

УДК 621.315.592:539.213

М.В. Шпотюк¹, О.Й. Шпотюк²¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки,
²Науково-виробниче підприємство “Карат”,

СТРУКТУРНА МОДИФІКАЦІЯ БІНАРНИХ As-БАЗОВАНИХ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СКЛУВАТИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

© Шпотюк М.В., Шпотюк О.Й., 2011

M.V. Shpotyuk, O.I. Shpotyuk

STRUCTURAL MODIFICATION OF THE BINARY As-BASED CHALCOGENIDE VITREOUS SEMICONDUCTORS

© Shpotyuk M.V., Shpotyuk O.I., 2011

Наведено числовий критерій структурної модифікації халькогенідних склуватих напівпровідників. Розділено вплив *in-situ* структурної модифікації та внеску від наступної структурної релаксації на кінцеву метастабільну *in-situ* структурну модифікацію. Внесок від структурної релаксації розділений на три різні канали (внески від переключення зв'язків, вільного об'єму та металічності). Числовий критерій структурної модифікації розрахований для As-базованих халькогенідних склуватих напівпровідників систем As-S і As-Se. Показано, що теоретично розраховані дані адекватно описують експериментально отримані результати інших авторів.

Ключові слова: халькогенідні склуваті напівпровідники, структурна модифікація, структурна релаксація, координаційні топологічні дефекти.

Numerical criterion for structural modification of chalcogenide vitreous semiconductors was presented in this work. It was divided influences of the *in-situ* structural modification and follow structural relaxation input on the final metastable *ex-situ* structural modification. Structural relaxation input was divided on the three different channels (bond-switching, free volume and metallicity inputs). Numerical criteria of structural modification were calculated for As-based chalcogenide vitreous semiconductors of the As-S and As-Se systems. It was shown that theoretically calculated data are adequate describe experimentally obtained results of other authors.

Key words: chalcogenide vitreous semiconductors, structural modification, structural relaxation, coordination topologic defects.

Вступ

Халькогенідні склуваті напівпровідники [1, 2] (ХСН, тобто склуваті сплави хімічних елементів IV-ї та V-ї груп Періодичної таблиці з халькогенами – S, Se чи Te) є унікальними неупорядкованими твердими тілами, що широко використовуються в сучасних оптоелектроніці, фотоніці, телекомунікаціях, пристроях оптичної пам'яті, ІЧ оптиці, сенсориці тощо [3–5]. Ця унікальність пов'язана з їх унікальною чутливістю до дії таких зовнішніх факторів, як температура, поглинуте світло або високоенергетична радіація [6–8]. Крім того, ХСН прозорі в області обох атмосферних телекомунікаційних вікон (3–5 і 8–12 мкм), в той час як оксидні скла є прозорими лише до 3 мкм, а фторидні – до 8 мкм. Так, декілька комерційно-прибуткових ХСН доступні нині

на оптоелектронному ринку (наприклад, AMTIR-1/2/3 (*Amorphous Materials Inc.*) [9] та GASIR 1/0108, GASIR 2/0308 (*Umicore IR Glass*) [10]).

Отже, сьогодні дуже важливим є пошук кращих складів ХСН для застосування в ІЧ лінзах, оптоволоконних, вікнах для камер нічного бачення тощо [3–5]. Існує два альтернативні шляхи для вирішення цієї проблеми. Перший – розширення номенклатури складів ХСН за рахунок зміни технології синтезу по відношенню до режиму охолодження розплаву та вихідних хімічних компонентів. На жаль, така хімічно-технологічна модифікація є екстенсивною.

Ефективнішим вирішенням цієї проблеми є структурна модифікація відомих складів ХСН за рахунок зовнішніх факторів, що дає можливість отримати зразки ХСН з наперед заданими фізичними властивостями. Тому проблема створення методології оцінки ефективності структурної модифікації в ХСН є дуже важливою, особливо з огляду на практичне застосування цих неупорядкованих твердих тіл.

На жаль, створена дотепер модель структурної модифікації [11–13] не дає можливості адекватно вирішити цю проблему. Дійсно, композиційні залежності критерію структурної модифікації, визначеного А.І. Поповим [11–13], не відображають експериментально-спостережувані індуковані зміни в багатьох системах ХСН. Наприклад, максимальні зміни при структурній модифікації відповідають склуватому Se, де жодних зовнішньо-індукованих ефектів не спостерігається. Критерій структурної модифікації А.І. Попова зростає при переході від As_2S_3 до As_2Se_3 і As_2Te_3 , у той час як радіаційно-індуковані зміни загасають в цьому ряді [12]. Хоча критерій структурної модифікації А.І. Попова може успішно використовуватись для відображення різноманітності проміжних зовнішньо-індукованих станів в ХСН, основним його недоліком є те, що він не враховує процесів структурної релаксації. Основним завданням цієї роботи було розвинути методологію визначення критерію структурної модифікації так, щоб він адекватно описував реальні експериментально спостережувані індуковані зміни в ХСН.

Методологія розрахунку критерію структурної модифікації

Наш підхід ґрунтується на припущенні, що пост-технологічна структурна модифікація повністю пов'язана з деструкційно-полімеризаційними перетвореннями (ДПП) в ХСН [7]. Це означає, що фізичні характеристики ХСН змінюються за зміни їх структури в результаті ДПП.

В загальному випадку критерій структурної модифікації k для метастабільних (перманентних) *ex-situ* змін може бути оцінений відповідно до такого рівняння:

$$k = k_1 \cdot (1 - k_2), \quad (1)$$

де k_1 – критерій структурної модифікації для проміжних *in-situ* змін згідно із А.І. Поповим [11–13], а k_2 – внесок від структурної релаксації. Величини k , k_1 і k_2 змінюються у діапазоні від 0 до 1.

Беручи до уваги, що критерій А.І. Попова k_1^{Popov} в [11–13] обмежений значенням 2.0, половину цього параметра зручно використовувати як k_1 в (1). Так, ефективність зовнішньо-індукованих структурних перетворень під час опромінення може бути знайдена як [11–13]:

$$k_1^{Popov} = \frac{VEC - Z}{Z(1 - I_c - M)}, \quad (2)$$

де VEC – середня концентрація валентних електронів або електронів на зовнішній оболонці атомів, Z – середнє координаційне число, I_c – середня йонність хімічних зв'язків і M – ступінь металізації зв'язків.

Середню концентрацію валентних електронів можна розрахувати так:

$$VEC = \frac{\sum_i N_i x_i}{\sum_i x_i}, \quad (3)$$

де N_i і x_i – номер групи в Періодичній таблиці та атомна частка i -го елемента в складі ХСН, відповідно.

$$Z = \frac{\sum_c cN_c}{\sum_c N_c}, \quad (4)$$

де N_c – кількість атомів з координацією c . У загальному випадку, атомне координаційне число в ХСН залежить від номера групи в Періодичній таблиці і визначається ‘8 – N’ правилом [14].

Середня йонність хімічних зв’язків I_C [11]:

$$I_C = \sum_m S_m N_m, \quad (5)$$

де N_m – частка зв’язків m в матеріалі, а S_m – йонність зв’язку m , визначена через різницю електронегативностей його атомів Δx :

$$S_m = f(\Delta x) \cong 0.25 \cdot \Delta x^2. \quad (6)$$

У термінології А.І. Попова ступінь металізації зв’язків є пропорційною до різниці між середнім числом електронів одного атома ХСН \bar{Z} та атома селену Z_{Se} [11]:

$$M = (\bar{Z} - Z_{Se}) \cdot 10^{-2}. \quad (7)$$

Отже, критерій структурної модифікації А.І. Попова показує зростання кількості різних можливих структурних станів в ХСН за зростання ступеня вільності структурних одиниць та кількості lp -електронів, за рахунок яких можна формувати аномально-координовані з точки зору ‘8 – N’ правила структурні одиниці [11].

У багатьох системах ХСН, незважаючи на можливість утворення великої кількості проміжних зовнішньо-індукованих станів, відсутні істотні *ex-situ* зміни після закінчення опромінення [13]. Найпоказнішим прикладом цього є вищезгадана ситуація з склуватим Se. Дійсно, неможливість стабілізації створених ДПП в ХСН є причиною відсутності *ex-situ* змін. Тому кінцеве значення критерію структурної модифікації для метастабільних *ex-situ* змін повинно залежати не лише від критерію структурної модифікації проміжних *in-situ* змін, визначеного А.І. Поповим, а й від структурної релаксації.

Внесок від структурної релаксації k_2 описує релаксаційні ефекти в ХСН після закінчення опромінення. Очевидно, що $k_2 = 0$, якщо в опроміненні зразках ХСН відсутня релаксація ($k = k_1$), і $k_2 = 1$, якщо всі зміни релаксують після опромінення ($k = 0$). Три різні ефекти (внески від перемикання зв’язків, вільного об’єму і металічності) можуть мати вплив на структурну релаксацію k_2 в ХСН:

$$(1 - k_2) = (1 - k_2^{\Delta E}) \cdot (1 - k_2^{FV}) \cdot (1 - k_2^M). \quad (8)$$

Перша компонента $k_2^{\Delta E} = f(\Delta E)$ описує внесок у структурну релаксацію від локального дисбалансу в розподілі ковалентних хімічних зв’язків (перемикання ковалентних хімічних зв’язків) і є функцією енергетичного балансу відповідної реакції перемикання:

$$k_2^{\Delta E} = \sum_{\Delta E \geq 0} \frac{h_1 \cdot h_2}{Y} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{E_0}}, \quad (9)$$

де ΔE – енергетичний баланс індукованого перемикання зв’язків (нестабільні за нормальних умов перемикання зв’язків при $\Delta E \geq 0$, у той час як стабільні при $\Delta E < 0$ [15]); E^0 – середня енергетична пов’язаність ковалентної сітки до перемикання; h_1 і h_2 – частки зв’язків, які беруть участь в утворенні координаційних топологічних дефектів (КТД); $Y = \sum h_1 \cdot h_2 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{E_0}}$ – нормуючий коефіцієнт.

Внесок $k_2^{\Delta E}$ характеризує релаксацію реверсивних за нормальних умов перемикань зв’язків до початкового стану. Тому лише стабільні КТД з негативним енергетичним балансом утворення роблять внесок у критерій структурної модифікації.

Друга компонента $k_2^{FV} = f(FV)$ описує внесок у структурну релаксацію за рахунок локального дисбалансу в нормальній (відповідно до '8 - N' правила [14]) атомній координації і є функцією надлишку вільного об'єму в склі по відношенню до кристала:

$$k_2^{FV} = 1 - \frac{\Delta r}{r_{cr}} = \frac{r_g}{r_{cr}}, \quad (10)$$

де r_g і r_{cr} – атомні густини скла та кристала того самого складу, відповідно.

Наявність вільного об'єму є однією з головних умов для утворення КТД. Щільна упаковка атомів в сітці скла спричинює швидку релаксацію зовнішньо-індукованих ДПП. Так, співвідношення густин скла та кристала є найкращим критерієм для оцінки компактності сітки скла порівняно з кристалом. Дійсно, згідно із ентальпійною діаграмою склування [1], це співвідношення завжди є меншим 1.

Щоправда, визначення атомної густини кристала потрібного складу є нетривіальною проблемою у випадку багатьох ХСН. У такому разі r_{cr} може бути визначено як середньозважене значення двох відомих густин (наприклад, густина кристалічного $As_{0.2}Se_{0.8}$ може бути визначена як середнє значення густин кристалів Se та As_2Se_3).

Третя компонента $k_2^M = f(M)$ описує внесок у структурну релаксацію за рахунок локального дисбалансу в розподілі електричних зарядів і є функцією середньої металічності ковалентних зв'язків:

$$k_2^M = \sum_i a_{Mi} \cdot x_i, \quad (11)$$

де a_{Mi} і x_i – металічність і частка зв'язків i -го типу в сітці скла.

Необхідно відмітити, що в цьому випадку не можна використовувати ступінь металізації зв'язків у термінології А.І. Попова [11]. Прийнятнішим є використання металічності зв'язків у термінології В.А. Харрісона [16, 17].

Згідно із В.А. Харрісоном [16, 17], усі зв'язки мають металічну, ковалентну та йонну природу. Відповідно до цього кожен зв'язок характеризується трьома коефіцієнтами (металічністю, ковалентністю та йонністю), що описують його природу. Для розрахунку цих коефіцієнтів використовують спеціальні енергії, які відповідають повністю металічним, ковалентним або йонним зв'язкам.

Коефіцієнт металічності a_M в (11) може бути визначений як в [16]:

$$a_M \approx \frac{1.11 \cdot V_1}{\sqrt{V_2^2 + V_3^2}}, \quad (12)$$

де $V_1 = \frac{e_p - e_s}{4}$ – енергія металічного зв'язку (e_p і e_s – атомні терми); $V_2 = \frac{2.16 \cdot \hbar^2}{m \cdot d^2}$ – енергія

ковалентного зв'язку ($\frac{\hbar^2}{m} = 7.62 \text{ eV} \cdot \text{Å}^2$, d – довжина зв'язку); $V_3 = \frac{e_p^A - e_p^C}{2}$ – енергія йонного

зв'язку (e_p^A і e_p^C – атомні терми аніона та катіона, відповідно; $V_3 = 0$ для гомополярних зв'язків).

Атомні терми елементів найпоширеніших компонентів ХСН наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Атомні терми елементів найпоширеніших компонентів ХСН [16]

Елемент	$-e_s$, eВ	$-e_p$, eВ	Елемент	$-e_s$, eВ	$-e_p$, eВ
S	20.80	10.27	As	17.33	7.91
Se	20.32	9.53	Sb	14.80	7.24
Te	17.11	8.59	Bi	14.15	6.97
P	17.10	8.33	Ge	14.38	6.36

Таблиця 2

Деякі властивості ковалентних зв'язків

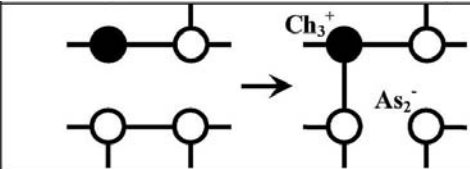
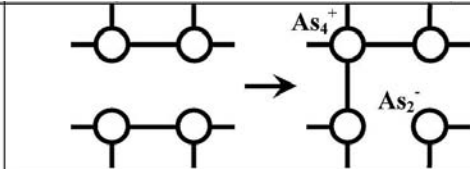
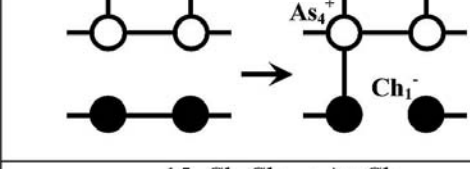
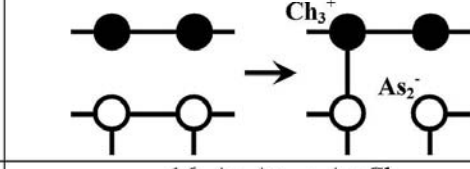
Зв'язок	Енергія зв'язку E , eВ [23]	Довжина зв'язку d , Å [1]
As-As	1.39	2.49
As-Se	1.77	2.43
As-S	2.12	2.28
Se-Se	1.91	2.32
S-S	2.76	2.07

Таблиця 3

Можливі канали утворення КТД в ХСН As-S(Se) (As – білі круги, Ch – чорні круги)

1. Ch-Ch → Ch-Ch ($\Delta E_{As-S} = 0$ eВ, $\Delta E_{As-Se} = 0$ eВ)	2. Ch-Ch → As-Ch ($\Delta E_{As-S} = -0.64$ eВ, $\Delta E_{As-Se} = -0.14$ eВ)
3. Ch-Ch → Ch-Ch ($\Delta E_{As-S} = 0$ eВ, $\Delta E_{As-Se} = 0$ eВ)	4. As-Ch → As-Ch ($\Delta E_{As-S} = 0$ eВ, $\Delta E_{As-Se} = 0$ eВ)
5. As-Ch → Ch-Ch ($\Delta E_{As-S} = 0.64$ eВ, $\Delta E_{As-Se} = 0.14$ eВ)	6. As-Ch → As-As ($\Delta E_{As-S} = -0.73$ eВ, $\Delta E_{As-Se} = -0.38$ eВ)
7. As-Ch → As-Ch ($\Delta E_{As-S} = 0$ eВ, $\Delta E_{As-Se} = 0$ eВ)	8. As-Ch → Ch-Ch ($\Delta E_{As-S} = 0.64$ eВ, $\Delta E_{As-Se} = 0.14$ eВ)
9. As-Ch → As-Ch ($\Delta E_{As-S} = 0$ eВ, $\Delta E_{As-Se} = 0$ eВ)	10. As-Ch → As-As ($\Delta E_{As-S} = -0.73$ eВ, $\Delta E_{As-Se} = -0.38$ eВ)
11. As-Ch → As-Ch ($\Delta E_{As-S} = 0$ eВ, $\Delta E_{As-Se} = 0$ eВ)	12. As-As → As-As ($\Delta E_{As-S} = 0$ eВ, $\Delta E_{As-Se} = 0$ eВ)

Продовження табл. 3

	
13. As-As → As-Ch ($\Delta E_{As-S} = 0.73$ eB, $\Delta E_{As-Se} = 0.38$ eB)	14. As-As → As-As ($\Delta E_{As-S} = 0$ eB, $\Delta E_{As-Se} = 0$ eB)
	
15. Ch-Ch → As-Ch ($\Delta E_{As-S} = -0.64$ eB, $\Delta E_{As-Se} = -0.14$ eB)	16. As-As → As-Ch ($\Delta E_{As-S} = 0.73$ eB, $\Delta E_{As-Se} = 0.38$ eB)

Необхідно зазначити, що енергія ковалентного зв'язку V_2 залежить не лише від атомних термів, які є табличними величинами, а й від довжини зв'язку d . В цьому випадку необхідно пам'ятати, що довжина того самого зв'язку може бути різною в різних ХСН.

Результати та їх обговорення

Для перевірки ефективності запропонованого критерію структурної модифікації були вибрані ХСН систем As-S і As-Se. Такий вибір пояснюється наявністю багатьох експериментальних даних для зовнішньо-індукованих оптичних ефектів у цих ХСН [6, 7, 12, 18–22]. Дійсно, висока гомогенність та широкий діапазон склування роблять системи As-S(Se) „модельними” ХСН.

Під час наших розрахунків приймали, що структура ХСН As_xCh_{1-x} (Ch – халькоген, S або Se) адекватно описується в межах моделі хімічно-впорядкованої ковалентно-пов'язаної сітки [23–26]. Для цього випадку розподіл зв'язків за типом має такий вигляд (у в.о.):

- якщо $x \leq 0.4$: немає зв'язків As-As; $\frac{6x}{x+2}$ зв'язків As-Ch; $\frac{2-5x}{x+2}$ зв'язків Ch-Ch;
- якщо $x \geq 0.4$: $\frac{5x-2}{x+2}$ зв'язків As-As; $\frac{2(2-2x)}{x+2}$ зв'язків As-Ch; немає зв'язків Ch-Ch.

Використані для розрахунків параметри ковалентних зв'язків наведені в табл. 2. Енергії ковалентних зв'язків та середня енергетична пов'язаність ковалентної сітки E^0 розраховані як у [27], а довжини зв'язків взяті із [1]. У табл. 3 показані всі можливі канали зовнішньо-індукованого утворення КТД в ХСН систем As-S і As-Se. Як видно з табл. 3, ті самі реакції характеризуються різною величиною енергетичного балансу індукованого переключення зв'язків ΔE для різних типів халькогену. Під час розрахунку внеску від структурної релаксації $k_2^{\Delta E}$, підсумовували в формулі (9) по всіх реакціях перемикавання зв'язків із табл. 3, окрім № 2, 6, 10 і 15, при яких утворюються стабільні КТД.

Значення атомних густин ХСН r_g для розрахунків k_2^{FV} були взяті з [2]. Для кристалів використовували такі густини r_{cr} : 4.39 г/см³ для Se [1], 4.825 г/см³ для As₂Se₃ [1], 4.70 г/см³ для As₄Se₄ [28], 2.08 г/см³ для S [1], 3.46 г/см³ для As₂Se₃ [1] і 3.56 г/см³ для As₄S₄ [29].

Розраховані згідно із формулами (2), (9), (10) і (11) критерій структурної модифікації А.І. Попова та внески від структурної релаксації для ХСН систем As-Se і As-S у всьому діапазоні склування наведені на рис. 1 і 2, відповідно. Числові критерії на рис. 1 і 2 зображені залежно від середнього координаційного числа Z , розрахованого як середня кількість ковалентних зв'язків на

один атом сітки скла. Композиційні залежності критерію структурної модифікації ХСН систем As-Se і As-S наведено на рис. 3. Як видно, критерій структурної модифікації ХСН As_xS_{1-x} на порядок більший, ніж у випадку ХСН As_xSe_{1-x} . Максимальні значення критеріїв відповідають стехіометричним складам $As_{0.4}Ch_{0.6}$ у випадку обох систем ХСН. Розраховані критерії структурної модифікації ХСН As_xCh_{1-x} (а саме: тенденції змін та положення екстремумів) добре узгоджуються з особливостями фото- і γ -індукованих оптичних змін [7, 18–22].

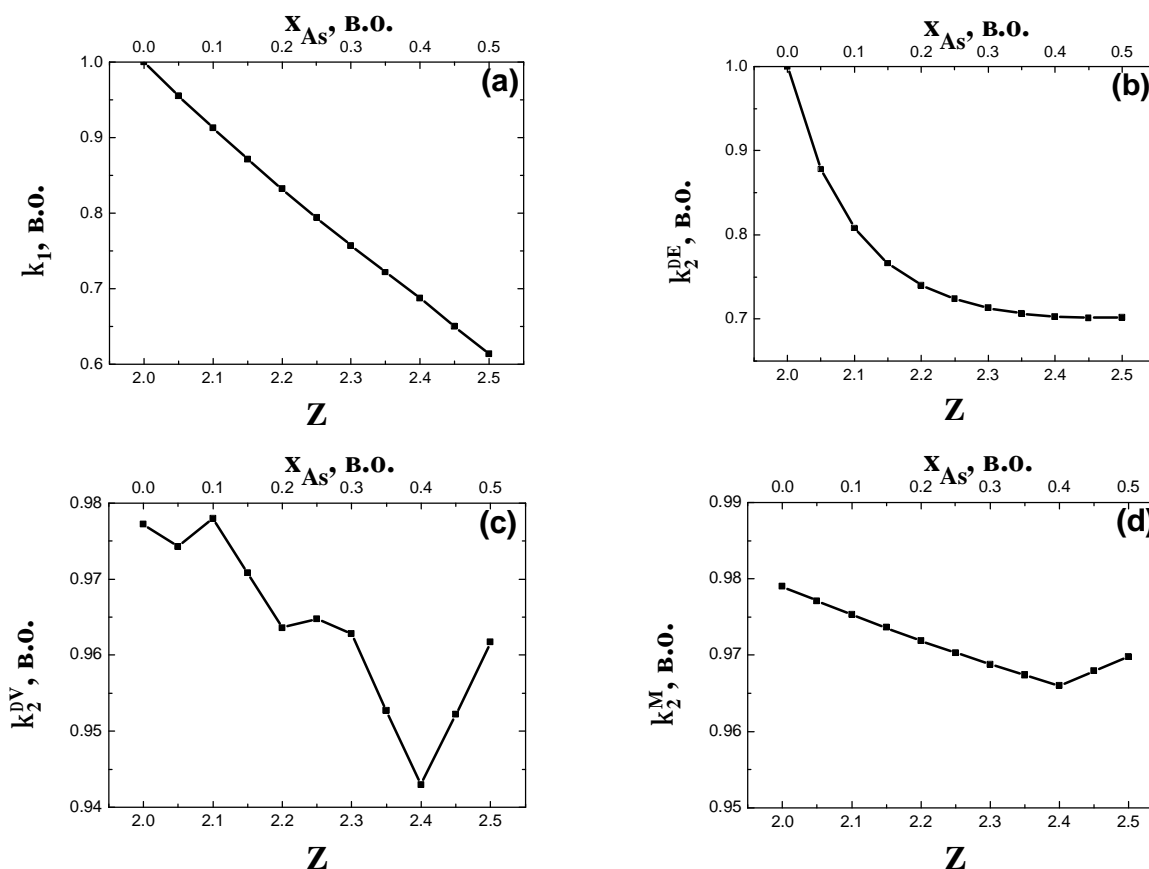


Рис. 1. Числовий критерій структурної модифікації в ХСН системи As_xSe_{1-x} :
 а – критерій структурної модифікації А.І. Попова; б – внесок в структурну релаксацію від перемикання зв'язків; с – внесок у структурну релаксацію від вільного об'єму; д – внесок у структурну релаксацію від металічності

Для розуміння причин такої відмінності між сульфідними та селенідними As-базованими ХСН потрібно згадати особливості взаємодії високоенергетичних променів із склом. Як відомо, у випадку пост-технологічної модифікації ХСН за допомогою γ -випромінювання основним механізмом взаємодії γ -променів із матеріалом є комптонівське розсіювання [30]. Оскільки ХСН властива сильна електрон-фононна взаємодія [27], комптонівські електрони викликають специфічні деструктивні структурні трансформації, які можна ототожнити з процесами розриву ковалентних хімічних зв'язків, що можуть супроводжуватись утворенням КТД [15]. У селенідних ХСН такі збудження дуже швидко загасають, відновлюючи той самий ковалентний зв'язок, про що свідчить відсутність зовнішньо-індукованих змін їх оптичних властивостей [7, 22]. У випадку ж сульфідних ХСН на основі оптичних досліджень встановлено, що в цих матеріалах відбувається зовнішньо-індуковане перемикання ковалентних хімічних зв'язків, що супроводжується утворенням стабільних пар КТД у вигляді позитивно-заряджених перекоординованих та негативно-заряджених недокоординованих атомів [7].

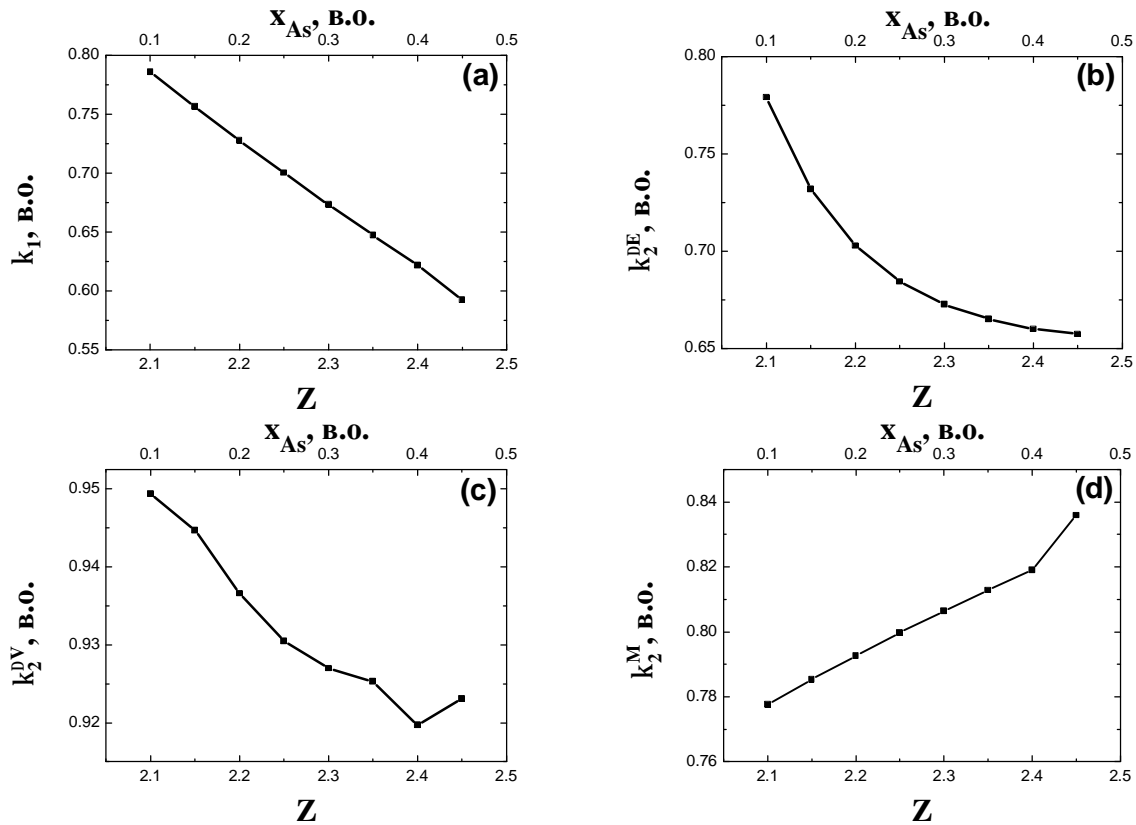


Рис. 2. Числовий критерій структурної модифікації в XCN системи As_xS_{1-x} :
 a – критерій структурної модифікації А.І. Попова; b – внесок в структурну релаксацію від перемикання зв'язків; c – внесок у структурну релаксацію від вільного об'єму; d – внесок у структурну релаксацію від металічності

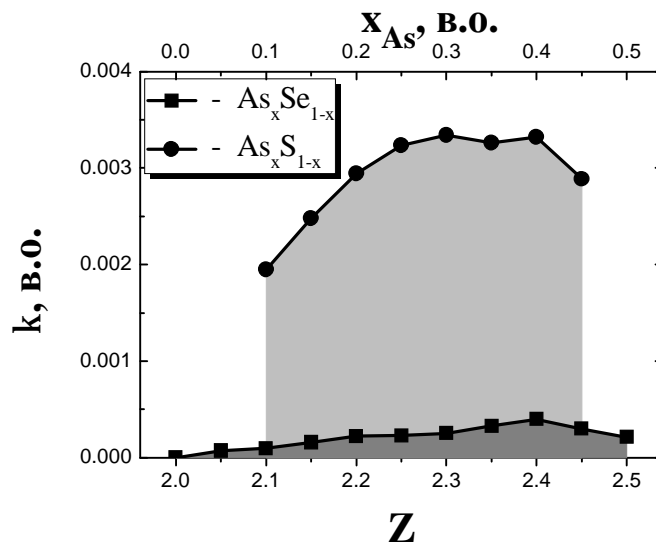


Рис. 3. Числовий критерій структурної модифікації в XCN систем As_xSe_{1-x} і As_xS_{1-x}

Другий цікавий результат пов'язаний із появою двох максимумів на композиційній залежності критерію структурної модифікації XCN As_xS_{1-x} (див. рис. 3). Два порівняльні за величиною піки відповідають складам $As_{0.3}S_{0.7}$ і $As_{0.4}S_{0.6}$. Більше того, можна говорити про деяке плато в критерії структурної модифікації в діапазоні $0.25 \leq x \leq 0.4$. Це означає, що всі XCN системи As_xS_{1-x} в діапазоні $0.25 \leq x \leq 0.4$ можна ефективно використовувати для структурної модифікації зовнішніми факторами.

Висновки

Запропонований числовий критерій структурної модифікації в ХСН ґрунтується на припущенні, що пост-технологічна структурна модифікація повністю визначається ДПП. Критерій структурної модифікації для метастабільних *ex-situ* змін залежить від проміжних *in-situ* змін та структурної релаксації. Для оцінки величини *in-situ* змін використаний критерій А.І. Попова. Для розрахунку внеску від структурної релаксації враховано локальні дисбаланси у розподілах ковалентних хімічних зв'язків, нормальної атомної координації та електричних зарядів.

Запропонований числовий критерій структурної модифікації достатньо добре описує композиційні особливості індукованих оптичних змін в ХСН систем As-S і As-Se. Максимуми критеріїв структурної модифікації відповідають стехіометричним складам $As_{0.4}S_{0.6}$ і $As_{0.4}Se_{0.6}$. До того ж, критерії структурної модифікації для ХСН системи As_xS_{1-x} є на порядок більшими, ніж у випадку системи As_xSe_{1-x} .

1. Фельц А. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. – М.: Мир, 1986.
2. Борисова З.У. *Химия стеклообразных полупроводников*. – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1972.
3. Zhang X.H., Bureau B., Lucas P., Boussard-Pledel C., Lucas J. *Chem. Eur. J.* – 2008. – **14**. – P. 432–442.
4. Sanghera J.S., Aggarwal I.D. *J. Non-Cryst. Solids*. – 1999. – **256–257**. – P. 6–16.
5. Ohta T., Birukawa M., Yamada N., Hirao K. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* – 2002. – **242–245**. – P. 108–115.
6. Доморяд И.А., Коломиец Б.Т., Любин В.М., Шило В.П. *Изв. АН СССР, Неорг. мат.* – 1975. – **11**, № 4. – 743–744.
7. Shpotyuk O.I. *Radiation-induced effects in chalcogenide vitreous semiconductors. – Semiconductors and Semimetals*, R. Fairman and B. Ushkov, eds. – Amsterdam, Boston, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier Academic Press, 2004.
8. Kuzukawa Y., Ganjoo A., Shimakawa K., Ikeda Y. *Phil. Mag. B.* – 1999. – **79**, № 2. – P. 249–256.
9. Choi D.-Y., Madden S., Rode A., Wang R., Luther-Davies B. *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – **91**. – P. 011115-1–011115-3.
10. Guimond Y., Bellec Y. *Proc. SPIE*. – 2006. – **6206**. – P. 62062L-1–62062L-6.
11. Popov A.I., Michalev N.I., Shemetova V.K. *Phil. Mag. B.* – 1983. – **47**, № 1. – P. 73–81.
12. Popov A.I., Domoryad I.A., Michalev N.I. *Phys. Stat. Sol. A.* – 1988. – **106**. – P. 333–337.
13. Popov A. *Atomic structure and structural modification of glass. – Semiconductors and Semimetals*, R. Fairman and B. Ushkov, eds. – Amsterdam, Boston, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier Academic Press, 2004.
14. Урусов В.С. *Теоретическая кристаллохимия*. – М.: Издательство Московского университета, 1987.
15. Golovchak R.Ya., Shpotyuk O.I. *Phil. Mag.* – 2005. – **85**, № 25. – P. 2847–2860.
16. Харрисон В.А. *Электронная структура и свойства твердых тел*. – М.: Мир, 1983.
17. Harrison W.A. *Phys. Rev. B.* – 1983. – **27**, № 6. – P. 3592–3604.
18. Стародубцев С.В., Азизов С.А., Доморяд И.А., Пешиков Е.В., Хизниченко Л.П. *Изменение механических свойств некоторых твердых тел во время гамма-облучения. – Влияние радиации на материалы*. – М.: Изд-во АН СССР, 1962.
19. Tanaka K., Ohtsuka Y. *Thin Solid Films*. – 1979. – **57**. – P. 59–64.
20. Tanaka K. *Thin Solid Films*. – 1980. – **66**. – P. 271–279.
21. Zakery A., Ewen P.J.S., Owen A.E. *J. Non-Cryst. Solids*. – 1996. – **198–200**. – P. 796–773.
22. Шварц К.К. *Прямая оптическая запись в полупроводниковых материалах. – Перспективы и возможности несеребряной фотографии*, под ред. А.Л. Картужанского. – Л.: Химия, 1988.
23. Yang C.Y., Paesler M.A., Sayers D.E. *Phys. Rev. B.* – 1989. – **39**, № 14. – P. 10342–10351.
24. Golovchak R., Shpotyuk O., McCloy J.S., Riley B.J., Windisch C.F., Sundaram S.K., Kovalskiy A., Jain H. *Phil. Mag.* – 2010. – **90**, № 3–4. – P. 4489–4501.
25. Golovchak R., Kovalskiy A., Miller A.C., Jain H., Shpotyuk O. *Phys. Rev. B.* – 2007. – **76**. – P. 125208-1–125208-7.
26. Bureau B., Troles J., LeFloch M., Smektala F., Silly G., Lucas J. *Solid State Sciences*. – 2003. – **5**. – P. 219–224.
27. Pauling L. *The nature of the chemical bond*. – Oxford: Oxford and IBH New Dehli, 1967.
28. Renninger A.L., Averbach B.L. *Acta Cryst. B.* – 1973. – **29**. – P. 1583–1589.
29. www.webelements.com.
30. Доморяд И.А., Коломиец Б.Т. *Изв. АН СССР, Неорг. мат.* – 1971. – **7**, № 9. – С. 1620–1622.