

Экситонные спектры поглощения в двуслойных пленках галойдов серебра, меди и калия

Р.Галбадрах, Г.Шилагарди, Л.Энхтөр, С.Даваасүрэн¹, Г.Болд²

Түлхүүр үгс: Вакуумд ууршуулах, мөнгө, зэс, калийн иодиуд, хоёр давхар талст нимгэн хальс, экситон шингээлтийн спектр.

Товч утга: Вакуум дах хоёр ууршуулагчаас ээлжлэн ууршуулах замаар мөнгө, зэс, калийн галоид нэгдлүүдийн талст давхар нимгэн хальсуудыг гарган авч экситон шингээлтийн спектрүүдийг нь тасалгааны температурт хэмжин, үр дүнг тайлбарлажээ. Тухайлбал, KI –ийн нимгэн хальсны гадаргуу дээр AgI талсжих үед Ag_4KI_5 ба AgK_2I_3 нэгдлүүд үүсэж буйг, $\text{AgI}+\text{CuI}$ давхар нимгэн хальс гарган авахад $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}$ хатуу уусмал үүсэж буйг харуулжээ.

Экситоны в твердых телах

Как известно, в кристаллах диэлектриков и полупроводников существуют два типа носителей заряда – электроны в энергетической зоне проводимости и дырки в валентной зоне. Электроны и дырки движутся в кристалле как свободные частицы с эффективными массами m_e и m_h . Однако, поскольку электроны и дырки имеют заряды противоположного знака и кулоновски притягиваются, могут возникать устойчивые, связанные состояния этих частиц. Такие связанные пары электрона с дыркой называются экситонами.

Хотя эти электрически нейтральные квазичастицы живут недолго (время жизни – 10^{-5} - 10^{-7} с), они могут перемещаться по кристаллу, перенося энергию возбуждения, но не создавая при этом переноса заряда. Движение экситона можно представить как передачу от

¹ Кафедра общей и аналитической химии, Химический факультет МонГУ

² Department of Physics, Faculty of Science, Yamagata University, Yamagata, 990-0039 Japan

атома к атому возбужденного состояния посредством квантомеханического резонанса.

В настоящее время теория экситонов достаточно полно разработана и с успехом объясняет экспериментальные результаты [1-5]. В зависимости от размера экситонов по отношению к постоянной кристаллической решетки выделяются экситоны большого радиуса и экситоны малого радиуса, соответственно названные экситонами Ванье – Мотта и Френкеля. В экситоне Френкеля электрон и дырка в каждый момент времени принадлежат одному и тому же атому в кристалле, а в экситоне Ванье–Мотта они принадлежат разным атомам. Френкелевские экситоны существуют в молекулярных кристаллах с малыми межмолекулярными силами связи типа Ван-дер-Ваальсовской, в то же время экситоны Ванье – Мотта возникают в полярных и ковалентных кристаллах.

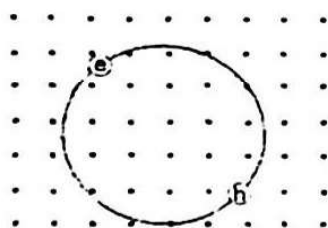


Рис. 1 [6]. Модель экситона Ванье-Мотта: расстояние между электроном и дыркой считается большим по сравнению с постоянной решетки.

Рассмотрим подробнее экситоны большого радиуса, поскольку в наших образцах именно они и являются объектами исследования.

Экситон большого радиуса подобен "атому" позитрония, образованному из позитрона и электрона (рис. 1). Если рассматривать в кристалле только один такой "атом", а остальные валентные электроны и остовы

атомов учитывать введением периодического потенциала определяющего лишь эффективные массы электрона m_e и дырки m_h , и предположить, что электрон и дырка в такой среде взаимодействуют по закону Кулона, то уравнение Шредингера для системы электрон-дырка будет иметь следующий вид:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \cdot \frac{\nabla_e^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \cdot \frac{\nabla_h^2}{m_h} - \frac{e^2}{\epsilon r_{eh}} \right) \Psi = E \Psi. \quad (1)$$

Здесь ϵ – низкочастотная диэлектрическая проницаемость кристалла, $r_{eh} = |\vec{r}_e - \vec{r}_h|$ – расстояние между электроном и дыркой. Следуя [2] переходим в систему центра инерции экситона. Тогда в простом случае, когда зоны параболически и их экстремумы находятся в точке $\vec{k} = 0$ пространства волновых векторов, энергию электрон – дырочной пары можно получить в виде:

$$E_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2(m_e + m_h)} - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2} + E_g. \quad (2)$$

Первое слагаемое в (2) соответствует кинетической энергии поступательного движения экситона с квазиимпульсом $\hbar \vec{k} = \hbar(\vec{k}_e - \vec{k}_h)$. Второе слагаемое определяет кулоновскую, дискретную ($n=1, 2, \dots$) водородоподобную энергию связи пары электрон – дырка с приведенной массой $\mu = m_e \cdot m_h / (m_e + m_h)$, а третье слагаемое, равное запрещенному промежутку энергии электрона в кристалле, показывает, что отсчет $E_n(\vec{k})$ ведется с потолка валентной зоны. Из формулы (2) для радиуса экситона в состоянии с квантовым числом n получается $r_n = a_B \cdot (n^2 \epsilon m / \mu) \approx 0.5(n^2 \epsilon m / \mu) \text{ \AA}$, где a_B – боровский радиус, m – масса электрона. Видно что при больших ϵ , n и малых μ радиус экситона может значительно превысить постоянную решетки – $a \sim 10 \text{ \AA}$. Энергия

связи экситона основного состояния с $n = 1$ выражается формулой

$$R_{\alpha} = e^4 \mu / 2 \hbar^2 \epsilon^2 = R \mu / m \epsilon^2 \approx 13.6 (\mu / m \epsilon^2) \text{ эВ}, \quad (3)$$

где R — постоянная Ридберга. На энергетической диаграмме кристалла дискретные уровни экситона густо располагаются вблизи дна зоны проводимости (рис. 2).

Предположим, что экситоны в кристалле не образуются. Тогда кристалл поглощает только те фотоны, энергия которых больше E_g , т.е. когда $h\nu \geq E_g$. Электрон валентной зоны поглощая фотон переходит в зону проводимости, оставляя при этом дырку в валентной зоне.

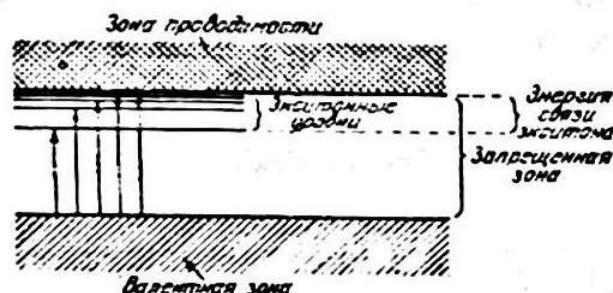


Рис. 2. Схема энергетических уровней экситона с неподвижным центром масс.

Основные черты спектра поглощения кристаллов определяется именно этим процессом: коэффициент поглощения близок к нулю когда $h\nu \leq E_g$ и резко и почти монотонно растет в области энергии фотонов $h\nu \geq E_g$.

Поэтому в спектре поглощения любого неметаллического кристалла существует четкая граница начала светопоглощения, определяемая шириной запрещенной зоны и названная фундаментальным краем поглощения (рис. 3).

Учтем теперь участие экситонов в процесс светопоглощения. Если энергия $E = h\nu$ падающих на

кристалл фотонов меньше E_g , но удовлетворяют условию $E = E_g - \mu e^4 / 2 \hbar^2 \epsilon^2 n^2$ где $n=1, 2, \dots$, то светопоглощение становится возможным: электрон валентной зоны поглощает фотон, но при этом не освобождается полностью от дырки, а образует с ней слабосвязанную пару – экситон. Такие оптические поглотательные переходы с образованием экситонов показаны на рис. 2 вертикальными стрелками. Экситоны взаимодействуют с фононами и кроме того, они могут рассеиваться на дефектах упаковки, примесных центрах. Эти причины значительно уширяют энергетические уровни экситонов. На рис. 3 показан общий вид фундаментального края поглощения кристалла с учетом уширенных полос поглощения экситонов.

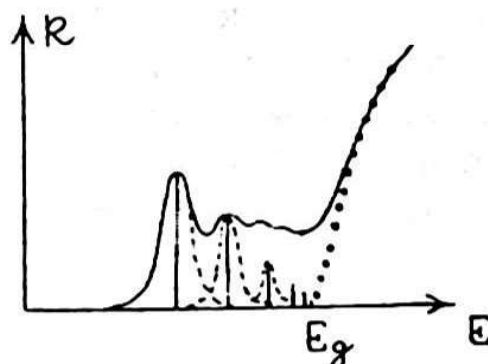


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения кристалла от энергии фотонов. Точечная линия показывает ход коэффициента поглощения без учета экситонов, пунктирные линий изображают контуры частично перекрывающихся друг друга экситонных полос поглощения, сплошная линия представляет огибающую двух первых, т.е. истинный край фундаментального поглощения кристалла.

Итак, у края фундаментального поглощения диэлектрических или полупроводниковых кристаллов всегда существует водородоподобная серия экситонных полос. Впервые эти полосы были открыты в 1952 году группой Гросса в кристалле Cu_2O [7].

Не всегда удается обнаружить экситонные полосы из-за их взаимных перекрытий и сглаживаний, влияния сильного маскирующего фона межзонного поглощения, особенно у кристаллов с непрямым межзонным переходом. Чтобы выявить эти полосы, обычно приготавливают тончайшие кристаллические пленки толщиной не более 200-300 нм, и измеряют спектр поглощения таких пленок при низких, вплоть до гелиевых температурах.

Параметры экситонной полосы такие как спектральное положение, ширина, интенсивность и т.д. сильно зависят от температуры и примесей, наличия внешних электрических и магнитных полей, механических напряжений в кристалле. Исследуя поведение экситонов в различных условиях, можно извлечь массу важных сведений о свойствах кристаллической структуры, особенно о его энергетическом состоянии. Поэтому экситонные спектры всегда находятся в центре внимания исследователей твердых тел и существенно помогают им в изучении свойств твердых состояний.

Постановка эксперимента

Экситонные края поглощения галойдов серебра и меди [8-11], щелочных металлов [6, 12] исследованы давно.

Между тем, экситонные поглощения в двуслойных кристаллических пленках типа А – В – подложка, где А или В означает слой одного из галойдов: AgI, CuI, CuCl, KI, KCl не исследованы до сих пор, и поэтому мы решили в какой-то мере восполнить этот пробел.

Следует, видимо, сказать несколько слов о том, почему мы выбрали для исследований именно эти вещества.

Интерес представляет прежде всего иодид серебра, как один из представителей галойдов серебра AgHal ($\text{Hal}=\text{Cl}, \text{I}, \text{Br}, \text{F}$). К этому семейству существует стабильный интерес исследователей, связанный с уникальностью их физических свойств и с практическим применением этих соединений. Для них характерна высокая ионная проводимость доходящая до $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, высокая фоточувствительность в видимой и УФ области спектра, хорошие электромеханические параметры. В технике, и в быту AgBr широко используется как лучший фоточувствительный материал. Недавно обнаружен эффективный спонтанный рост так называемых паркетных решеток в тонких пленках AgCl [13], а AgI интересен прежде всего как суперионный проводник с низкой температурой перехода в суперионную фазу $T_c=146^\circ\text{C}$ [14, 15].

Нашими исходными веществами служили чистые (чда) порошки CuCl , KI , KCl , а AgI и CuI мы получили из чистых компонентов по обменной реакции $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{AgI} \downarrow + \text{KNO}_3$, и по реакции восстановления $2\text{CuSO}_4 + 2\text{KI} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuI} \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ [16].

Чистота получаемых веществ контролировалась фотометрическим и атомно-абсорбционным методами [17].

В отличие от [11, 18], исходные порошки А и В испарялись поочередно в вакууме ($\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ мм.рт.ст}$) из отдельных вольфрамовых испарителей. Подложками служили кварцевые и стеклянные пластины. В вакуумную камеру мы вмонтировали механическое устройство, управляемое снаружи камеры без нарушения вакуума. Оно позволяло нам напылять на одной части поверхности подложки исследуемую двуслойную пленку, на другой – контрольную однослойную. Устройство представляет собой вращаемую металлическую

диафрагму с двумя прямоугольными отверстиями. В начальном положении диафрагма закрывает нижнюю поверхность подложки за исключением части напротив отверстия. Сначала осаждался слой В на открытой, через отверстие диафрагмы, части подложки и после восстановления вакуума от остаточных паров вещества В, испарялось вещество А из другого испарителя. Перед тем как испарять А, диафрагма полностью удалялась извне с помощью соответствующего рычага от путей молекулярных пучков из испарителя.

Общий вид устройства и разрез получаемых пленок показаны на рис. 4.

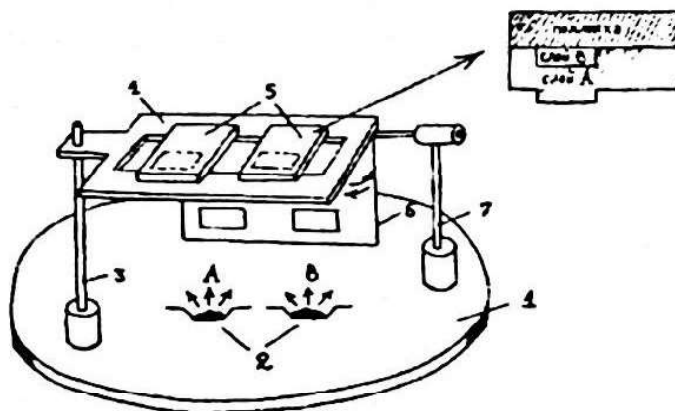


Рис. 4. Схематический вид устройства для получения двуслойной пленки: 1-платформа вакуумной камеры, 2-вольфрамовые испарители в виде лодочек, 3, 7-стойки, 4-рамообразная подставка для подложек, 5-подложки, 6-вращаемая вокруг оси диафрагма. На верхнем правом углу показан схематический разрез получаемых пленок.

Скорость осаждения выби-ралась примерно 100 Е/ с, а температура подложки равна комнатной, т.е. подложка не подогревалась во время осаждения и формирования пленки. Не проводился также последующий вакуумный, температурный отжиг получаемых пленок.

При испаряемой навеске 20-50 мг толщина однослойной части пленки составляет 50-100 нм, а двуслойной части от 100 до 200 нм. Толщина контролировалась по спектральному положению интерференционных максимумов и минимумов в области прозрачности пленки.

Спектры оптической плотности однослойной и двуслойной частей пленки (соответственно $D_A(E)$ и $D_{A+B}(E)$) одновременно измерялись при комнатной температуре на спектрофотометре СФ-16 в спектральном интервале 1.4-6.2 эВ со спектральным разрешением не хуже 0.5-5 мэВ.

Результаты измерений и их обсуждение

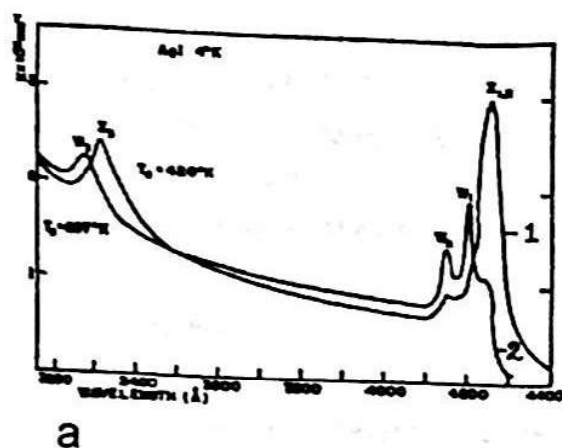
Рассмотрим сначала экситонные края поглощения в пленках AgI-CuI-П (подложка) и CuI-AgI-П.

При вакуумном осаждении на неподогретой поверхности стекла или плавленного кварца, иодистое серебро формируется предпочтительно в гексагональную решетку типа вюрцита (β -фаза или β -AgI), с небольшой примесью кубической γ – фазы типа цинковой обманки [9, 10].

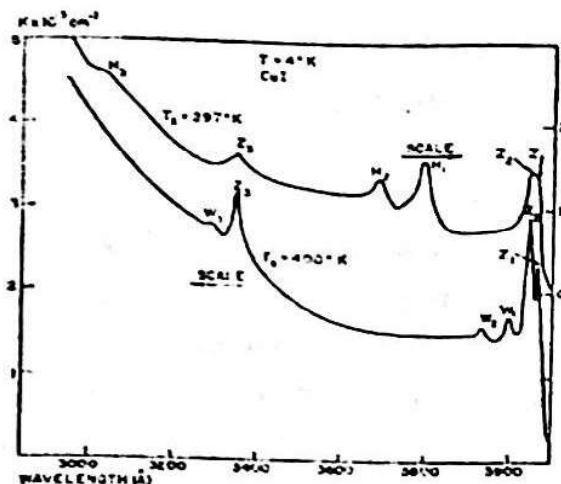
При комнатной температуре фаза γ - AgI нестабильна и медленно превращается в фазу β -AgI.

Для иодида меди ситуация обратная, т.е. CuI в данных условиях формируется в кубическую γ – фазу с небольшой примесью гексагональной β – фазы [10].

Для сравнения на рис. 5 приведены краевые экситонные спектры поглощения AgI и CuI в фазах γ и β , измеренные при температуре 4 К [10], а на рис. 6 показаны спектры поглощения наших двуслойных пленок, измеренные при комнатной температуре.



а



б

Рис. 5. Спектральные зависимости коэффициента поглощения двух тонких пленок AgI (а) полученные при температуре подложки $T_s=297$ (2) и 420 К (1), и двух тонких пленок CuI (б) полученные при $T_s=297$ и 400 К [10]. Здесь Z – пики относятся к экситонам γ -фазы, а W- и H-пики относятся к экситонам β -фазы. Из сравнения интенсивностей $Z_{1,2}$ и $W_{1,2}$ пиков можно заключить, что на подогретой до температуры 420 К подложке формируется γ -AgI с малой примесью β -AgI.

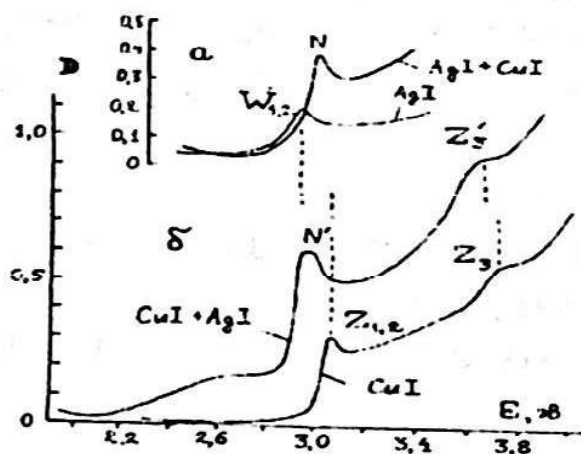


Рис. 6. Края поглощения пленок AgI-CuI-P (а) и CuI-AgI-P (б). Спектральные положения отмеченных пиков в эВ: 2.94 ($W_{1,2}$); 3.00 (N); 2.96 (N'); 3.06 ($Z_{1,2}$); 3.71 (Z_3); 3.65 (Z_3').

Хорошо выраженные краевые экситонные полосы $Z_{1,2}$ и $W_{1,2}$ в спектрах контрольных покрывающих слоев AgI и CuI на рис. 6 показывают хорошее структурное совершенство наших пленок. Кроме того, учитывая разницу в температурах измерений, можно констатировать совпадение положений экситонных пиков $Z_{1,2}$, Z_3 и $W_{1,2}$ на рис. 6 с аналогичными на рис. 5 и с полученными в [19].

В спектрах двуслойных пленок AgI+CuI(CuI+AgI) наблюдается единая полоса $N(N')$, занимающая промежуточное положение между пиками $Z_{1,2}$ и $W_{1,2}$. Она, видимо, принадлежит экситону смешанного типа, т.е. мы полагаем в данном случае образование твердого раствора $AgI_{1-x}Cu_xI$ вместо двуслойности. Этого вполне можно ожидать, поскольку в обычных условиях твердый раствор $AgI_{1-x}Cu_xI$ стабилен для всех x [10, 19]. В [19] показано появление новой структуры в экситонном спектре $AgI_{1-x}Cu_xI$, зависящей от концентрации x и смещающейся с ростом x почти линейно от структуры AgI к структуре CuI.

Перейдем теперь к рассмотрению спектров пленок AgI-CuCl-П и CuCl-AgI-П. В спектрах этих двуслойных пленок полосы краевых экситонов AgI и CuCl проявляются равноправно и независимо друг от друга, т.е. спектр двуслойной части пленок аддитивен по отношению к спектрам однослойных пленок AgI и CuCl. Обнаруженная аддитивность не зависит от порядка расположения слоев AgI и CuCl, и поэтому ограничимся демонстрацией спектров пленки CuCl-AgI-П (рис. 7).

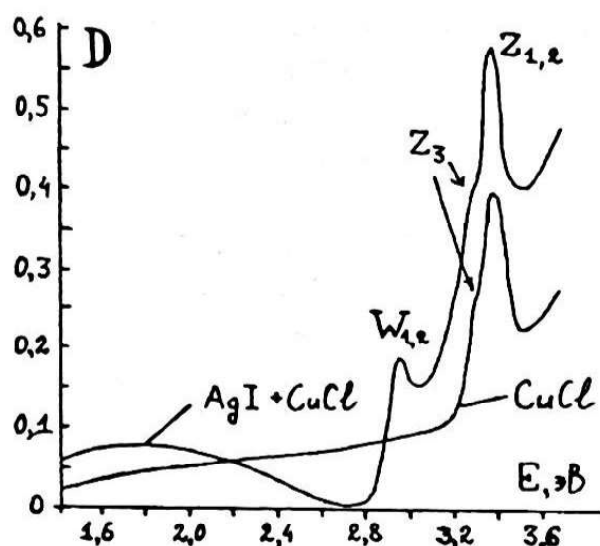


Рис. 7. Экситонные края поглощения пленок CuCl и AgI+CuCl. Экситонный пик $W_{1,2}$ при 2.95 эВ принадлежит слою AgI, гребень Z_3 при 3.27 эВ и пик $Z_{1,2}$ при 3.35 эВ относятся к слою CuCl.

При температуре 80 K экситонный $Z_{1,2}$ пик принадлежащий γ -CuCl находится при 3.31 эВ, а Z_3 - при 3.24 эВ [10]. Поэтому учитывая разницу в температурах измерений, гребень при 3.27 эВ на рис. 7 мы относим к Z_3 -экситону.

Аддитивность спектров AgI и CuCl можно объяснить несовместимостью решеток AgI и CuCl. Хотя решетки γ -AgI и γ -CuCl обладают одинаковой структурой цинковой обманки, их постоянные существенно отличаются (6.477 Е у γ -AgI и 5.406Е у γ -CuCl [9]) благодаря заметным различиям соответствующих ионных радиусов:

$$\Delta r^+ = r_{Ag^+} - r_{Cu^+} = 2.16 - 1.81 = 0.35 \text{ \AA}; \quad \Delta r^- = r_{I^-} - r_{Cl^-} = 1.52 - 1.35 = 0.17 \text{ \AA}$$

Аддитивностью обладает также спектр двуслойной пленки AgI-KCl-П (рис. 8) по отношению к спектрам пленок AgI и KCl. Хлорид калия имеет кристаллическую структуру типа каменной соли с чисто ионной связью. В то время связь в γ - и β -AgI не вполне ионная (ионность связи в AgI по Филиппсу $f_i = 0.77$) и энергия образования кристалла в пересчете на одну молекулу AgI составляет 1.18 эВ, эта же энергия для кристалла KCl значительно больше и равна 7.20 эВ [24]. Видимо, последний фактор является главным препятствием к взаимной растворимости этих двух соединений в кристаллическом состоянии.

Как видно на рис. 8, спектр поглощения двуслойной части пленки почти точно повторяет спектр однослойной пленки AgI. Причина такого поведения проста: кристаллический KCl прозрачен до вакуумной УФ-области и его краевой экситонный пик находится при 7.8 эВ [6].

Близость межплоскостных расстояний в кристаллах KCl и β -AgI обеспечивает лучшие условия эпитаксиального роста последнего на поверхности пленки KCl, и как следствие, наблюдается сужение и рост $W_{1,2}$ полосы. Это заметно со сравнения $W_{1,2}$ полосы на рис. 6 (а) и 7 с аналогичной на рис. 8.

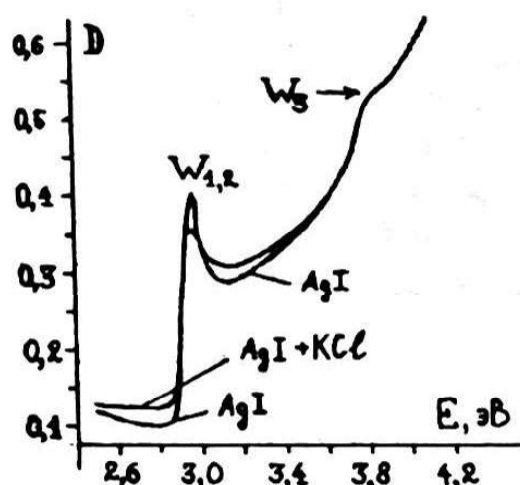


Рис. 8. Края поглощения AgI+KCl и AgI пленок. Пик $W_{1,2}$ и гребень W_3 расположены соответственно при 2.96 и 3.78 эВ.

Аддитивность проявилась бы нагляднее в спектре пленки KCl-AgI-П. Но из-за гигроскопичности кристаллов KCl и KI нам не удалось получить качественную двуслойную пленку AgI покрытую слоем KCl или KI. Напуск воздуха в вакуумную камеру сопровождался превращением таких пленок в рассеивающие за счет рекристаллизации KCl (KI) с участием атмосферной влаги. Перед тем как рассматривать спектры пленок AgI-KI-П, полезно привести некоторые факты из фазовой диаграммы системы $(AgI)_{1-x}(KI)_x$ [20]. При молярной концентрации смеси $x=0.20$ и $x=0.67$ в этой системе синтезируются комплексные соединения Ag_4KI_5 и AgK_2I_3 . Склонность к комплексообразованию в системе $(AgI)_{1-x}(KI)_x$ объясняется существенным различием строения оболочек валентных электронов ионов Ag^+ и K^+ и их эффективных радиусов, способствующих к образованию цепи из тетраэдров AgI_4 в решетке KI [21].

Соединение Ag_4KI_5 стабильно в интервале температур от 38°C до 253°C , а AgK_2I_3 стабилен до 130°C .

Экситонные спектры этих соединений изучались в [18, 22, 23].

Спектр поглощения двуслойной пленки AgI-KI-П показан на рис. 9.

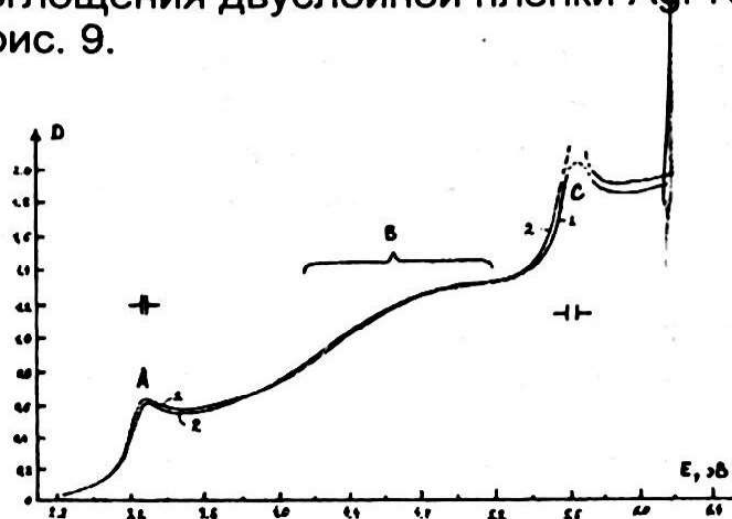


Рис 9. Спектр экситонного края поглощения AgI+KI двуслойной пленки.

1-измерение сразу после изготовления пленки,
2-измерение спустя 48 часов.

Явное отсутствие экситонного края поглощения AgI на рис. 9 указывает на образование комплексных иодидов. Сравнительно узкий пик А при 3.28 эВ соответствует краевому экситону Ag_4KI_5 [18, 22], широкую слабую полосу В с центром около 4.7 эВ мы относим краю поглощения AgK_2I_3 [18, 23], и полосу С при 5.6 эВ краю фундаментального поглощения KI [12]. Как видно, спектр на рис. 9 не соответствует двуслойности AgI-KI, а соответствует образованию дополнительных подслоев AgK_2I_3 и Ag_4KI_5 . Эти подслои видимо, располагаются в порядке Ag_4KI_5 - AgK_2I_3 - KI - П, который допускает следующее простое объяснение: первые "горячие" молекулы AgI долетают до поверхности пленки KI и вступают в реакцию $3\text{AgI} + 6\text{KI} \rightarrow 3\text{AgK}_2\text{I}_3$ в благоприятной среде, насыщенной атомами К. Поэтому последующие

молекулы приходят на слой AgK_2I_3 и вступают в реакцию $7\text{AgI} + \text{AgK}_2\text{I}_3 \rightarrow 2\text{Ag}_4\text{KI}_5$ из-за избытка теперь уже атомов Ag. Косвенным подтверждением такого механизма может служить самопроизвольное заметное уменьшение A и рост C полос на рис. 9 с течением времени, происходящие, по всей видимости, разложением метастабильного при комнатных условиях Ag_4KI_5 на AgK_2I_3 и AgI.

Резюме

Используя метод вакуумного испарения, получены тонкие двуслойные кристаллические пленки $\text{AgI} + \text{MHal}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{K}$; $\text{Hal} = \text{I}, \text{Cl}$).

Измерены краевые экситонные спектры поглощения этих пленок при комнатной температуре.

Дано качественное объяснение результатам измерений. В частности, показаны появление комплексных иодидов Ag_4KI_5 и AgK_2I_3 при осаждении пленки AgI на поверхность пленки KI и образование твердого раствора $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}$ в двуслойной пленке $\text{AgI} + \text{CuI}$.

Литература

1. Давыдов А.С. Теория твердого тела, изд. "Наука", М., 1976.
2. Нокс Р. Теория экситонов, изд. "Мир", М., 1966.
3. Агранович В.М. Теория экситонов, изд. "Наука", М., 1968.
4. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников, изд. "Наука", М., 1978.
5. Фэн Г. Фотон-электронное взаимодействие в кристаллах, изд. "Мир", М., 1969.
6. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела, изд. "Наука" М., 1978.
7. Гросс Е.Ф. ДАН СССР, 84, 471 (1952).
8. Физика и химия соединений $\text{A}_{\text{II}}\text{B}_{\text{VI}}$ (Под ред. М.Авена и Дж.Пренера), изд. "Мир", М., 1970.
9. Goldmann A. Phys.Stat.Sol.(b), 1977, v.81, №1, p.9-47.
10. Manuel Cardona. Phys. Rev, 1963, v.129, №1, p. 69-79.

11. Галбадрах Р., Милославский В.К, Юнакова О.Н, Кармазин В.В. Укр.физ.журн., 1992, т.37, №49, стр. 611-615.
12. Филипс Дж. Оптические спектры твердых тел, изд. "Мир", М., 1969, стр. 128-132.
13. Лымарь В.И., Милославский В.К, Агеев Л.А. Опт. и спектр, 1992, т.72, в3, стр. 231-236.
14. Физика суперионных проводников. Под.ред.Саламона М.Б., Рига, изд. "Зинатне", 1982.
15. Shahi K., J.B.Wagner Jr. Jour.Phys.Chem.Solids Vol.43, №8, p. 713-722, 1982.
16. Корякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества, изд "Химия" М., 1974.
17. Оюутны эрдэм шинжилгээний бүтээлийн эмхтгэл, №1/14/, МУИС, Химийн факультет, УБ, 2001 он, хуу. 9-14.
18. Галбадрах Р., Милославский В.К., Укр. физ.журн., 1994, т.39 №2, стр. 167-170.
19. Юнакова О.Н., Милославский В.К., Нойманн Х. Физ.тверд.тела, 1987, т. 29, в.1, стр. 44-49.
20. Bradley J.N., Greene P.D. Trans.of Farad. Soc., 1966, v.62, №524, p. 2069-2075.
21. Ермошкин А.Н., Иванова Н.И., Недзвецкая И.В., Эварестов Р. / Опт. и спектр., 1975, т.38, вып. 6, стр. 1148-1151.
22. Hariharan K., Journ.Phys. D: Appl. Phys., 1979, v.12, p.1909-1916.
23. Edamatsu K., Ikezawa M., Sato K., Kono S., Sagawa T., Journ.Phys.Soc.Jap., 1983, V.52, №5, p. 1521-1524.
24. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел, т.1, 2, изд. "Мир", М., 1983.