного прессования, так и осаждением из паровой фазы, необходимы для оптимизации технологии получения совершенных оптических материалов на их основе и для решения конструкторских задач. Вместе с тем данные о теплопроводности и ее температурной зависимости позволяют получить интересные сведения о механизмах переноса тепла в веществе и изучить зависимость κ от особенностей структуры образцов.

Проведенные нами исследования [4] показали, что теплопроводность поликристаллического оптического материала КО-2, полученного методом рекристаллизационного прессования в вакууме мелкодисперсного порошка сульфида цинка, существенно меньше теплопроводности монокристаллического ZnS. Значения коэффициента теплопроводности КО-2, приведенные в работе [4], были в 3.9 раза при 80 К и в 1.6 раза при 300 К меньше, чем значения, приведенные в работе [5] для монокристаллического ZnS при тех же температурах. Предварительный анализ позволил предположить, что более низкая, чем у монокристаллического ZnS, теплопроводность КО-2 обусловлена особенностями дефектной структуры по-

ликристаллической керамики. В связи с этим возникла необходимость детального изучения механизмов переноса тепла в оптических поликристаллических материалах на основе ZnS в зависимости от особенностей структуры образцов, температуры, размеров кристаллитов, линейных и объемных дефектов, что является целью настоящей работы.

В данной работе приводятся результаты более тщательного исследования теплопроводности КО-2, результаты исследования теплопроводности поликристаллического сульфида цинка, полученного осаждением из паровой фазы, и монокристалла ZnS.

Образцы КО-2 были получены методом рекристаллизационного прессования в вакууме тонкодисперсного (размер частиц 25 nm) порошка ZnS (сульфид цинка для оптической керамики). Полученные образцы имели размер зерен $1\text{--}2 \mu\text{m}$, относительную плотность 0.998 (образец КО-2(1)) и 0.991 (образец КО-2(2)) от плотности монокристаллического ZnS. Образцы ПО-2 состояли из кристаллитов размером $1\text{--}3 \text{ mm}$, имели плотность, равную плотности монокристалла ZnS. Образцы для измерений вырезались из объемных дисков, имели форму стержней с круглым или прямоугольным сечением, равным 20 mm^2 и высотой $22\text{--}24 \text{ mm}$. По данным рентгеноструктурного анализа исследованные материалы КО-2, ПО-2 и монокристалл ZnS имели кубическую структуру ($\beta\text{-ZnS}$ –сфалерит).

Измерения κ проводились в диапазоне температур 80–400 К в вакууме абсолютным стационарным методом на установке, аналогичной установке типа А, описание которой приведено в [6]. В интервале температур 160–250 К измерения κ проводились также в квазистационарных условиях с помощью переохлажденного этилового спирта в качестве хладоагента. Температурный дрейф при этом не превышал 0.5 К в час. Необходимость проведения таких измерений диктовалась результатами анализа температурной зависимости κ образцов, исследованных при стационарном температурном режиме при

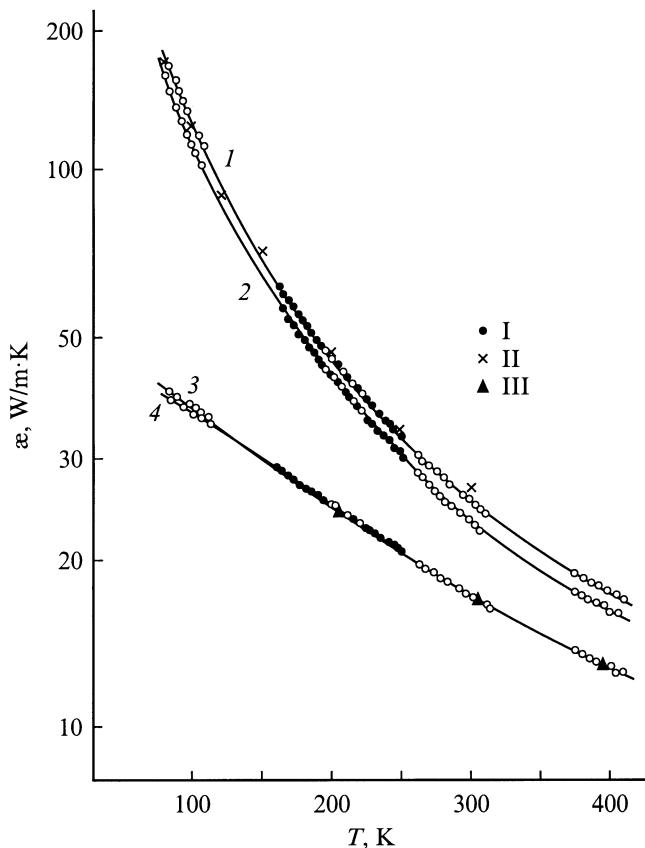


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности κ образцов ZnS различной структуры: монокристалла (1), поликристалла ПО-2 (2), поликристалла КО-2 разной пористости (3, 4). I — измерения κ в квазистационарных условиях, II — κ монокристалла ZnS из работы [5], III — κ КО-2 из работы [4].

фиксированных температурах хладагента, и наблюдавшимися на зависимости $\kappa(T)$ особенностями, которые обсуждаются далее. Относительная погрешность измерений при обоих температурных режимах не превышала 2% в низкотемпературной области измерений и 3% в области температур 300–400 К.

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1. На этом же рисунке для сравнения приведены данные о коэффициенте теплопроводности монокристалла ZnS из работы [5] и образца КО-2, измеренного в [4]. Из представленных на рис. 1 экспериментальных данных видно, что полученные нами результаты для монокристалла ZnS и данные работы [5] практически совпадают. Совпадают также значения κ образцов КО-2, исследованных в настоящей работе, с данными, полученными ранее [4]. Теплопроводность КО-2 во всем исследованном диапазоне температур заметно ниже теплопроводности ПО-2 и монокристалла. Теплопроводность ПО-2 и монокристалла близки между собой как по абсолютной величине, так и по температурной зависимости. Совпадают также в пределах погрешности

эксперимента данные κ , полученные в стационарных (где измерительный прибор помещался в хладагент с фиксированной температурой) и квазистационарных условиях. Для удобства обсуждения полученных экспериментальных данных и проведения их анализа на рис. 2 представлены температурные зависимости теплового сопротивления ($W = 1/\kappa$) образцов КО-2, ПО-2 и монокристалла ZnS. Как видно из рис. 2, в исследованном диапазоне температур зависимости $W(T)$ образцов ПО-2 и монокристалла ZnS представляют собой параллельные прямые с изломом в области 210 К. По сравнению с ПО-2 и монокристаллом ZnS тепловое сопротивление образцов КО-2 существенно больше по абсолютной величине. В области температур 130–400 К зависимость $W(T)$ образцов КО-2 также имеет линейный характер с изломом при 210 К, однако при $T < 130$ К наблюдается отклонение $W(T)$ от такой зависимости, что может быть связано с особенностями рассеяния фононов.

Рассмотрим механизмы, которые могли бы быть ответственны: 1) за наблюдаемые в эксперименте низкие значения κ для поликристаллических образцов КО-2 (несмотря на достаточно высокую их оптическую прозрачность) по сравнению с поликристаллами ПО-2 и монокристаллом ZnS; 2) за появление дополнительного теплового сопротивления в образцах КО-2 при $T < 130$ К; 3) за изменение наклона температурных зависимостей теплового сопротивления образцов КО-2, ПО-2 и монокристаллического ZnS в области 210 К.

Анализ возможных составляющих, вносящих вклад в κ исследованных образцов в диапазоне температур 80–400 К, показывает, что поскольку электрическое со-

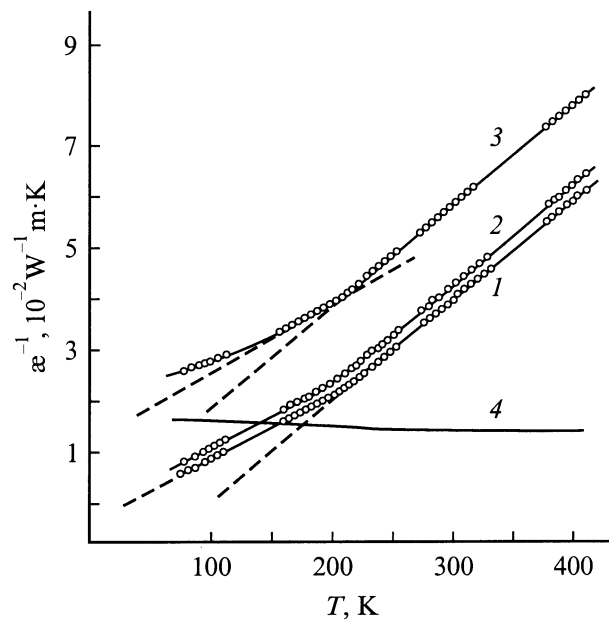


Рис. 2. Температурные зависимости теплового сопротивления ($W = \kappa^{-1}$) образцов ZnS различной структуры. Нумерация образцов та же, что и на рис. 1. 4 — разность тепловых сопротивлений КО-2 и ПО-2.

противление ZnS велико, электронным теплопереносом можно пренебречь. Оценка фотонной составляющей теплопроводности κ_{phot} исследованных нами образцов показала, что, несмотря на их оптическую прозрачность, κ_{phot} пренебрежимо мала даже в монокристаллах ZnS. Такая оценка, проведенная для поликристаллических образцов ZnS [7], показала, что κ_{phot} при 300 К составляет в них 0.006% от величины общей теплопроводности. Следовательно, экспериментально полученные значения κ образцов определяются переносом тепла колебаниями кристаллической решетки.

Рассмотрение роли акустических и оптических фононов в переносе тепла в ZnS показывает, что вклад оптических фононов в исследуемой области температур незначителен, поскольку оптические фононные моды в ZnS имеют характеристические температуры 426 К для поперечных оптических фононов и 477 К для продольных оптических фононов [8], и они начинают возбуждаться лишь в высокотемпературной области исследуемого интервала. Ввиду этого, а также их малой групповой скорости, оптические фононы не могут внести заметный вклад в теплоперенос при температурах ниже комнатной. Акустические же фононы доминируют в теплопереносе в исследованных образцах ZnS при температурах 80–400 К.

Попробуем теперь проанализировать механизмы, ограничивающие перенос тепла в исследованных образцах. В монокристаллах ZnS основными механизмами, ограничивающими теплопроводность в интервале температур 80–400 К, являются трехфононные процессы переброса и процессы рассеяния фононов нульмерными и одномерными дефектами, которые присутствуют в реальных кристаллах. В поликристаллах ПО-2 и КО-2 перенос тепла может ограничиваться, кроме того, двумерными дефектами (межзеренными границами), а в КО-2 — еще и объемными (поры) дефектами. Вклад последних возможен, так как плотность образцов КО-2(1) на 0.2%, КО-2(2) на 0.9% меньше плотности ПО-2 и монокристаллического ZnS. При получении образцов КО-2 методом горячего прессования в них могут образовываться мелкие вакуумированные поры [9], что является причиной уменьшения плотности образцов. Нами проведена оценка вклада пор в уменьшение теплопроводности КО-2 по формуле, предложенной в [10] для образцов малой пористости,

$$\kappa = \kappa_0 \left(1 - \frac{3}{2}P\right), \quad (1)$$

где κ_0 — коэффициент теплопроводности вещества с нулевой пористостью, P — пористость вещества. Рассчитанное таким образом уменьшение теплопроводности при температуре 300 К за счет пористости для образца КО-2(1) составляет 0.3%, а для образца КО-2(2) — 1.3% от κ образцов с нулевой пористостью. Поэтому в исследованных образцах КО-2 столь низкая теплопроводность по сравнению с ПО-2 и монокристаллом не может быть обусловлена лишь наличием в КО-2 микропор.

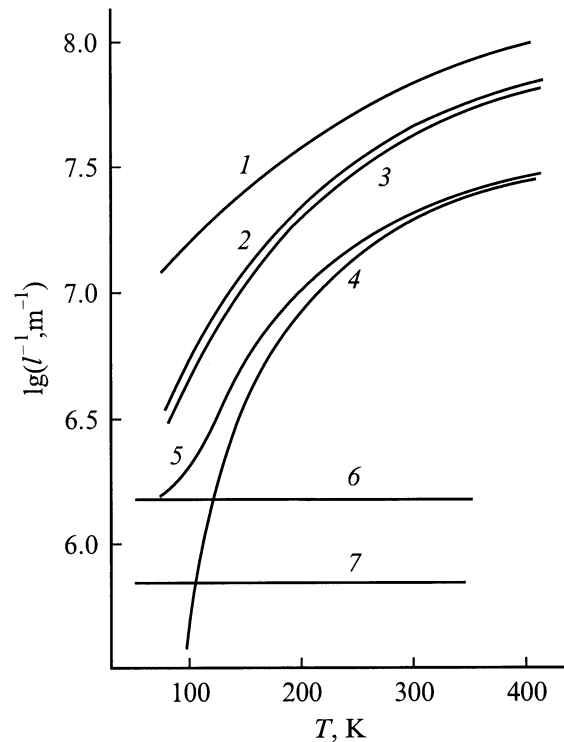


Рис. 3. Температурные зависимости длины свободного пробега фононов. 1–3 — зависимости средней длины свободного пробега фононов в КО-2, ПО-2 и монокристалле ZnS соответственно, 4 — зависимость расчетной длины свободного пробега фононов при фонон-фононных процессах рассеяния (l_{ph}), 5 — зависимость расчетной длины свободного пробега фононов в КО-2 с учетом фонон-фононных и фонон-граничных процессов рассеяния, 6, 7 — зависимости длины свободного пробега фононов при граничном рассеянии в образцах КО-2 с размерами зерен 1 и 2 μm соответственно.

В поликристаллических образцах межзеренные границы и приповерхностные слои зерен всегда содержат большое количество дефектов [9], которые деформируют решетку и эффективно рассеивают фононы, повышая тепловое сопротивление образцов. О роли границ зерен и дефектов в рассеянии фононов можно судить, оценив длину свободного пробега фононов для каждого типа процессов рассеяния. Из данных о коэффициенте теплопроводности мы оценили среднюю длину свободного пробега фононов (l) по формуле

$$l = \frac{3\kappa}{C_V(v)}, \quad (2)$$

где κ — экспериментально полученный коэффициент теплопроводности, C_V — теплоемкость при постоянном объеме, v — средняя скорость звука. Значения C_V и v для ZnS взяты соответственно из [11] и [12]. Полученные таким образом значения средней длины свободного пробега фононов в исследованных образцах представлены на рис. 3. Поскольку рассеяние фононов в исследованных образцах обусловлено фонон-фононным рассеянием, рас-

сеянием на дефектах и границах зерен, среднюю длину свободного пробега фононов можно представить в виде

$$l = \left(l_{\text{ph}}^{-1} + l_d^{-1} + l_b^{-1} \right)^{-1}, \quad (3)$$

где l_{ph} — длина свободного пробега, обусловленная фонон-фононными процессами рассеяния, l_d — длина свободного пробега, связанная с рассеянием фононов на дефектах, l_b — длина свободного пробега, обусловленная рассеянием фононов границами зерен. Длина свободного пробега фононов, связанная с фонон-фононными процессами рассеяния в сульфиде цинка, оценена по формуле [13]

$$l_{\text{ph}} = \frac{a}{\beta\gamma T}, \quad (4)$$

где a^3 — объем, приходящийся на один атом в кристалле, β — коэффициент теплового расширения, γ — параметр Грюнайтзена. При проведении расчетов значения β и γ для сульфида цинка взяты из работ [8,14]. Величина l_b рассчитана по формуле [15]

$$l_b = 1.12F\sqrt{d}, \quad (5)$$

где d — поперечное сечение зерна, F — относительная часть фононов, диффузно рассеивающихся на границах. Для ZnS $F = 0.58$ [15]. Результаты проведенных таким образом расчетов l_{ph} , l_b для исследованных образцов также представлены на рис. 3. При расчете l_b размер зерна принимался равным 1 и 2 μm , что соответствует размерам зерен в КО-2.

Как видно из рис. 3, в поликристаллах с размером зерен 1 μm уже при температуре 130 К вклады фонон-фононных и фонон-границных процессов рассеяния в ограничение средней длины свободного пробега фононов сопоставимы по величине. При дальнейшем снижении температуры увеличивается относительный вклад процессов рассеяния фононов на границах зерен в ограничение средней длины свободного пробега фононов и теплопроводности. Этим обуславливается наблюдаемое на рис. 2 отклонение $W(T)$ поликристаллического образца КО-2 от линейной зависимости в низкотемпературной области (дополнительный рост теплового сопротивления). В поликристаллах с размером зерен $d > 5 \mu\text{m}$ вклад граничного рассеяния в ограничение длины свободного пробега фононов в исследованном диапазоне температур становится пренебрежимо малым.

Длина свободного пробега, связанная с рассеянием фононов на дефектах, определена из (3). Как видно из рис. 3, в ограничении длины свободного пробега фононов в исследованных образцах существенна роль процессов рассеяния фононов на дефектах. Расчеты показали, что рассеяние фононов на дефектах вносит в тепловое сопротивление возрастающий вклад от монокристаллического образца к КО-2. Наблюдающееся даже в монокристаллах ZnS тепловое сопротивление, обусловленное рассеянием фононов дефектами, по-видимому, связано с наличием примесей, в частности ионов железа, которые являются

эффективными рассеивающими центрами для фононов в соединениях A^2B^6 [5], ограничивающими их длину свободного пробега. В ПО-2 и особенно в КО-2 необходимо учитывать еще и вклад в тепловое сопротивление от процессов рассеяния фононов на дефектах в приграничном слое зерен. В КО-2 ввиду малости размеров зерен концентрация таких дефектов существенно больше, чем в ПО-2. Соответственно их вклад в тепловое сопротивление образцов КО-2 много больше, чем в ПО-2. Как видно из рис. 2, дополнительное тепловое сопротивление, обусловленное большим в КО-2, чем в ПО-2, количеством дефектов вблизи границ зерен, практически не зависит от температуры, что соответствует существующей теории рассеяния фононов на дефектах [16].

На температурной зависимости $W(T)$ для КО-2, ПО-2 и монокристалла ZnS в области температуры 210 К наблюдается изменение наклона (излом). Наличие излома на зависимости $W(T)$ в районе температуры Дебая (θ) было обнаружено ранее для щелочно-галогенидных соединений и некоторых халькогенидов свинца и кадмия [17]. На теоретически рассчитанной зависимости $W(T)$ для NaCl также имелся такой излом [18]. Среднее значение температуры Дебая для акустических фононных мод, которые переносят тепло в сульфиде цинка, можно определить по формуле [19]

$$\bar{\theta} = \left[\frac{2}{3} \theta_{\text{TA}}^2 + \frac{1}{3} \theta_{\text{LA}}^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

где θ_{TA} и θ_{LA} — температуры Дебая для поперечных (TA) и продольных (LA) акустических фононов соответственно. Рассчитанное нами по формуле (6) значение $\bar{\theta}$ для ZnS равно 206 К (θ_{TA} и θ_{LA} взяты из [8]). Таким образом, изломы на экспериментальных зависимостях теплового сопротивления КО-2, ПО-2 и монокристалла ZnS наблюдаются при температуре Дебая. Выше и ниже этой температуры зависимость $W(T)$ может быть представлена в виде

$$W = BT + C. \quad (7)$$

Значения B и C , полученные нами из экспериментальных данных, приведены в табл. 1. Величина $BT = W_0$ — это тепловое сопротивление бездефектного кристалла ZnS. Коэффициент B , определяющий наклон прямой зависимости $W(T)$, характеризует вещество, и он (в пределах ошибки эксперимента) одинаков для исследованных образцов в каждой температурной области (выше и ниже температуры Дебая). Известно, что в случае переноса тепла акустическими фононами и преобладания в рассеянии трехфононных процессов переброса теплового сопротивления бездефектного кристалла может быть представлено в виде [20]

$$W_0(T) = A \frac{\gamma^2 T}{n^{1/3} M a \bar{\theta}^3}, \quad (8)$$

где A — постоянный коэффициент, M — средняя масса атома, n — число атомов в элементарной ячейке. Из

Таблица 1. Значения постоянных B и C , характеризующих температурные зависимости теплового сопротивления КО-2, ПО-2 и монокристалла ZnS

Материал	$B, 10^{-5} \text{ m/W}$		$C, 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K/W}$	
	$T < 200 \text{ K}$	$T > 240 \text{ K}$	$T < 200 \text{ K}$	$T > 240 \text{ K}$
КО-2	13.8	20.4	12.6	-2.3
ПО-2	14.1	20.2	-4.9	-17.2
Монокристалл ZnS	13.9	20.1	-5.6	-19.6

Таблица 2. Температура Дебая, параметр Грюнайзена и отношение γ^2/θ^3 для поперечных и продольных акустических ветвей сульфида цинка

Фононы	θ, K	γ	$\gamma^2/\theta^3, 10^{-8} \text{ K}^{-3}$
TA	131	0.21	1.96
LA	306	1.33	6.17

сравнения формул (7) и (8) видно, что $B \sim \gamma^2/\theta^3$. Поскольку наклон прямой $W(T)$ определяется коэффициентом B , изменение наклона связано с изменением величины этого коэффициента, т.е. с изменением отношения γ^2/θ^3 . Поскольку значения γ и θ для различных акустических ветвей различны, отношение γ^2/θ^3 (следовательно, и B) может изменяться при изменении вклада в теплоперенос от продольных и поперечных акустических фононов. В табл. 2 приведены расчетные значения величины γ^2/θ^3 . В этой же таблице приведены значения γ и θ для TA и LA акустических ветвей сульфида цинка из работы [8], на основе которых проведены расчеты γ^2/θ^3 . Из таблицы видно, что для поперечных фононов γ^2/θ^3 примерно в 3 раза меньше, чем для продольных. Следовательно, при усилении роли продольных акустических фононов в переносе тепла должен возрастать коэффициент B и соответственно изменяться наклон зависимости $W(T)$. В сульфиде цинка при 210 К возбуждены все поперечные акустические фононы (для TA-ветви $\theta = 131 \text{ K}$). При дальнейшем росте температуры происходит возбуждение фононов продольной акустической ветви, для которых $\theta = 306 \text{ K}$. Таким образом, с ростом температуры растет роль продольных фононов в переносе тепла в ZnS, что и приводит к росту B . Из табл. 1 видно, что коэффициент B в экспериментально полученных зависимостях $W(T)$ для КО-2, ПО-2 и монокристалла ZnS больше по абсолютной величине в высокотемпературной области измерений ($T > 240 \text{ K}$), чем в низкотемпературной. Исходя из этого, изменение наклона зависимости $W(T)$ в материалах на основе сульфида цинка в высокотемпературной области может быть объяснено увеличением вклада в теплоперенос продольных акустических фононов. В пользу этого утверждения свидетельствуют и данные исследования коэффициента теплопроводности ZnS при всестороннем сжатии [7].

Обычно постоянная C в формуле (7) величина положительная, характеризующая примеси, содержащиеся в конкретном образце (их количество и сечение рассеяния для фононов). В нашем эксперименте величина C отрицательна, за исключением КО-2 в низкотемпературной области. Возможное объяснение этого факта — наличие в образцах сульфида цинка кислорода, который замещает в кристаллической решетке серу. Поскольку ионный и ковалентный радиусы кислорода меньше, чем серы [21], с ростом концентрации кислорода в ZnS уменьшается средняя масса атома и параметр решетки, что приводит к некоторому повышению теплопроводности [22]. Поэтому примесь кислорода ведет себя как дефект, повышающий теплопроводность и снижающий тепловое сопротивление решетки.

Таким образом, результаты проведенного экспериментального исследования позволили установить, что относительно низкая теплопроводность мелкокристаллического сульфида цинка (КО-2) по сравнению с монокристаллом ZnS обусловлена эффективным рассеянием фононов дефектами в приграничном слое зерен. В поликристаллах с размерами зерен $1 \mu\text{m}$ сказываются размерные эффекты — длина свободного пробега фононов в низкотемпературной области измерений становится сравнимой с размерами зерен; усиление роли граничного рассеяния фононов с понижением температуры приводит к появлению дополнительного теплового сопротивления в этих образцах при $T < 130 \text{ K}$. Наблюдающееся в области температуры Дебая изменение наклона температурной зависимости теплового сопротивления исследованных образцов обусловлено усилением в высокотемпературной части измерений участия в теплопереносе продольных акустических фононов.

Авторы выражают искреннюю благодарность Г.Н. Дроновой за предоставленные для исследования образцы.

Список литературы

- [1] Ф.К. Волынец. *Опт.-мех.пром-сть* **11**, 39 (1978).
- [2] С.В. Буддина, Г.Н. Дронова, С.В. Жукова. В сб.: *Кристаллические оптические материалы*. Информтехника, М. (1992). С. 49.
- [3] В.Н. Савушкин, Г.В. Ананьева, С.М. Волынская, Т.И. Меркуляева, И.А. Миронов. В сб.: *Кристаллические оптические материалы*. Информтехника, М. (1992). С. 51.
- [4] Н.В. Лугуева, Г.Н. Дронова, С.М. Лугуев. *Опт.-мех.пром-сть* **10**, 30 (1983).
- [5] G.A. Slack. *Phys. Rev.* **В6**, 10, 3791 (1972).
- [6] Е.Д. Девяткова, А.В. Петров, И.А. Смирнов, Б.Я. Мойжес. *ФТТ* **2**, 4, 738 (1960).
- [7] Н.В. Лугуева, Н.Л. Крамынина, С.М. Лугуев. *ФТТ* **43**, 2, 222 (2001).
- [8] D.N. Talwar, M. Vandevyver, K. Kunc, M. Zigone. *Phys. Rev.* **В24**, 2, 741 (1981).
- [9] Ж.П. Сюше. *Физическая химия полупроводников*. Металлургия, М. (1969). 224 с.
- [10] В.В. Скороход. *Порошковая металлургия 1–2*, 53 (1995).

- [11] H.M. Kagaya, T. Soma. *Phys. Stat. Sol. (b)* **134**, 2, K101 (1986).
- [12] D.N. Chung, W.R. Buessem. *J. Appl. Phys.* **38**, 6, 2535 (1967).
- [13] Р. Берман. *Теплопроводность твердых тел*. Мир, М. (1979). 286 с.
- [14] T. Soma. *Solid Stat. Commun.* **34**, 12, 927 (1980).
- [15] A. Noguera, S.M. Wasim. *Solid Stat. Commun.* **50**, 4, 483 (1984).
- [16] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. *Дефекты в кристаллах и теплопроводность*. Наука, Л. (1972). 160 с.
- [17] Е.Д. Девяткова, И.А. Смирнов. *ФТТ* **4**, 9, 2507 (1962).
- [18] Ю.А. Логачев, Б.Я. Мойжес, А.С. Скал. *ФТТ* **12**, 10, 2791 (1970).
- [19] G.A. Slack, P. Andersson. *Phys. Rev.* **B26**, 4, 1873 (1982).
- [20] G.A. Slack. *Solid State Phys. Vol. 34*. Academic Press, N. Y. (1979). P. 1.
- [21] Б.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*. Высш. шк., М. (1973). 655 с.
- [22] А.И. Ансельм. *Введение в теорию полупроводников*. Наука, М. (1978). 616 с.