

05

## Структурная релаксация стеклообразного $\text{GeSe}_2$ при изотермическом отжиге ниже и выше $T_g$

© Е.В. Александрович,<sup>1</sup> В.С. Минаев,<sup>2</sup> С.П. Тимошенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт механики УрО РАН,  
426067 Ижевск, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,  
124498 Москва, Россия  
e-mail: evalex@udman.ru

(Поступило в Редакцию 29 апреля 2014 г.)

Методами рамановского рассеяния, рентгеновской дифракции и дифференциально-сканирующей калориметрии в температурном диапазоне 300–800 К установлено, что после изотермического отжига порошков стекла  $\text{GeSe}_2$  ниже температуры размягчения  $T_g = 635 \pm 2$  К фрагменты высокотемпературных полиморфных модификаций, не имеющие дальнего порядка (полиморфоиды НТРМ), распадаются и трансформируются в полиморфоиды низкотемпературной модификации (ЛТРМ) с экзотермическим эффектом. Высокая концентрация в стекле полиморфоидов ЛТРМ и их стабилизация при отжиге ниже  $T_g$  способствуют упорядочению и появлению областей когерентного рассеяния от низкотемпературной  $\alpha\text{-GeSe}_2$  (3D-формы). При отжиге выше  $T_g$  происходит обратная трансформация полиморфоидов ЛТРМ  $\rightarrow$  НТРМ с эндотермическим эффектом, приводящая к доминированию в стеклообразном  $\text{GeSe}_2$  полиморфоидов НТРМ  $\beta\text{-GeSe}_2$  (2D-формы), и их кристаллизация.

### Введение

На протяжении многих лет стеклообразные халькогениды германия привлекают к себе внимание благодаря своим температурно-зависимым свойствам и широкому использованию в интегральных оптических приборах [1].

Диселенид германия имеет несколько кристаллических модификаций, определенных с помощью рамановского рассеяния и рентгенофазового анализа [2–9]: низкотемпературную (ЛТ)  $\alpha\text{-GeSe}_2$  с комплексной трехмерной структурой [2], высокотемпературную (НТ)  $\beta\text{-GeSe}_2$  со слоистой двумерной структурой [3] и  $\gamma\text{-GeSe}_2$  модификацию со структурой, подобной  $\text{SnSe}_2$  [4]. Стеклообразный или аморфный  $\text{GeSe}_2$  ( $a\text{-GeSe}_2$ ) состоит из тетраэдрических структурных единиц  $\text{GeSe}_4$ , связанных друг с другом в различных областях и через общие вершины, как в ЛТ-фазе, и через общие ребра, как в НТ-фазе  $\text{GeSe}_2$  [3].

Структурная релаксация стеклообразного  $\text{GeSe}_2$  при его нагревании была изучена в [9–12]. В объемных стеклах  $\text{GeSe}_2$  после их отжига выше  $T_g$  в течение  $\sim 100$  h были обнаружены кристаллические ЛТ- и НТ-фазы с моноклинной структурой (2D-формой), отличающиеся друг от друга параметрами кристаллической решетки [9–11]. В аморфных пленках  $\text{GeSe}_2$  в [12] после их отжига в течение 18 h при различных температурах была выявлена и НТ-фаза (2D-форма), и ЛТ-фаза  $\alpha\text{-GeSe}_2$  с орторомбической кристаллической решеткой (3D-формой).

Согласно концепции полимерно-полиморфоидного строения стекла и стеклообразующих жидкостей [13–15] утверждается, что полиморфоиды НТ- и ЛТ-модификаций превращаются в стекле друг в друга, а общепринятая

температура размягчения стекла  $T_g$  является температурой реверса  $T_{w\text{-rev}}$  направления взаимопревращения НТРМ  $\leftrightarrow$  ЛТРМ.

В настоящей работе методами рамановского рассеяния, рентгеновской дифракции и дифференциально-сканирующей калориметрии исследовали структурную релаксацию в порошках стекла  $\text{GeSe}_2$ , отожженных при температурах ниже и выше  $T_g$  ( $T_{w\text{-rev}}$ ). Результаты исследований были проанализированы с точки зрения концепции полимерно-полиморфоидного строения стекла и стеклообразующих жидкостей.

### Методика эксперимента

Стекла  $\text{GeSe}_2$  синтезировали из германия и селена ос. ст. ч. (германий марки ГПЗ-1 и селен марки ОСЧ 17-4, ТУ 6-09-2521-77) в кварцевых ампулах, вакуумированных до  $10^{-2}$  Pa при постоянном перемешивании и температуре 1173 К в течение 20 h. Расплавы закаливали, опуская ампулы в проточную воду.

Опытные образцы в виде мелкодисперсного порошка стекла  $\text{GeSe}_2$  (средний диаметр частиц составлял  $\sim 150$   $\mu\text{km}$ ), компактированного на кварцевом стекле размером  $10 \times 10 \times 2$  mm, вносили в разогретую до определенной температуры ( $593\text{--}753$ )  $\pm 1$  К диффузионную трубчатую печь IR-07 (Bruker). Каждый образец был подвергнут изотермическому отжигу в атмосфере азота в течение 20 min при различной температуре, после чего вынесен из печи и охлажден до комнатной температуры.

Все отожженные образцы прошли исследования на спектрометре Horiba LabRam HR800 при возбуждении излучением He–Ne-лазера с  $\lambda = 632.8$  nm

( $h\nu_{\text{exc}} = 1.96 \text{ eV}$ ) и мощностью излучения  $\sim 20 \text{ mW}$  при подобных спектральных параметрах при комнатной температуре. Луч лазера фокусировали в пятно диаметром  $6 \mu\text{m}$ . Для избежания в образцах фотоструктурных изменений плотность потока энергии при получении спектров Рамана была выбрана  $\sim 6 \cdot 10^{-2} \text{ kWh/cm}^2$ . Сбор рассеянного света осуществляли по схеме на отражение ( $180^\circ$ ). Спектральная ширина щели составляла  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

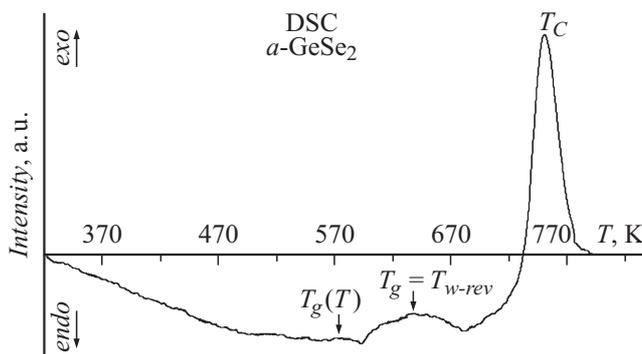
Фазовый состав отожженных порошкообразных образцов был определен по данным рентгенофазового анализа на дифрактометре D2 Phaser (Bruker) (излучение —  $\text{CuK}\alpha$ , длина волны  $\lambda = 0.1548 \text{ nm}$ ).

Характеристические температуры стекла GeSe<sub>2</sub> были оценены из измерений методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) с погрешностью  $\pm 2 \text{ K}$  и со скоростью нагревания  $10 \text{ K/min}$ .

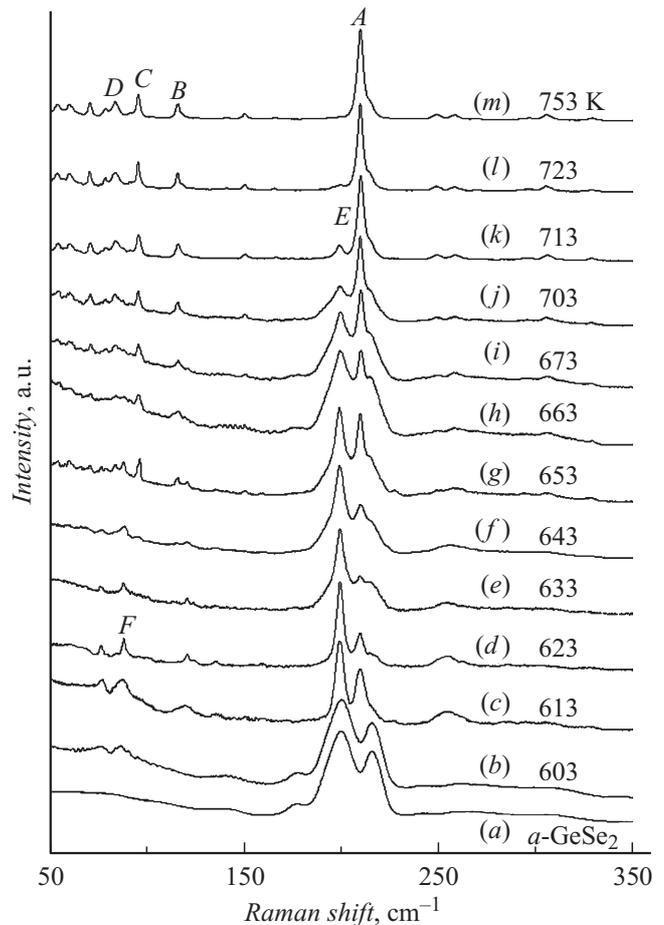
## Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена ДСК-кривая синтезированного стекла GeSe<sub>2</sub>, полученная при нагревании до его полной кристаллизации со скоростью  $10 \text{ K/min}$ . Из рисунка следует, что при этих условиях имеют место два эндотермических ( $573\text{--}600$  и  $635\text{--}710 \text{ K}$ ) с минимумами при температурах  $595$  и  $683 \pm 2 \text{ K}$  соответственно и два экзотермических ( $600\text{--}635$  и  $710\text{--}780 \text{ K}$ ) с максимумами при температурах  $635$  и  $754 \pm 2 \text{ K}$  соответственно эффекта.

Согласно [16], эндотермический эффект на термограммах стекла при нагревании демонстрирует эффект его размягчения. Начало первого эндотермического эффекта при  $T = 573 \pm 2 \text{ K}$  соответствует температуре размягчения стекла Таммана  $T_g(T)$  (вязкость



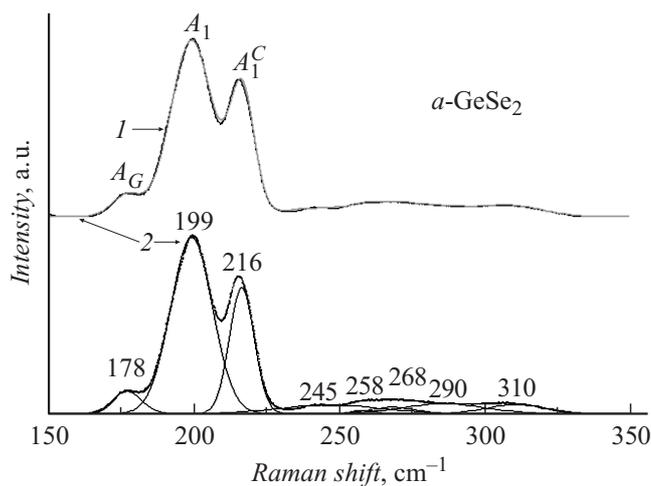
**Рис. 1.** ДСК-кривая стекла GeSe<sub>2</sub> (скорость нагревания  $10 \text{ K/min}$ ).  $T_g$  — общепринятая температура размягчения стекла (вязкость  $\eta \sim 10^{12.3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ), являющаяся температурой реверса  $T_{w\text{-rev}}$  направления взаимопревращения фрагментов структуры различных высокотемпературных и низкотемпературных полиморфных модификаций данного вещества, не имеющих дальнего порядка (полиморфоидов) (НТРМ  $\leftrightarrow$  ЛТРМ),  $T_g(T)$  — температура размягчения стекла Таммана (вязкость  $\eta \sim 10^{15}\text{--}10^{16} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ),  $T_c$  — температура кристаллизации  $a\text{-GeSe}_2$ .



**Рис. 2.** Рамановские спектры порошков стекол GeSe<sub>2</sub>, отожженных при различных температурах ниже ( $b\text{--}e$ ) и выше ( $f\text{--}m$ )  $T_{w\text{-rev}}(T_g) = 635 \pm 2 \text{ K}$  в течение  $20 \text{ min}$ , (a) — спектр Рамана неотожженного порошка стекла GeSe<sub>2</sub>. Температуры отжига показаны на рисунке. Спектры получены в частотном диапазоне  $50\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре и нормализованы на максимальный пик. Возбуждение излучением He-Ne-лазера с  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  ( $h\nu_{\text{exc}} = 1.96 \text{ eV}$ ) и мощностью излучения  $20 \text{ mW}$ . Линии A, B, C, D относятся к высокотемпературной (НТ) фазе со слоистой структурой (2D-форме), а линии E и F — к низкотемпературной (ЛТ) фазе (3D-форме) GeSe<sub>2</sub> [12].

$\eta \sim 10^{15}\text{--}10^{16} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ), которая на кривой ДСК имеет более низкое значение, чем общепринятая  $T_g$  при  $T = 635 \pm 2 \text{ K}$  (начало второго эндотермического эффекта, вязкость  $\eta \sim 10^{12.3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ) [13,14]. Максимум экзотермического эффекта при  $T = 754 \text{ K}$  соответствует температуре кристаллизации стекла  $T_c$ . Наши данные по  $T_g$  и  $T_c$  для стекла GeSe<sub>2</sub> коррелируют с данными, приведенными в [17].

В соответствии с концепцией полимерно-полиморфоидного строения стекла и стеклообразующих жидкостей [13–15] можно предположить, что при нагревании со скоростью  $10 \text{ K/min}$  в интервале температур  $\sim 600\text{--}635 \text{ K}$  (рис. 1) (ниже  $T_g(T_{w\text{-rev}})$ ) неустойчивые при этих температурах полиморфоиды НТРМ



**Рис. 3.** Разложение спектра Рамана порошка стекла  $\text{GeSe}_2$  (без отжига) на гауссовские компоненты.  $I$  — экспериментальный,  $2$  — рассчитанный результирующий.  $A_G$ -мода — слабая связь Ge–Ge [19],  $A_1$  — колебания тетраэдров  $\text{GeSe}_{4/2}$  в ЛТ  $\alpha\text{-GeSe}_2$  с обобщенными вершинами (3D-форме),  $A_1^C$  ( $216\text{ cm}^{-1}$ ) — колебания мостиковых битетраэдров  $\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}$  в НТ  $\beta\text{-GeSe}_2$  (2D-форме) [8].

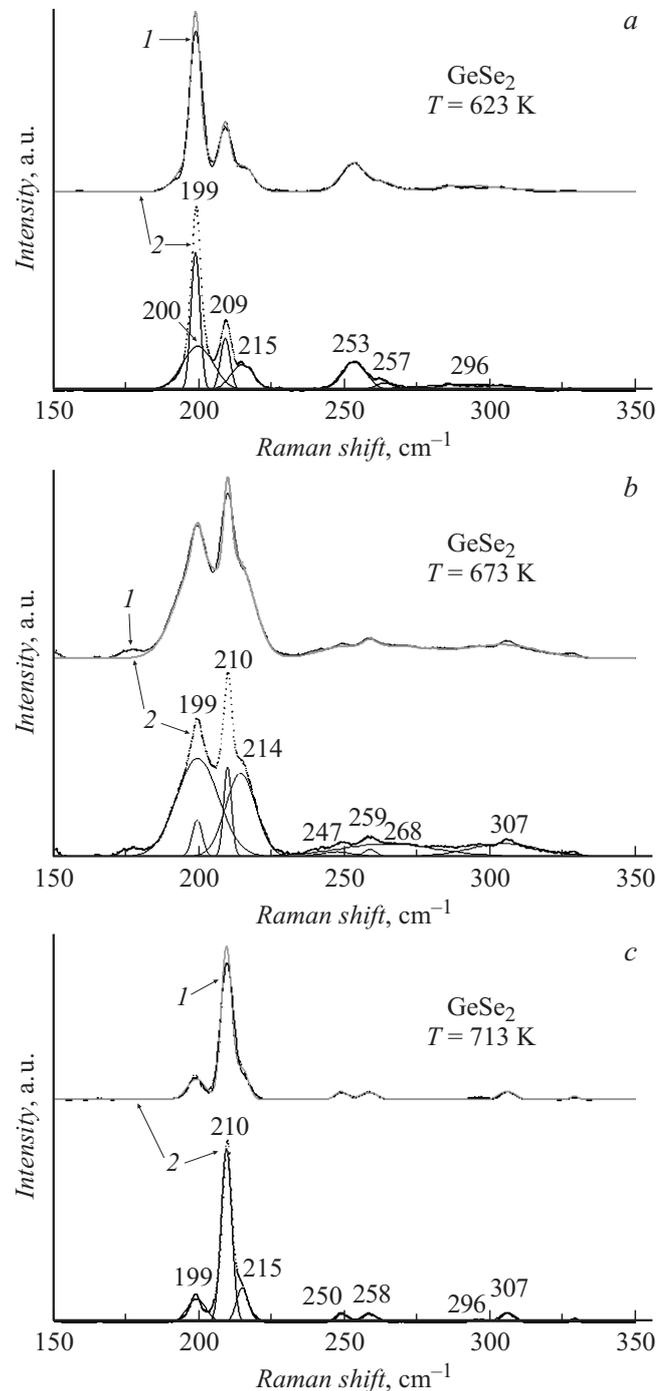
распадаются и превращаются в полиморфоиды ЛТРМ (НТРМ  $\rightarrow$  ЛТРМ) с выделением тепла (экзоэффект). За экзоэффектом следует эндоэффект ( $635\text{--}710\text{ K}$ ) с экстремумом при  $T = 683\text{ K}$ , являющийся эффектом превращения полиморфоидов ЛТРМ  $\rightarrow$  НТРМ.

На рис. 2 показаны спектры Рамана образцов  $\text{GeSe}_2$ , отожженных при температурах ниже и выше  $T_g$  ( $T_{w\text{-rev}} = 635 \pm 2\text{ K}$ ). Спектры получены в диапазоне частот  $50\text{--}350\text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре. Все полученные Раман-спектры расшифрованы с помощью программы PeakFit путем разложения их на гауссовские компоненты.

В результате проведенных исследований на спектрах Рамана в спектральном диапазоне  $150\text{--}350\text{ cm}^{-1}$  замечены наиболее интенсивные колебательные моды:  $178$  ( $A_G$ ),  $199\text{--}200$  ( $A_1$ ),  $216$  ( $211$ ) ( $A_1^C$ )  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3, 4). Моды  $178$ ,  $198$ ,  $216\text{ cm}^{-1}$  проявляются в стеклообразном  $\text{GeSe}_2$  [18]. Мода  $A_G$  характеризует слабую связь Ge–Ge [19], а мода  $A_1$  (рис. 2, пик E; рис. 3, 4) — колебания тетраэдров  $\text{GeSe}_{4/2}$  в ЛТ- $\text{GeSe}_2$  с обобщенными вершинами (3D-форму) [8,12,20,21]. Согласно [5],  $A_1^C$ -мода (рис. 2, пик A; рис. 3) представляет собой 2 моды: сильную моду  $211\text{ cm}^{-1}$ , относящуюся к колебаниям цепочек тетраэдров  $\text{GeSe}_{4/2}$ , связанных общими вершинами, и слабую моду  $216\text{ cm}^{-1}$ , относящуюся к колебаниям мостиковых битетраэдров  $\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}$ , как в НТ- $\text{GeSe}_2$  (2D-форме). Сосуществование мод  $A_1$  и  $A_1^C$  в стеклообразном  $\text{GeSe}_2$  свидетельствует о наличии в стекле полиморфоидов двух кристаллических форм  $\text{GeSe}_2$  — НТ и ЛТ [8].

На рамановских спектрах отожженных образцов имеются также моды низкой интенсивности:  $245$  (одиночные кольца  $\text{Se}_8$ ) и  $290$  (связи Ge–Se–Ge) [22],  $250\text{--}256$  (линия, характерная для высокой концентрации колец

$\text{Se}_8$ ) и  $257\text{--}260$  (растягивающие колебания в цепочках  $\text{Se}_n$ ) [23],  $252$ ,  $268$ ,  $297$  и  $307\text{ cm}^{-1}$  (колебания связей в НТ- $\text{GeSe}_2$ ) [24].

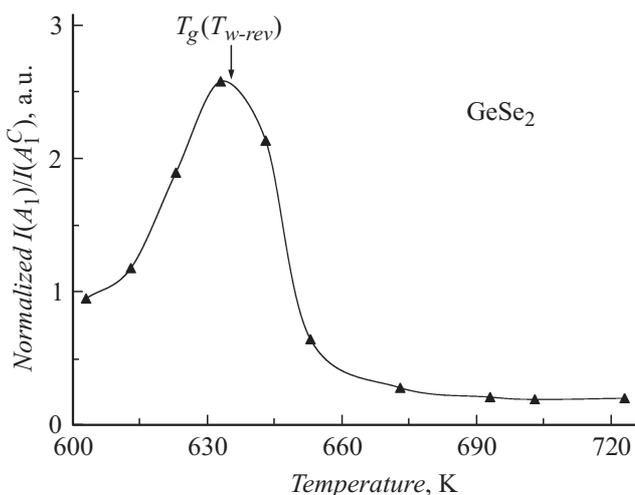


**Рис. 4.** Разложение спектров Рамана на гауссовские компоненты порошков стекла  $\text{GeSe}_2$ , отожженных в течение 20 min при различных температурах:  $a$  —  $623$ ,  $b$  —  $673$ ,  $c$  —  $713\text{ K}$ .  $I$  — экспериментальный,  $2$  — рассчитанный результирующий.  $A_1^C$ -мода представляет собой 2 моды: сильную моду  $211\text{ cm}^{-1}$ , относящуюся к колебаниям цепочек тетраэдров  $\text{GeSe}_{4/2}$ , связанных общими вершинами, и слабую моду  $216\text{ cm}^{-1}$ , относящуюся к колебаниям мостиковых битетраэдров  $\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}$ , в НТ  $\beta\text{-GeSe}_2$  (2D-форме) [8].

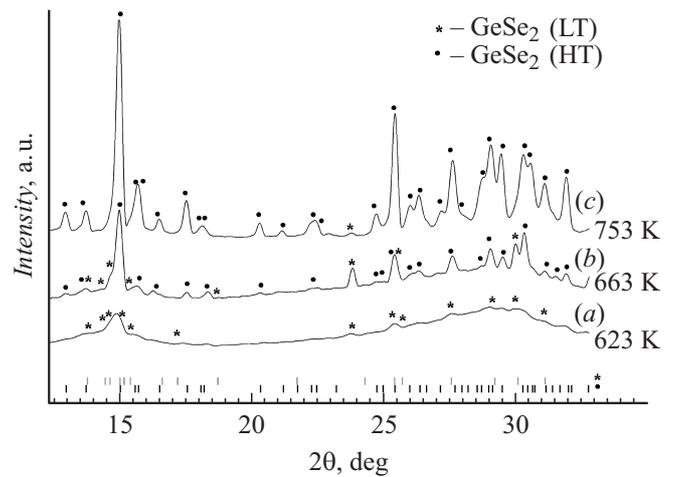
Замечено, что порошкообразные образцы, отожженные до ~ 600 К в течение 20 min, имеют спектры Рамана, подобные спектру неотожженного образца (рис. 2, *a*), который, в свою очередь, идентичен рамановскому спектру стекла GeSe<sub>2</sub>, приведенному в [9,25]. При температурах отжига ниже 600 К соотношение интегральных интенсивностей мод A<sub>1</sub> и A<sub>1</sub><sup>C</sup> (концентрационное соотношение полиморфоидов (КСП) 3D- и 2D-форм) в стекле остается практически неизменным.

При T<sub>anneal</sub> → T<sub>g</sub>(T<sub>w-rev</sub>) (635 ± 2 К) на рамановских спектрах появляется линия F, приписываемая ЛТ-фазе (3D-форме) [12] (рис. 2, *c-e*). Соотношение интегральных интенсивностей мод I(A<sub>1</sub>)/I(A<sub>1</sub><sup>C</sup>), нормализованное на подобное отношение при T = 293 К, становится больше 1 (рис. 5). Это указывает на то, что в стеклообразном GeSe<sub>2</sub> полиморфоиды 3D-формы (мода A<sub>1</sub>) начинают доминировать над полиморфоидами 2D-формы (мода A<sub>1</sub><sup>C</sup>) в большей степени, чем в неотожженном образце. Концентрация полиморфоидов ЛТРМ резко увеличивается (рис. 2, *d-e*; рис. 5) за счет распада неустойчивых при этих температурах полиморфоидов НТРМ и превращения НТРМ → ЛТРМ, имеющего экзотермический эффект (рис. 1).

На дифрактограммах порошкообразных образцов после изотермического отжига в течение 20 min при T<sub>anneal</sub> → T<sub>g</sub>(T<sub>w-rev</sub>) (635 ± 2 К) в угловом диапазоне 2θ = 5–100° на фоне аморфного галло появляются линии отражения, близкие к линиям отражения от кристаллической фазы орторомбического ЛТ α-GeSe<sub>2</sub> (пространственная группа Pmmn, параметры кристаллической решетки: a = 0.6953 nm, b = 1.222 nm, c = 2.304 nm [PDF 00-016-0080] [2]) (рис. 6, *a*). Вероятно, высокая концентрация в стекле полиморфоидов ЛТРМ и их стабилизация при отжиге ниже T<sub>g</sub>(T<sub>w-rev</sub>)(T<sub>anneal</sub> < T<sub>c</sub>)



**Рис. 5.** Отношение интегральных интенсивностей моды A<sub>1</sub> (ЛТРМ) к моде A<sub>1</sub><sup>C</sup> (НТРМ) как функции температуры. Данные взяты из Рамановских спектров порошков стекла GeSe<sub>2</sub>, полученных после их изотермического отжига. Отношения нормализованы к подобному отношению при T = 293 К. Ошибки находятся в пределах символов.



**Рис. 6.** Дифрактограммы порошков стекла GeSe<sub>2</sub>, отожженных при различных фиксированных (±1 К) температурах в интервале 593–753 К (*a-c*) с шагом 10 К в течение 20 min в атмосфере азота. Температуры отжига показаны на рисунке. Дифрактограммы нормализованы на интенсивность максимального пика. \* и • — линии отражений от кристаллических решеток ЛТ (3D-формы) и НТ (2D-формы) фаз GeSe<sub>2</sub>, соответственно. Внизу показаны штрихрентгенограммы данных фаз ([PDF 01-071-0117] и [PDF 00-016-0080], соответственно).

способствуют упорядочению и появлению областей когерентного рассеяния. В [26] в наноразмерных аморфных пленках Ge–Se были также обнаружены неравновесные ЛТ кристаллические фазы, застabilизированные в стеклообразной матрице.

Стабильность 3D-формы заметили также в [12] при отжиге аморфных пленок GeSe<sub>2</sub> ниже T<sub>g</sub>(T<sub>w-rev</sub>). Наши результаты коррелируют с результатами этой работы, где после отжига в течение 18 h при T<sub>anneal</sub> < T<sub>g</sub>(T<sub>w-rev</sub>) в образцах была также обнаружена кристаллическая фаза ЛТ α-GeSe<sub>2</sub> с атомным окружением, подобным окружению фазы α-GeSe<sub>2</sub>.

В [11] было установлено, что объемные стекла GeSe<sub>2</sub> являются устойчивыми к кристаллизации и, чтобы их закристаллизовать, необходим температурный отжиг в течение ~ 60–100 h. Авторами [9–11] при T<sub>anneal</sub> > T<sub>g</sub> был осуществлен отжиг объемного стекла GeSe<sub>2</sub>, при котором оно полностью кристаллизовалось в ЛТ- и (или) НТ-фазу GeSe<sub>2</sub> с моноклинными кристаллическими решетками (2D-формой).

При нагревании наших образцов при T<sub>anneal</sub> > T<sub>g</sub>(T<sub>w-rev</sub>) (635 ± 2 К), как и в [9–11], стеклообразный GeSe<sub>2</sub> переходит в область стабильности полиморфоидов НТРМ и нестабильности полиморфоидов ЛТРМ. До ~ 650 К полиморфоиды 3D-формы еще доминируют над полиморфоидами 2D-формы (рис. 2, *f*; рис. 5), как и в неотожженном образце (рис. 2, *a*), но уже активно переходят в последние (ЛТРМ → НТРМ) с поглощением тепла (эндозффект с экстремумом при T = 683 К) (рис. 1). При T<sub>anneal</sub> > 650 К соотношение интегральных интенсивностей мод I(A<sub>1</sub>)/I(A<sub>1</sub><sup>C</sup>) (КСП ЛТРМ/НТРМ)

становится меньше, чем в неотожженном образце, и при  $T_{\text{anneal}} = 653$  К интегральные интенсивности мод  $A_1$  и  $A_1^C$  становятся равными друг другу (рис. 2, *g*).

При дальнейшем повышении  $T_{\text{anneal}}$  в стеклообразном  $\text{GeSe}_2$  начинают преобладать полиморфоиды 2D-формы ( $A_1^C$ ) (рис. 2, пик *A*; рис. 4, *b-c*; рис. 5). На рамановских спектрах появляются линии *B*, *C*, *D*, приписываемые [12] к НТ  $\beta\text{-GeSe}_2$  (рис. 2, *g-m*). На дифракционных картинах отожженных образцов  $\text{GeSe}_2$  (рис. 6, *b-c*) появляются отражения от моноклинного НТ  $\beta\text{-GeSe}_2$  (пространственная группа  $P21/c$ , параметры кристаллической решетки:  $a = 0.7016$  nm,  $b = 1.6796$  nm,  $c = 1.1831$  nm,  $\beta = 90.65^\circ$  [PDF 01-071-0117] [3]). При  $T_{\text{anneal}} > 710$  К на дифрактограммах имеются линии отражения только от НТ  $\beta\text{-GeSe}_2$  (рис. 6, *c*). При  $T_{\text{anneal}} \rightarrow T_c$  имеет место полная кристаллизация образцов (рис. 1, рис. 2, *m*).

## Заключение

На основе концепции полимерно-полиморфоидного строения стекла и стеклообразующих жидкостей проведен сравнительный структурный анализ результатов исследований методами рамановского рассеяния, рентгеновской дифракции и дифференциально-сканирующей калориметрии порошков стекла  $\text{GeSe}_2$ , отожженных при различных температурах ниже и выше  $T_g$  ( $T_{w\text{-rev}} = 635 \pm 2$  К).

Обнаружено, что температурная зависимость нормализованного соотношения интегральных интенсивностей  $I(A_1)/I(A_1^C)$  (КСП НТРМ/ЛТРМ) в стекле является немонотонной. При изотермическом отжиге ниже  $T_g$  ( $T_{w\text{-rev}}$ ) полиморфоиды НТРМ распадаются и трансформируются в полиморфоиды ЛТРМ (НТРМ  $\rightarrow$  ЛТРМ) с выделением тепла (экзоэффект) вплоть до появления областей когерентного рассеяния ЛТ- $\text{GeSe}_2$  (3D-формы). При этом нормализованное отношение  $I(A_1)/I(A_1^C) > 1$ .

При отжиге образцов при температурах выше  $T_g$  ( $T_{w\text{-rev}}$ ) происходит обратная трансформация ЛТРМ  $\rightarrow$  НТРМ с поглощением тепла (эндоэффект), вызывающая доминирование полиморфоидов НТРМ (2D-формы) в стеклообразном  $\text{GeSe}_2$  и их кристаллизацию (нормализованное отношение  $I(A_1)/I(A_1^C) < 1$ ).

Авторы выражают благодарность Д.Г. Калюжному и К.Г. Михееву за помощь при проведении экспериментов.

## Список литературы

- [1] Ibrahim M.M., Balboul M.R., Fayek S.A., Soliman M.A. // J. Non-Cryst. Solids. 2011. Vol. 357. N 10. P. 2035–2038.
- [2] Лю Цюнь-хуа, Пашилкин А.С., Новосёлова А.В. // ЖНХ. 1962. Т. 7. N 9. С. 2159–2161.
- [3] Dittmar G., Schäfer H. // Acta Crystallogr. (B). 1976. Vol. 32. P. 2726–2728.
- [4] Блецкан Д.И., Герасименко В.С., Сичка М.Ю. // Кристаллография. 1979. Т. 24. N 1. С. 83–89.

- [5] Popovic Z.V., Stolz H.J. // Phys. Stat. Sol. B. 1981. Vol. 108. N 1. P. 153–163.
- [6] Popovic Z.V., Gajic R. // Phys. Rev. (B). 1986. Vol. 33. N 8. P. 5878–5879.
- [7] Inoue K.K., Matsuda O., Murase K. // Sol. Stat. Commun. 1991. Vol. 79. P. 905–910.
- [8] Bridenbaugh P.M., Espinosa G.P., Griffiths J.E., Phillips J.C., Remeika J.P. // Phys. Rev. B. 1979. Vol. 20. N 10. P. 4140–4144.
- [9] Sakai K., Uemoto T., Yokoyama H., Fukuyama A., Yoshino K.T., Ikari T., Maeda K. // J. Non-Cryst. Sol. 2000. Vol. 266–269. P. 933–937.
- [10] Sakai K., Maeda K., Yokoyama H., Ikari T. // J. Non-Cryst. Sol. 2003. Vol. 320. P. 223–230.
- [11] Sakai K., Yoshino K., Fukuyama A., Yokoyama H., Ikari T., Maeda K. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. Vol. 39. P. 1058–1061.
- [12] Inoue K., Kawamoto K., Murase K. // J. Non-Cryst. Sol. 1987. Vol. 95–96. P. 517–524.
- [13] Minaev V.S., Timoshenkov S.P., Kalugin V.V., Kovalev S.I., Novikov S.N., Vasiliev V.P. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2009. Vol. 11. N 12. P. 1950–1953.
- [14] Minaev V.S., Timoshenkov S.P., Kalugin V.V. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2011. Vol. 13. N 11–12. P. 1393–1399.
- [15] Minaev V.S., Timoshenkov S.P., Kalugin V.V., Novikov S.N. // Adv. Mater. Research. 2008. Vol. 39–40. P. 123–125.
- [16] Тамман Г. Стеклообразное состояние. / М.-Л.: ОНТИ, 1935. 136 с.
- [17] Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы / Под ред. В.Б. Лазарева. М.: Наука, 1984. 176 с.
- [18] Murase K., Inoue K. Desordered semiconductors / Ed. By M.A. Kastner, G.A. Thomas, S.R. Ovshinsky. NY: Plenum, 1987. 297 p.
- [19] Matsuda O., Inoue K., Nakane T. and Murase K. // J. Non-Cryst. Sol. 1992. Vol. 150. N 1–3. P. 202–206.
- [20] Kumagai N., Shirafuji J., Inuishi Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1977. Vol. 42. P. 1262–1268.
- [21] Inoue K., Matsuda O., Murase K. // J. Non-Cryst. Sol. 1992. Vol. 150. N 1–3. P. 197–201.
- [22] Goyal D.R., Maan A.S. // J. Non-Cryst. Sol. 1995. Vol. 183. P. 182–185.
- [23] Wang Y., Murase K. // J. Non-Cryst. Sol. 2003. Vol. 326–327. P. 379–384.
- [24] Popovic Z.V., Jaksic Z., Raptis Y.S., Anastassakis E. // Phys. Rev. (B). 1998. Vol. 57. N 6. P. 3418–3422.
- [25] Mitkova M., Kozicki M.N., Kim H.C., Alford T.L. // J. Non-Cryst. Sol. 2006. Vol. 352. P. 1986–1990.
- [26] Александрович Е.В., Степанова Е.В., Вахрушев А.В., Александрович А.Н., Булатов Д.Л. // ЖТФ. 2013. Vol. 83. N 9. P. 50–55.