

PACS numbers: 61.43.Fs, 61.46.Bc, 77.84.Bw, 78.30.Ly, 78.66.Jg, 81.05.Gc

Дослідження структури стекол системи As–Sb–S–I методом КР-спектроскопії

В. М. Рубіш, В. О. Стефанович*, О. Г. Гуранич, О. В. Горіна, В. В. Рубіш

Ужгородський науково-технологічний центр
матеріалів оптичних носіїв інформації ІПРІ НАН України,
вул. Замкові сходи, 4^а,
88000 Ужгород, Україна

*Ужгородський національний університет,
вул. Підгірна, 46,
88000 Ужгород, Україна

Наведено результати досліджень спектрів комбінаційного розсіяння (КР) світла стекол $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ ($0 \leq x \leq 97$). Встановлено їх наногетерогенну будову. Матриця стекол, побудована переважно бінарними структурними угрупованнями $AsS_{3/2}$, $SbS_{3/2}$, $As(Sb)S_{3/2}$, містить певну кількість фрагментів з гомополярними зв'язками (As–As, S–S, Sb–Sb), а також молекулярні асоціати AsI_3 і SbI_3 . Кристалізація стекол з $x > 50$ відбувається за переважним механізмом з виділенням стабільної фази SbSI.

The results of Raman spectra investigations of glasses $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ ($0 \leq x \leq 97$) are presented. Their nanoheterogeneous structure is revealed. Glass matrix is built mainly by binary structural groupings, $AsS_{3/2}$, $SbS_{3/2}$, $As(Sb)S_{3/2}$, and contains a certain amount of fragments with homopolar bonds (As–As, S–S, Sb–Sb) as well as molecular associates (AsI_3 and SbI_3). Glass crystallization for $x > 50$ takes place according to predominant mechanism and with separation of the SbSI stable phase.

Приведены результаты исследований спектров комбинационного рассеяния (КР) света стекол $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ ($0 \leq x \leq 97$). Установлено их наногетерогенное строение. Матрица стекол построена преимущественно бинарными структурными группировками $AsS_{3/2}$, $SbS_{3/2}$, $As(Sb)S_{3/2}$ и содержит определенное количество фрагментов с гомополярными связями (As–As, S–S, Sb–Sb), а также молекулярные ассоциаты AsI_3 и SbI_3 . Кристаллизация стекол с $x > 50$ происходит по преимущественному механизму с выделением стабильной фазы SbSI.

Ключові слова: халькогенідні стекла, спектр комбінаційного розсіяння світла.

(Отримано 23 листопада 2007 р.)

1. ВСТУП

При дослідженні температурних залежностей діелектричних параметрів (ϵ і $\text{tg}\delta$) халькогенідних стекел на основі сульфойодиду стибію (системи As_2S_3 – SbSI , As_2Se_3 – SbSI , GeS_2 – SbSI), який у кристалічному стані має сегнетоелектричні властивості, в інтервалі температур T_g – T_c (T_g , T_c — температури склування і кристалізації відповідно) були виявлені аномалії, пов'язані з переходом стекел у полярний стан і наступною їх кристалізацією [1–5]. Кристалізація стекел супроводжується виразним зростанням діелектричної проникності. Дослідження дифрактограм та спектрів комбінаційного розсіяння закристиалізованих стекел показали, що структура фази, яка виникає в матриці стекел, відповідає структурі кристалічного SbSI [2, 5, 6]. Даний висновок підтверджується і результатами досліджень температурних залежностей ϵ та $\text{tg}\delta$ закристиалізованих зразків. На залежностях $\epsilon(T)$ і $\text{tg}\delta(T)$ в інтервалі температур 250–290 К були виявлені максимуми, характерні для розмитого сегнетоелектричного фазового переходу.

Зрозуміло, що виникнення кристалічної фази SbSI у склоподібній матриці супроводжується суттєвими структурними перетвореннями. Однак, на даний час структура халькогенідних стекел і механізм структурних перетворень, які відбуваються в них при кристалізації, вивчені недостатньо.

Дана робота присвячена вивченню структури стекел системи As_2S_3 – SbSI методом КР-спектроскопії та встановленню механізму структурних перетворень і природи кристалічних включень в їх матриці.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Склоподібні зразки системи As_2S_3 – SbSI готувались методом вакуумного топлення ($\sim 0,01$ Па) відповідних сумішей компонентів As_2S_3 та SbSI . Синтеза шихти SbSI проводилася як із елементарних компонентів, взятих у стехіометричному співвідношенні, так і з попередньо приготованих бінарних сполук Sb_2S_3 та SbI_3 . Сульфойодид стибію одержано у вигляді полікристалічного зливку охолодженням гомогенізованого протягом 72 год. розтопу від 900 К у режимі вимкненої печі. Трисульфід арсену у склоподібному вигляді одержаний охолодженням гомогенізованого протягом 48 год. розтопу від 780 К на повітрі. Температури гомогенізації розтопів $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ складали 780–870 К, а час гомогенізації 24–36 год. Періодично розтопи перемішували. Охолодження більшості розтопів виконувалося на повітрі, а розтопів з $x \geq 80$ — у холодній (273 К) воді.

Дослідження показали, що одержані матеріали є рентгеноаморфними (дифрактограми знімалися на Рентгеновім апараті ДРОН-3 з використанням CuK_α -випромінювання ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)). Не виявлено мікрокристалічних включень у стеклах і при спостереженні у поляризаційному мікроскопі. Диференційно-термічна аналіза засвідчила відсутність ефектів кристалізації в стеклах $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ з вмістом SbSI менше 51 мол. %.

КР-спектри одержувалися в 90- і 180-градусній геометрії з використанням спектрофотометра ДФС-24 і He-Ne-лазера ($\lambda = 630 \text{ нм}$). Роздільна здатність складала $1-3 \text{ см}^{-1}$ при реєстрації в 90-градусній геометрії і 4 см^{-1} — в 180-градусній. Дослідження виконувалися при кімнатній температурі.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Спектри комбінаційного розсіяння світла стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ наведені на рис. 1. КР-спектри склоподібного As_2S_3 досліджувались нами раніше [7–10]. Вони містять інтенсивну смугу при 343 см^{-1} , обумовлену коливаннями атомів арсену і сірки у тригональних піра-

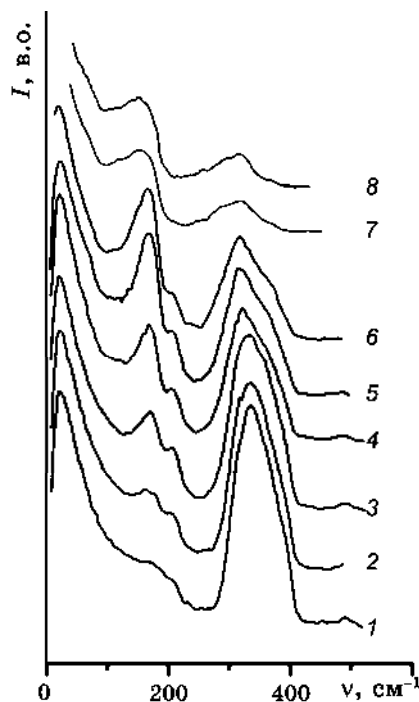


Рис. 1. КР-спектри стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$: $x = 5$ (1); 10 (2); 20 (3); 30 (4); 40 (5); 50 (6); 90 (7); 97 (8).

мідах AsS_3 , низку слабких смуг в ділянці $146\text{--}231\text{ см}^{-1}$ та $426\text{--}493\text{ см}^{-1}$ та ряд особливостей при $316, 330, 360$ та 380 см^{-1} . Широке плече в ділянці 380 см^{-1} може бути віднесене до взаємодії між пірамідами AsS_3 . Слабкі смуги при 146 і 162 см^{-1} відносяться до As-S-As коливань. Плече при 316 см^{-1} відповідає деформаційним коливанням S-As-S зв'язків структурних одиниць AsS_3 . Смуга при 187 см^{-1} може відповідати інтенсивній смузі 186 см^{-1} у спектрах кристалів As_4S_4 , обумовленій As-As -коливаннями.

Гомополярним зв'язкам As-As може бути приписана і достатньо інтенсивна смуга при 231 см^{-1} [11]. Структурним одиницям As_4S_4 відповідають і особливості при 300 і 360 см^{-1} . Слабкі смуги при 426 і 493 см^{-1} можуть бути пов'язані з наявністю у структурній сітці склоподібного трисульфиду арсену фрагментів кілець S_8 . Слід відмітити, що вміст структурних угруповань з гомополярними зв'язками As-As та S-S суттєво залежить від умов одержання стекол [7, 10]. Зростання нерівноважності процесу одержання стекол (від вищих температур гомогенізації розтопу і з більшими швидкостями охолодження) призводить до збільшення кількості гомополярних зв'язків у їх матриці.

Характерною особливістю КР-спектру As_2S_3 є наявність так званого Бозонового піку, який спостерігається у низькочастотній ділянці при 25 см^{-1} [8, 9], і зв'язаного з кореляційним розміщенням атомів на масштабах середнього порядку. Визначена в [8] зона структурної кореляції ($2R_0$) трисульфиду арсену складає $\sim 0,66$ нм. Діаметр же піраміди $\text{AsS}_3 \sim 0,66$ нм. Це означає, що локальні кластери складаються, як мінімум, з двох пірамід $\text{AsS}_{3/2}$ [3]. Аналіза одержаних даних дозволяє зробити висновок, що скло As_2S_3 має наногетерогенну будову. Його матриця побудована переважно тригональними пірамідами AsS_3 , пов'язаних між собою через двічі координовані атоми сірки, і містить структурні елементи з гомополярними зв'язками As-As та S-S .

Введення сульфодиду стибію у склад As_2S_3 у кількості 2 мол. % суттєво не впливає на форму і положення максимумів коливних мод у КР-спектрах складних стекол у порівнянні зі спектром склоподібного трисульфиду арсену. Спостерігається тільки незначне (3 см^{-1}) зміщення максимуму основної смуги в ділянці менших частот. Смуги ж при $187, 231, 493\text{ см}^{-1}$, обумовлені наявністю в матриці стекол гомополярних зв'язків As-As і S-S , практично не зазнають змін [12].

Незначними є й зміни положення Бозонового піку з варіацією складу. З ростом вмісту сульфодиду стибію у складі стекол $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ він зміщується у сторону менших частот (до 22 см^{-1} для скла $(\text{As}_2\text{S}_3)_{50}(\text{SbSI})_{50}$). Однак, зробити коректний висновок про розмір зони структурної кореляції не видається можливим через відсутність даних щодо швидкостей (поперечних і поздовжніх) розповсюдження акустичних хвиль у цих стеклах. Можна тільки припустити, що величина $2R_0$ багатокомпонентних стекол дещо більша, ніж

у As_2S_3 , оскільки довжини зв'язків Sb-S в піраміді SbS_3 (0,25 нм) і Sb-I в піраміді SbI_3 (0,275 нм) більші, ніж довжини зв'язків As-S в піраміді AsS_3 (0,228 нм) [3].

Подальше збільшення концентрації SbSI призводить до значної перебудови спектрів (рис. 1). У спектрах КР стекел не проявляється особливість при 187 см^{-1} , але з'являються смуги при $168\text{--}170$ і $205\text{--}209\text{ см}^{-1}$, які обумовлені коливаннями зв'язків Sb і I та As і I у тригональних структурних одиницях SbI_3 [12–14] та AsI_3 [15, 16], інтенсивність яких зростає з ростом вмісту йоду. Інтенсивність смуги при $205\text{--}209\text{ см}^{-1}$ максимальна для скла $(As_2S_3)_{60}(SbSI)_{40}$. При $x > 40$ її інтенсивність закономірно зменшується і для стекел, близьких по складу до стехіометричного SbSI, вона вироджується в плече (рис. 1, криві 7, 8).

З ростом вмісту SbSI у складі стекел $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ проходить зміщення максимуму основної смуги у низькочастотну область (наприклад, для скла $(As_2S_3)_3(SbSI)_{97}$ (рис. 1, крива 8) він знаходиться при 312 см^{-1}) з одночасним її розмиттям. Зміщується у низькочастотну область і смуга, що відповідає структурним одиницям SbI_3 (від 170 см^{-1} для скла $(As_2S_3)_{95}(SbSI)_5$ до 151 для скла $(As_2S_3)_3(SbSI)_{97}$. Положення ж смуги, обумовленої пірамідами AsI_3 ($205\text{--}209\text{ см}^{-1}$) практично не змінюється. В області частот $150\text{--}160\text{ см}^{-1}$ є активними і коливні моди, обумовлені наявністю в стибієвмісних стеклах структурних угруповань з гомополярними зв'язками Sb-Sb [17, 18].

Для склоподібного As_2S_3 прийнятним є шарувато-ланцюжковий модель структури [3]. Шари утворені тригональними пірамідами $AsS_{3/2}$ і з'єднуються між собою через місткові комплекси As-S-As. При введенні у трисульфід арсену Sb_2S_3 відбувається поступова заміна атомів As на атоми Sb в структурних одиницях $AsS_{3/2}$, руйнування містків As-S-As і утворення змішаних містків As-S-Sb [19]. При введенні SbSI в As_2S_3 картина структурних змін дещо інша. У першу чергу проходить руйнування місткових комплексів As-S-As, про що свідчить зменшення інтенсивності смуги при 316 см^{-1} і її відсутність для стекел $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ з $x > 10$. Не показують спектри КР і на утворення містків As-S-Sb. Зміщення основної смуги (343 см^{-1}) у низькочастотну область і її розмивання свідчать про заміну певної частини атомів арсену на атоми стибію в пірамідах AsS_3 і розупорядкування структурної сітки скла. Цьому процесу сприяє і наявність у ній значної кількості структурних угруповань SbI_3 і AsI_3 , концентрація яких із збільшенням x зростає. Видно, що в процесах хемічної взаємодії елементів системи найбільш активним є стибій. При значних концентраціях йоду у складі стекел можлива асоціація молекул SbI_3 у більші ланцюжкові комплекси, які вплітаються у сітку скла. Підтвердженням цьому може бути зсув смуги, відповідальної за коливання цих молекул, у низькочастотну область спектру. Особливостей, які могли б свідчити про наявність у сітці стекел $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ потрійних ланцюжкових структурних одиниць

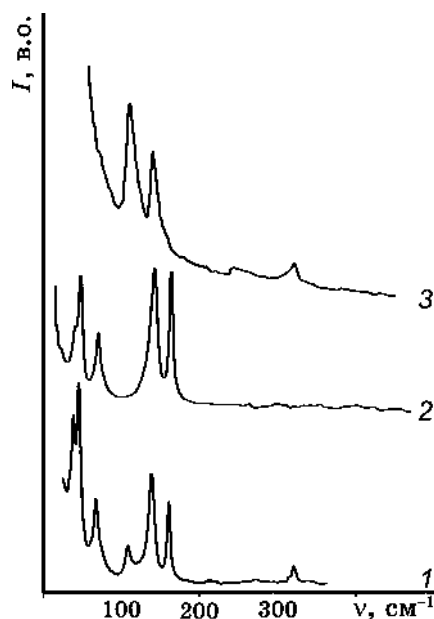


Рис. 2. КР-спектри полікристалічних SbSI (1) і SbI_3 (2) та закристалізованого протягом 1 год. при $T = 488 \text{ K}$ скла $(\text{As}_2\text{S}_3)_{40}(\text{SbSI})_{60}$ (3).

$\text{SbS}_{2/2}\text{I}$, за допомогою яких побудована кристалічна ґратниця SbSI [20], у КР-спектрах не виявлено.

Не проявляються такі потрібні структурні угруповання і в КР- та ІЧ-спектрах стекел $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{SbI}_3)_x$ [3, 13, 21]. Однак, автори роботи [21] при інтерпретації ІЧ-спектрів зробили висновок, що стекла заевтектичних складів ($x > 25$) побудовані із атомових ланцюжків, у яких кожний атом Sb зв'язаний з двома атомами S та одним атомом I , а атом S з двома атомами Sb (структурна одиниця $\text{SbS}_{2/2}\text{I}$).

Структура кристалу SbSI визначається подвійними ланцюжками $[(\text{SbSI})_\infty]_2$, які зв'язані між собою силами Ван-дер-Ваальсовими. Два ланцюжки, які утворюють подвійний ланцюжок, мають ґвинтову вісь симетрії і з'єднані короткими і міцними зв'язками Sb-S , тобто стибій одного з них наближений до сірки, яка належить другому ланцюжку [20, 22]. При цьому сили зв'язків між атомами, як і їх заряди, різні у різних площинах. Подвійний ланцюжок формується багатьма елементарними комірками, які складаються з 12 атомів. Відповідно, спрощена комірка містить шість атомів (дві молекули SbSI). Всередині ланцюжків хемічний зв'язок має йонно-ковалентний характер.

Спектр комбінаційного розсіяння світла полікристалічного SbSI наведений на рис. 2 (крива 1). Він містить смуги при 318, 157, 138 і 108 cm^{-1} та ряд фононних смуг в ділянці частот $< 100 \text{ cm}^{-1}$. На цьому

ж рисунку (крива 2) наведений КР-спектер полікристалічного SbI_3 . Він містить дві інтенсивні смуги при 137 і 157 см^{-1} та ряд смуг у ділянці $< 100 \text{ см}^{-1}$.

З рисунків 1 і 2 видно, що положення смуг, які відповідають коливанням пар атомів Sb та I в тригональних пірамідах SbI_3 і пар атомів Sb та S в пірамідах SbS_3 , в КР-спектрах стекол $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ узгоджуються з положенням смуг при 157 і 318 см^{-1} відповідно в спектрах полікристалів SbSI та SbI_3 . Для стекол системи Sb_2S_3 - SbI_3 максимум смуги, що відповідає структурним угрупованням SbI_3 , локалізований в ділянці $\sim 165 \text{ см}^{-1}$, а смуги, обумовленої тригональними пірамідами SbS_3 — в ділянці 290 – 307 см^{-1} [3, 13]. Одержані результати дозволяють зробити висновок про «квазіевтектичну» (наногетерогенну) будову стекол системи Sb_2S_3 - SbI_3 . Сітка скла побудована в основному тригональними пірамідами $\text{SbS}_{3/2}$, у якій знаходяться окремі молекули SbI_3 або, що ймовірно (зважаючи на будову кристалів SbI_3 [23]), асоціати на їх основі. Якщо у цих стеклах і можливе утворення ланцюжків, то це є ланцюжки, утворені молекулами SbI_3 і вплетені у сітку на основі пірамід $\text{SbS}_{3/2}$. На користь молекулярного характеру взаємодії між елементами «квазіевтектики» свідчать і порівняно низькі температури склування стекол $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x(\text{SbI}_3)_{100-x}$ [3, 24].

Аналогічний висновок можна зробити і по відношенню до стекол системи As_2S_3 - SbSI . У побудові їх структурної сітки беруть участь тільки бінарні структурні угруповання $\text{AsS}_{3/2}$, $\text{SbS}_{3/2}$, $\text{As}(\text{Sb})\text{S}_{3/2}$, AsI_3 , SbI_3 , а також невелика кількість структурних фрагментів з гомополярними зв'язками.

На рисунку 2 (крива 3) наведений типовий для всіх досліджених матеріалів КР-спектер закристилизованого протягом 1 год. при $T = 488 \text{ К}$ (ця температура відповідає максимуму екзотермічного ефекту) скла $(\text{As}_2\text{S}_3)_{40}(\text{SbSI})_{60}$. Спектер закристилизованого скла містить гострі смуги при 109 , 140 і 319 см^{-1} , які практично співпадають з положенням смуг у полікристалічному SbSI (рис. 2, крива 1). Фонові смуги в ділянці частот $< 100 \text{ см}^{-1}$ в КР-спектрах закристизованих стекол проявляються дуже слабо через значне Релейове розсіяння. Одержані дані свідчать про подібність структури кристалічних включень, які формуються в матриці стекол $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ з $x > 50$ при відпалі, та полікристалів SbSI .

Механізм утворення кристалічних включень в матриці скла можна представити таким чином. Як відмічалось вище, матриця стекол даної системи побудована бінарними структурними угрупованнями AsS_3 , SbS_3 , $\text{As}(\text{Sb})\text{S}_3$, AsI_3 , SbI_3 . Наявність декількох типів структурних угруповань в структурній сітці призводить до їх взаємодії, деформації і, як наслідок, до значної нееквівалентності довжин і сил зв'язків між атомами.

При нагріванні змішаних стекол лабільність структурної сітки ще

більше зростає і в інтервалі температур $T_g - T_c$ стає можливим розрив і перемикання хемічних зв'язків Sb-S, Sb-I, As-I та інших у вказаних бінарних структурних угрупованнях. Даний процес супроводжується дифузією атомів на відстані порядку міжатомових. У результаті утворюються потрібні ланцюжкові угруповання, характерні для кристалічного SbSI. При температурах, близьких до температури початку кристалізації, і при малих часах відпалу розміри утворених у склоподібній матриці кристалів незначні, і одержується сегнетоелектрична нанокераміка [2, 6]. У цьому випадку, напевно, розміри нанозерен порядку кореляційної довжини і, відповідно, діелектрична проникність змінюється порівняно слабо. Підвищення температури і часу відпалу призводить до зростання розмірів зерен і суттєвого збільшення діелектричної проникності [4]. При цьому атоми, які формують ланцюжкові угруповання, дифундують на значні відстані. Даний висновок підтверджується результатами дослідження дифрактограм і КР-спектрів закристалізованих стекол [5, 6]. При збільшенні температури і часу відпалу інтенсивність рефлексів на дифрактограмах зростає, а їх півширина зменшується. Аналогічно ведуть себе і спектри комбінаційного розсіяння світла закристалізованих стекол, причому при значних часах відпалу проявляються фонові смуги в області спектру $\omega \leq 100 \text{ см}^{-1}$. Це свідчить про зростання розмірів кристалів SbSI у склоподібній матриці і їх структурне упорядкування [3, 6].

4. ВИСНОВКИ

В результаті досліджень спектрів комбінаційного розсіяння світла стекол системи $\text{As}_2\text{S}_3\text{-SbSI}$ встановлено, що вони мають наногетерогенну будову. Їх матриця побудована тільки бінарними структурними одиницями $\text{As}(\text{Sb})\text{S}_3$ та $\text{As}(\text{Sb})\text{I}_3$ і містить незначну кількість молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками. При нагріванні стекол з вмістом SbSI понад 50 мол.% в інтервалі температур $T_g - T_c$ проходить розрив і перемикання хемічних зв'язків As-S, Sb-S, As-I, Sb-I у бінарних структурних угрупованнях з утворенням потрібних ланцюжкових угруповань $\text{SbS}_{2/2}\text{I}$, характерних для кристалів SbSI.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. V. M. Rubish, *J. of Optoelectronics and Advanced Mater.*, **3**, No. 4: 941 (2001).
2. В. М. Рубіш, О. Г. Гураніч, Д. С. Леонов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **3**, № 4: 911 (2005).
3. А. П. Шпак, В. М. Рубіш, *Склоутворення і властивості сплавів в халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми* (Київ: ІМФ НАНУ: 2006).
4. В. М. Рубіш, *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, **1**: 62 (2007).

5. A. P. Shpak, V. V. Rubish, and V. M. Rubish, *Abstr. Intern. Meeting on Materials for Electronic Applications—'IMMEA-2007' (2007, Marrakech, Morocco)*, p. 57.
6. В. М. Рубіш, *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**, № 1: 41 (2007).
7. В. М. Рубіш, Я. П. Куценко, О. Ю. Полтавцев и др., *Тр. МЭИ*, **667**: 31 (1993).
8. В. М. Рубіш, В. О. Стефанович, В. В. Рубіш та ін., *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 5: 643 (2006).
9. V. M. Rubish, O. G. Guranich, and V. V. Rubish, *Photoelectronics*, **16**: 41 (2007).
10. М. Ю. Риган, П. П. Штець, В. В. Рубіш та ін., *Регістрація, зберігання та обробка даних*, **9**, № 3: 145 (2007).
11. D. G. Georgiev, P. Boolchand, and K. A. Jackson, *Phil. Mag.*, **83**, No. 25: 2941 (2003).
12. V. M. Rubish, O. G. Guranich, and V. O. Stefanovich, *Mat. Intern. Meeting 'Clusters and Nanostructured Materials (CNM'2006)' (2006, Uzhgorod, Ukraine)*, p. 319.
13. В. М. Рубіш, П. П. Штець, В. В. Рубіш, Д. Г. Семак, *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Фізика*, **7**: 58 (2000).
14. V. Rubish, I. Yurkin, V. Malesh et al., *Proc. SPIE*, **2648**: 531 (1995).
15. L. Koudelká and M. Pisárčik, *Solid State Communs*, **41**, No. 1: 115 (1982).
16. L. Koudelká and M. Pisárčik, *J. Non-Cryst. Solids*, **64**, № 1: 87 (1984).
17. В. М. Рубіш, В. О. Стефанович, П. П. Штець и др., *ЖПС*, **52**, № 1: 53 (1990).
18. В. М. Рубіш, А. П. Шпак, В. І. Малеш, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **3**, вип. 2: 425 (2007).
19. F. Sava, *J. of Optoelectronics and Advanced Mater.*, **3**, No. 2: 425 (2001).
20. J. Grigas, E. Talic, and V. Lasauskas, *Ferroelectrics*, **284**: 147 (2003).
21. В. С. Герасименко, В. П. Захаров, И. М. Миголинец, М. Ю. Сичка, *УФЖ*, **20**, № 11: 1859 (1975).
22. V. Lazauskas, V. Nelkinas, J. Grigas et al., *Lithuanian J. of Physics*, **46**, No. 2: 205 (2006).
23. Р. Ф. Ролстен, *Иодидные металлы и иодиды металлов* (Москва: Металлургия: 1968).
24. V. M. Rubish, M. V. Dobosh, H. H. Shtets et al., *J. Phys. Studies*, **8**, No. 2: 178 (2004).