

PACS numbers: 61.05.cp, 73.61.Jc, 78.20.-e, 78.30.-j, 81.05.Gc, 81.05.Kf

Вплив термічної передісторії на процеси неізотермічної кристалізації склоподібного та аморфного селену

С. М. Гасинець, О. В. Горіна, О. В. Козусенок*, М. Ю. Риган,
В. М. Рубіш, К. О. Попович*, Г. М. Шпирко, Д. А. Бишук**

*Ужгородський науково-технологічний центр МОНІ ІПРІ НАН України,
вул. Замкові сходи, 4,
88000 Ужгород, Україна*

**Ужгородський національний університет,
вул. Волошина, 54,
88000 Ужгород, Україна*

***Національний авіаційний університет,
просп. Космонавта Комарова, 1,
03680 Київ, Україна*

Встановлено вплив температури гомогенізації та швидкості охолодження розтопу на процеси неізотермічної кристалізації склоподібного Se і природу фаз, які утворюються в його матриці. Визначено характеристичні температури теплових ефектів, розраховано енергії активації кристалізації E_c . Показано, що величина енергії активації кристалізації визначається ступенем полімеризації молекул Se_n , концентраціями молекул Se_8 , пар із змінною валентністю та ланцюжкових молекул, які знаходяться в трансположеннях. Кристалізація аморфних плівок селену супроводжується різким зменшенням пропускання. Встановлено, що розміри кристалічних включень і величина оптичного пропускання визначаються термочасовими режимами відпалу.

The effect of homogenization temperature and the melt cooling rate on the processes of non-isothermal crystallization of glassy Se and on the nature of phases formed in its matrix is revealed. The characteristic temperatures of thermal effects and activation energy of crystallization E_c are determined. As shown, the E_c value is determined by the polymerization index of Se_n molecules, the concentrations of Se_8 molecules, pairs with the variable valence, and chain molecules in the transconfiguration positions. Crystallization of selenium amorphous films is accompanied by a sharp decrease of their transmission. As revealed, the size of crystalline inclusions and the value of optical transmission are determined by the temperature and time annealing modes.

Установлено влияние температуры гомогенизации и скорости охлаждения расплава на процессы неізотермической кристаллизации стеклообразного Se и природу фаз, образующихся при этом в его матрице. Определены характеристические температуры тепловых эффектов, рассчитаны энергии активации кристаллизации E_c . Показано, что величина E_c определяется степенью полимеризации молекул Se_n , концентрациями молекул Se_8 , пар с переменной валентностью и цепочечных молекул, находящихся в трансположениях. Кристаллизация аморфных пленок селена сопровождается резким уменьшением пропускания. Установлено, что размеры кристаллических включений и величина оптического пропускания определяются термовременными режимами отжига.

Ключові слова: стекла, аморфні плівки, неізотермічна кристалізація, структура, енергія активації, оптичне пропускання.

(Отримано 10 листопада 2009 р.; після доробки — 31 серпня 2010 р.)

1. ВСТУП

Селен, завдяки своїм унікальним фізичним і хімічним властивостям, є одним із найбільш вживаних хімічних елементів. Він є вихідним матеріалом при виробництві випрямних елементів, варисторів, стабісторів, фотоелементів. Крім того, Se входить до складу великої кількості бінарних, потрійних та багатокомпонентних стеккол, які використовуються у фотоелектричних перетворювачах енергії, мікро- і оптоелектроніці, в якості елементів різних систем запису інформації. Однак, незважаючи на значну кількість досліджень некристалічного селену та широке його використання, багато теоретичних і прикладних питань залишаються нез'ясованими. До таких питань відноситься проблема відтворюваності фізичних властивостей, відсутні ефективні методи управління ними. Недостатня увага приділена впливу чистоти та режимів одержання (температура і час гомогенізації розтопу, швидкість охолодження) на структуру і фізичні параметри стеккол і аморфних плівок селену.

Селен існує в декількох алотропних кристалічних і некристалічних формах [1–4]. Термодинамічно стійкою формою є тригональний Se, утворений спіралюватими ланцюжковими молекулами Se_n , всередині яких атоми знаходяться на віддалі 0,232 нм. Кут зв'язку дорівнює 105° . Ланцюжки розміщені один відносно іншого так, що мінімальна віддаль між атомами Se сусідніх ланцюжків дорівнює 0,346 нм. Моноклінний Se існує у вигляді α - і β -форм. Обидві структури складаються з гофрованих восьмичленних кілець, причому довжина ковалентних зв'язків і значення кутів такі ж, як і в тригональному Se, але знак двогранного кута змінюється. Віддаль між молекулами більша, ніж у випадку тригонального селену. Для збереження симетрії ґратниці в кристалічних модифікаціях двогранні

кути повинні мати строго визначені значення. Для тригональної і моноклінної модифікацій абсолютні значення двограних кутів близькі (102° і 101° , відповідно). Відмінність полягає в тому, що в кільцевих молекулах моноклінної модифікації знак двогранного кута при переході до кожного наступного атому змінюється. У результаті цього атоми розміщуються в ціс-положеннях і замикаються в кільце [3]. В ланцюжкових молекулах тригональної модифікації знак двогранного кута постійний вздовж всієї молекули. При цьому атоми знаходяться в транс-положеннях і утворюють нескінченний спіральований ланцюжок.

Відомі також α - і β -кубічні, ромбоєдрична та орторомбічна кристалічні модифікації селену [4]. Однак при термообробленні всі форми Se переходять у тригональну модифікацію.

Існує і декілька алотропних модифікацій некристалічного селену — червона і чорна аморфні та склоподібна [1–3]. Червоний Se нестабільний вже при $T = 293$ К. Він складається з кільцевих молекул Se_6 і при $300\text{--}310$ К переходить у чорну модифікацію. Перехід супроводжується незворотнім ендотермічним ефектом, який пов'язують із розщепленням кільцевих молекул.

Найбільш розповсюдженою і практично значимою некристалічною формою Se є склоподібний селен (*c*-Se). Аналізуючи молекулярні форми кристалічних модифікацій Se можна припустити наявність таких же молекул (кільця Se_8 і Se_6 , спіральоваті полімерні ланцюжки Se_n) і в склоподібному та аморфному матеріалі. Однак, співвідношення, розміри, форма і взаємне пакування структурних одиниць у матриці скла або плівки, а, відповідно, і властивості склоподібного та аморфного селену в значній мірі визначаються умовами одержання (температура гомогенізації і швидкість охолодження розтопу, дія зовнішніх чинників, швидкість і умови напорошення на підкладки, природа і стан підкладки та інші) [5].

Існує декілька моделей структури склоподібного селену [1–3, 6, 7]. Найбільш прийнятним є модель «розупорядкованого ланцюга», згідно якого матриця склоподібного Se характеризується нерегулярною послідовністю ціс- і транс-конфігурацій. Іншими словами, одна молекула може містити як елементи кілець (Se_8), так і елементи спіральоватих ланцюжків (Se_n). Суттєвим фактором, який впливає на структуру склоподібного селену, є квазімолекулярні дефекти і пари із змінною валентністю [8, 9], концентрація яких у Se порівняна з концентрацією молекул і може досягати величини $10^{24}\text{--}10^{26}$ м⁻³. Тому утворення міжмолекулярних зв'язок Se^+_3 суттєво впливає на структуру матеріалу. Утворення квазімолекулярних дефектів також призводить до формування міжмолекулярних зв'язків і до підвищення координації атомів Se. Крім того, у розтопі Se містяться молекули Se_8 , концентрація яких залежить від температури гомогенізації (T_g) розтопу і може бути значною [1]. При охолодженні

можливий розрив цих структурних одиниць з утворенням конфігурацій, які відповідають фрагментам ланцюжків різної протяжності.

У працях [10, 11] відмічався вплив температури гомогенізації розтопу на швидкість утворення кристалічних зародків у *c*-Se. При зміні T_g змінюються положення і форма піка кристалізації на кривих диференціально-термічної аналізи, електропровідність, мікротвердість і кристалізаційна здатність склоподібного селену [9–14]. Властивості *c*-Se залежать також від швидкості зміни температури при гартуванні. В [15] показано, що зміна швидкості охолодження розтопу призводить до зміни ширини псевдозабороненої зони E_g , коефіцієнтів $\partial E_g / \partial T$ та $\partial E_g / \partial p$. Не дивлячись на деякі кількісні розбіжності, всі перераховані роботи свідчать про значний вплив температури розтопу перед гартуванням на властивості склоподібного селену.

Мета роботи — дослідження впливу термічної передісторії на процеси неізотермічної кристалізації склоподібного та аморфного селену.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Склоподібний селен одержували із селену марки ОСЧ 17-3 у вакуумованих кварцових ампулах від температур гомогенізації з інтервалу 508–1225 К. Всі розтопи гомогенізували протягом 2 год. Маса наважок складала 5 г. Охолодження розтопів виконували на повітрі та у воду при $T = 273$ К.

Неізотермічну кристалізацію *c*-Se досліджували методом кількісного диференціально-термічної аналізи (КДТА) [16] в інтервалі температур 293–550 К. Точність мірювання температури — $\pm 0,5$ К. Криві КДТА знімалися при швидкостях нагрівання 0,017, 0,05, 0,10 та 0,15 К/с. З кривих КДТА визначалися характеристичні температури теплових ефектів T_g , T_c , T_m (температури склування (розм'якшення), кристалізації і топлення, відповідно).

Рентгеноструктурні дослідження склоподібних, закристалізованих і полікристалічних матеріалів виконували на установі ДРОН-3 з використанням CuK_α випромінювання ($\lambda = 0,15418$ нм). Густина стекол ρ визначалась методом гідростатичного зважування в толуолі. Похибка вимірювань ρ складала 0,5%.

Аморфні плівки селену (*a*-Se) одержували методом вакуумного випаровування склоподібного селену із квазізамкнених ефузійних комірок на непідігріті скляні підкладки. Товщина плівок складала 1–2 мкм.

Для спектральних та температурних досліджень оптичного пропускання плівок використовувалась експериментальна устава, зібрана на базі спектрофотометра СФ-46. З метою забезпечення мож-

ливості високотемпературних досліджень оптичний сигнал виводився та вводився в монохроматор за допомогою оптичних кварцових волокон діаметром 8 мм. Вихідна щільність монохроматора була рівною 6,5 нм. При температурних дослідженнях зразок розміщувався у малоінерційний термостат, який забезпечував лінійне нагрівання та стабілізацію температури з точністю $\pm 0,5$ К. Реєстрація температурних змін оптичного пропускання здійснювалась на двокоординатний потенціометер ПДП-021, який може забезпечувати реєстрацію сигналів у режимі двох змінних та часову розгортку.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як показали дослідження, вплив термічної передісторії на величину T_g склоподібного селену не такий значний, як цього можна було очікувати, виходячи з широкого інтервалу температур T_c та швидкостей охолодження розтопів. Так, наприклад, величина T_g *c*-Se, одержаного охолодженням на повітрі від $T_c = 508\text{--}960$ К, знаходиться в межах 309–319 К. Інтервал зміни T_g *c*-Se, одержаного гартуванням розтопу у холодну воду, залежно від температури гомогенізації, дещо вищий. У невеликих межах змінюється і густина цих матеріалів $((4.26\text{--}4.31) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3)$. Подібні результати були зафіксовані в [10] при дослідженні склоподібного Se, одержаного гартуванням у воду розтопів від температур гомогенізації 573, 873 і 1173 К ($T_g = 313\text{--}318$ К, $\rho = (4,28\text{--}4,29) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$).

Значно більший вплив термічна передісторія має на процеси кристалізації склоподібного селену. На рисунку 1 наведені криві ДТА, зняті при швидкості нагрівання $q = 0,05$ К/с, *c*-Se, одержаного гартуванням розтопу на повітрі від температур гомогенізації з інтервалу 528–960 К. Видно, що залежність температури максимуму ефекту кристалізації T_c від величини T_c носить складний характер. Подібний вигляд має і залежність температури початку кристалізації T_{c0} від температури гомогенізації [17–19]. Це обумовлено різним співвідношенням концентрації кільцевих та ланцюжкових структурних одиниць у матриці склоподібного селену, одержаного від різних температур гомогенізації. Підтвердженням даного припущення може служити двостадійний процес кристалізації *c*-Se, одержаного від температур T_c з інтервалу 588–714 К. При цьому максимум першого ефекту кристалізації локалізований у досить вузькому інтервалі температур (385–389 К). З підвищенням температури гомогенізації розтопу різниця температур максимумів першого і другого ефектів кристалізації ΔT_c зростає (рис. 1).

При дослідженні термограм склоподібного селену, одержаного від температур гомогенізації з інтервалу 508–960 К гартуванням у холодну воду виявлено, що температура розм'якшення стекол змінюється в межах 317–326 К, а двостадійний процес кристалізації проявля-

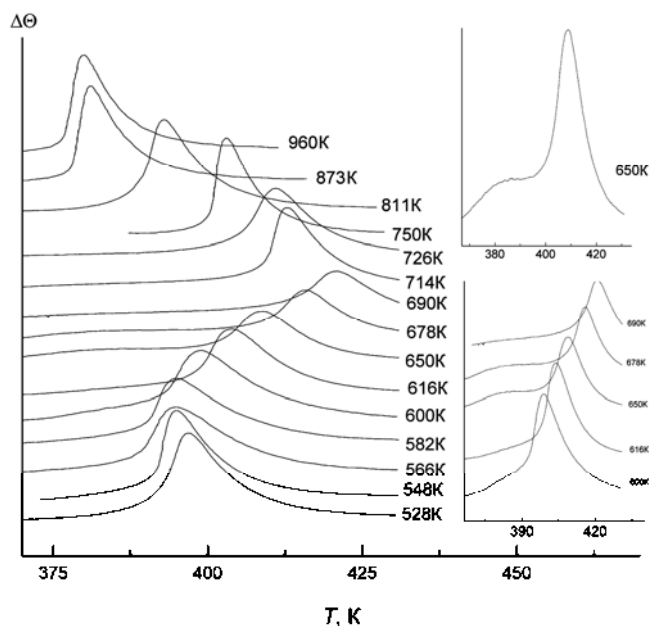


Рис. 1. Криві ДТА ($q = 0,05$ К/с) *c*-Se, одержаного охолодженням розтопу на повітрі від різних температур гомогенізації.

ється для взірців, одержаних від T_g з інтервалу 650–678 К. Як і для *c*-Se, одержаного гартуванням на повітрі, з ростом T_g величина ΔT_c зростає. Наприклад, для *c*-Se, одержаного гартуванням розтопу у холодну воду від температури гомогенізації 678 К, $\Delta T_c = 13$ К. Крім цього, двостадійні процеси кристалізації чітко проявляються на кривих ДТА взірців *c*-Se, одержаних гартуванням у воду розтопів від температур гомогенізації з інтервалу 1063–1225 К. При цьому не спостерігається чіткої тенденції зміни ΔT_c від T_g , хоча значення ΔT_c змінюється в межах 9–28 К. На рисунку 2 наведені термограми склоподібного селену, одержаного від температур гомогенізації 1071, 1099 і 1176 К. Видно, що залежно від умов одержання *c*-Se реалізуються різні варіанти термограм, які відрізняються інтенсивностями та площами 1-го і 2-го ефектів кристалізації. Однак, у більшості випадків спостерігається переважання низько- або високотемпературного ефекту (рис. 2, *a*, *б*). Необхідно відмітити, що при двостадійному процесі кристалізації *c*-Se складний характер мають і термограми ефектів топлення (рис. 2, вставки). Одержані результати можуть свідчити про формування двох кристалічних модифікацій Se при неізотермічному нагріванні склоподібних взірців.

Два ефекти кристалізації були зафіксовані [11] на термограмах селену, одержаного в різних умовах. Наявність подвійного піка пояснювалась присутністю різних структурних форм у склоподібному

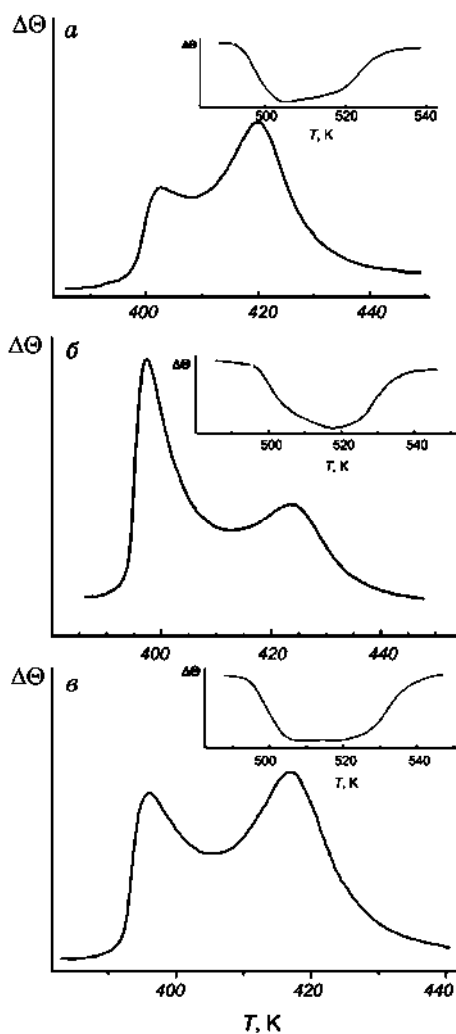


Рис. 2. Термограми ефектів кристалізації та топлення (вставка) *c*-Se, одержаного гартуванням гомогенізованого при 1071 К (а), 1099 К (б) та 1176 К (в) розтопу у воду.

селені. В той же час, в [10] при дослідженні склоподібного селену, одержаного гартуванням розтопу у воду від температури 1173 К, роздвоєння піка кристалізації не виявлено.

Ми вважаємо, що в зразках *c*-Se, на кривих ДТА яких проявляються два ефекти кристалізації, концентрація кілець селену значна і при нижчих температурах проходить зародження і ріст кристалів як тригональної, так і α -моноклінної модифікації. Підтвердженням даного припущення можуть служити результати рентгеноструктурних дос-

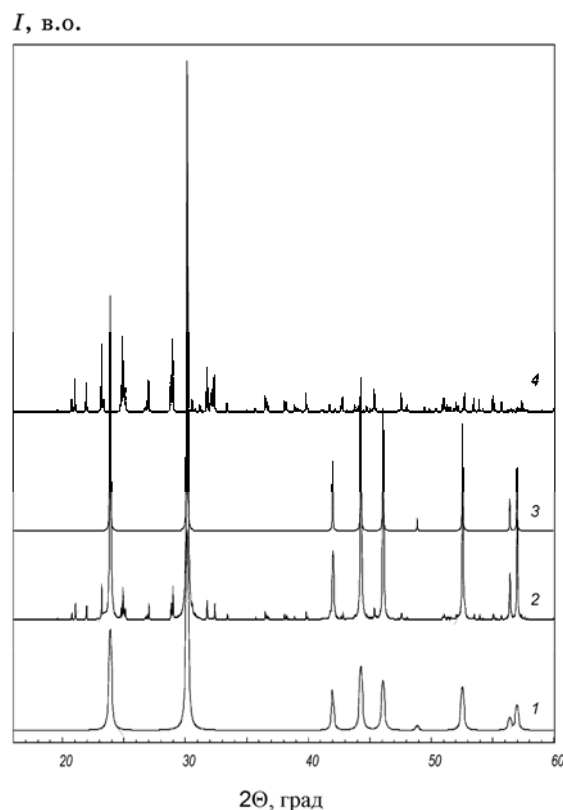


Рис. 3. Дифрактограми закристалізованого при $T = 425$ К (1) і $T = 387$ К (2) склоподібного Se та тригонального (3) [20] і α -моноклінного (4) [21] селену.

ліджень закристалізованих зразків склоподібного селену. На рисунку 3 наведені дифрактограми закристалізованого при $T = 387$ К (крива 2) та 425 К (крива 1) протягом декількох секунд *c*-Se, одержаного гартуванням у воду розтопу від температури гомогенізації 1176 К. Величина $T = 387$ К відповідає температурі початку першого ефекту кристалізації, а $T = 425$ К — температурі кінця другого ефекту. На цьому ж рисунку наведені дифрактограми тригонального (крива 3) та α -моноклінного Se (крива 4). Видно, що на дифрактограмі закристалізованого при 387 К склоподібного селену чітко проявляються рефлекси, характерні як для α -моноклінного, так і для тригонального селену. При цьому доля кристалічної фази α -моноклінного Se в закристалізованому зразку складає $20\text{--}25\%$.

При подальшому підвищенні температури α -моноклінна модифікація Se переходить у тригональну. Температура цього переходу, згідно [1], становить 417 К. На дифрактограмі закристалізованого при $T = 425$ К *c*-Se проявляються лише рефлекси тригонального селену.

На дифрактограмах закристиалізованих стекол, для яких характерним є наявність одного піка кристалізації на кривих ДТА, проявляються тільки рефлекси, характерні для тригонального селену.

Для взірців *c*-Se, на термограмах яких проявлявся тільки один пік кристалізації, на основі залежностей температури кристалізації від швидкості нагрівання методами Кіссінджера (I) [22], Огіса–Беннета (II) [23] та Матусіти–Сакки (III) [24] розраховані усереднені енергії активації кристалізації E_c (I), E_c (II), і E_c (III). Для кожної швидкості нагрівання q знімалось 8–14 кривих ДТА. Так, наприклад, для *c*-Se, одержаного гартуванням розтопу від $T_c = 514$ К у холодну воду, значення E_c (I), E_c (II), і E_c (III) рівні 74,8, 78,1 і 81,7 кДж/моль, відповідно. Для *c*-Se, одержаного гартуванням розтопу у холодну воду від $T_c = 814$ К, значення цих величин відповідно рівні 49,0, 52,5 і 55,6 кДж/моль.

Зменшення енергій активації кристалізації при збільшенні температури гомогенізації розтопу може бути викликано зменшенням ступеня полімеризації ланцюжкових молекул селену і, як наслідок, збільшенням їх рухливості. Швидкості же утворення кристалічних зародків та їх ріст обернено пропорційні в'язкості матеріалу [25]. Крім того, в зразках *c*-Se, одержаних при вказаних умовах, меншою є і кількість кільцевих молекул Se_8 . Додатковим фактором, який може суттєвим чином вплинути на енергію активації кристалізації може бути співвідношення між кількістю атомів, що знаходяться в ціс- і трансположеннях у розупорядкованих ланцюжкових молекулах селену. Молекулі, в яких атоми переважно розміщені в трансположеннях, будуть легше вбудовуватися в кристалічну ґратницю тригонального селену, симетрія якого допускає тільки трансположення атомів. Збільшення кількості атомів Se, які знаходяться в трансположеннях, з ростом температури гомогенізації розтопу досить ймовірно, оскільки атоми в таких положеннях мають дещо більшу енергію [12]. Зростає при збільшенні T_c і кількість пар із змінною валентністю [3]. Підтвердженням даного припущення є результати рентгеноструктурних досліджень. На дифрактограмах закристиалізованих зразків *c*-Se, термограми яких містять один пік кристалізації, проявляються тільки рефлекси, притаманні тригональному селену.

Дослідження спектрів пропускання аморфних плівок Se в області довжин хвиль 450–1050 нм виконувались при кімнатній температурі. Встановлено, що край фундаментального вбирання плівок знаходиться в діапазоні 520–660 нм. В області прозорості величина пропускання перевищує 70%. Такі параметри в значній мірі узгоджуються з вимогами до волоконно-оптичних систем.

Температурні дослідження пропускання плівок виконувались з постійними швидкостями нагрівання та охолодження на довжині хвилі 700 нм.

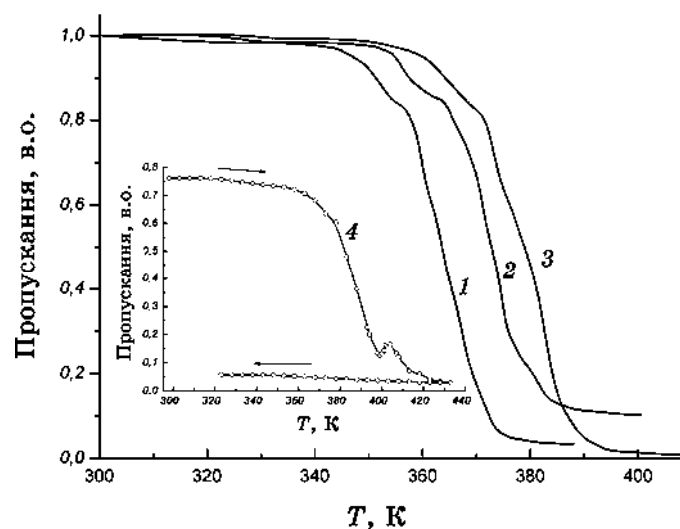


Рис. 4. Температурні залежності пропускання щойноприготовлених (1–3) і відпаленої (4) плівок *a*-Se. Швидкість нагрівання, К/с: 1 — 0,014; 2, 4 — 0,042; 3 — 0,083.

Температурні залежності пропускання плівок Se наведені на рис. 4. Різка зміна пропускання в інтервалі 350–390 К обумовлена кристалізацією плівок.

Як і для *c*-Se, із збільшенням швидкості нагрівання температур-

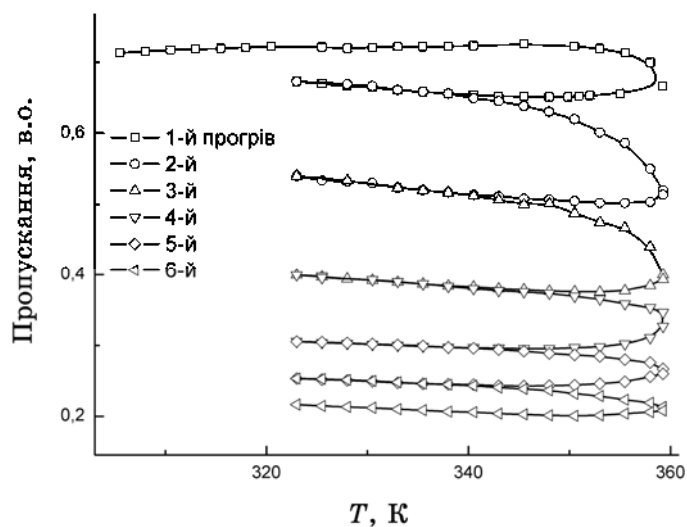


Рис. 5. Зміна пропускання плівок аморфного селену при термоцилюванні до $T = 360$ К.

ний інтервал переходу α -Se в кристалічний стан зсувається у бік вищих температур. Для плівок α -Se, відпалених протягом 24 год. при $T \approx T_g$, на температурній залежності пропускання в околі 405 К виявлена аномалія (рис. 4, вставка), зумовлена фазовим переходом плівки з моноклінної в тригональну модифікацію [26, 27]. Слід відмітити, що існування двох кристалічних фаз (тригональної і моноклінної) у відпалених аморфних плівках селену виявлено і в [28].

При охолодженні плівки величина пропускання практично не змінюється, що свідчить про повну незворотність процесів. З практичної точки зору важливою є інформація про часову стійкість досліджуваних матеріалів. З метою визначення стійкості аморфних плівок селену виконувались дослідження впливу термоциклювання на оптичне пропускання. При цьому реєструвалась зміна пропускання при неодноразових нагрівах до температури 360 К, яка відповідає початку зміни пропускання. Результати досліджень наведено на рис. 5. Зменшення пропускання свідчить про часткову кристалізацію плівок, але величина пропускання при трьох циклах є значною. Це свідчить про те, що у певному температурному інтервалі ці матеріали можуть бути використані в якості індикаторних для реєстрації теплових полів.

Для перевірки даного припущення виконувались дослідження зміни пропускання однієї плівки при східчастій зміні температури, тобто у кожному наступному циклі максимальна температура нагрівання збільшувалась на певну величину з одночасною реєстрацією пропускання. Результати таких досліджень наведено на рис. 6. На

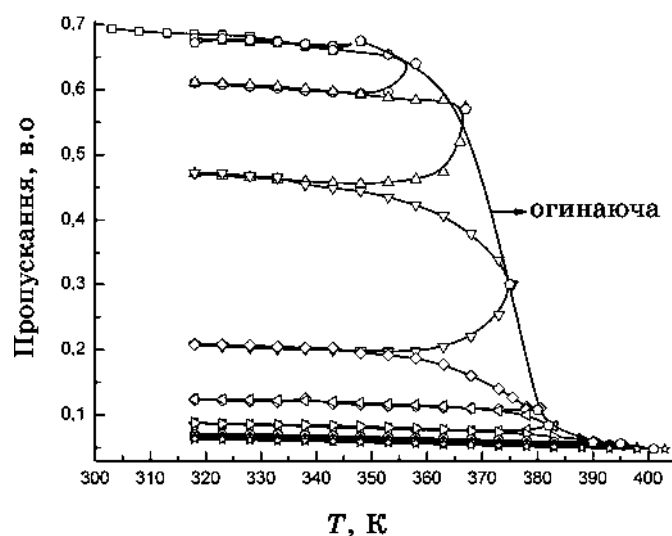


Рис. 6. Зміна пропускання плівок аморфного селену при термоциклюванні при східчастій зміні температури нагрівання.

цих залежностях чітко проявляються гістерезні ефекти. Це підтверджує зроблений нами висновок про можливість використання аморфних плівок селену для реєстрації розподілу теплових полів.

4. ВИСНОВКИ

Дослідження кривих ДТА, дифрактограм, температурних залежностей пропускання склоподібного і аморфного селену дозволили встановити, що в залежності від термічної передісторії та режимів кристалізації в їх матриці проходить зародження і ріст кристалів як тригональної, так і α -моноклінної модифікації. Зародження і ріст кристалічних включень в аморфній матриці супроводжуються різким зменшенням пропускання. Показано, що як для *c*-Se, так і для *a*-Se, із збільшенням швидкості нагрівання температурний інтервал переходу в кристалічний стан зсувається в ділянку вищих температур. При нагріванні зразків до температур, вищих 410 К, α -моноклінна модифікація переходить у тригональну. Для аморфних плівок Se цей перехід супроводжується аномалією на температурній залежності пропускання. Показано, що величиною пропускання плівок можна керувати зміною режимів їх термооброблення.

Робота виконувалась при частковій фінансовій підтримці комплексної програми фундаментальних досліджень «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» НАН України.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (Москва: Мир:1986).
2. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах* (Москва: Мир: 1982).
3. А. А. Айвазов, Б. Г. Будагян, С. П. Вихров, А. И. Попов, *Неупорядоченные полупроводники* (Москва: Изд-во МЭИ: 1995).
4. А. Г. Баратов, А. И. Попов, *Молекулярная структура и свойства халькогенов (сера, селен, теллур)* (Ереван: Айстан: 1990).
5. А. П. Шпак, В. М. Рубіш, В. П. Іваницький, Л. Ю. Куницька, *Халькогенідні стекла та аморфні плівки* (Київ: ІМФ НАНУ: 2010).
6. В. П. Захаров, В. С. Герасименко, *Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии* (Киев: Наукова думка: 1976).
7. G. Lucovsky and E. L. Gallener, *J. Non-Cryst. Solids*, **35–36**: 1209 (1980).
8. Н. А. Попов, *Письма в ЖЭТФ*, **31**: 437 (1980).
9. Н. А. Попов, *Физ. и техн. полупроводн.*, **15**: 369 (1981).
10. Г. Б. Абдуллаев, В. Н. Ланге, К. П. Мамедов, З. Д. Нуриева, А. И. Одобеску, *Изв. ВУЗов. Физика*, **10**: 117 (1970).
11. M. Matsuura and K. Suzuki, *J. Mater. Sci.*, **14**: 395 (1979).
12. M. Kawarada and Y. Nishina, *Jap. J. Appl. Phys.*, **16**: 1525 (1977).
13. F. Eckart and C. Vogel, *Z. Naturforschg.*, **226B**: 709 (1967).

14. E. G. Grochowski and W. Brenner, *J. Non-Cryst. Solids*, **6**: 83 (1971).
15. О. Г. Гуранич, В. М. Рубіш, П. П. Гуранич, *Науковий вісник Ужгород. ун.-ту. Сер. Фізика*, **19**: 63 (2006).
16. Г. М. Шпирко, С. Ф. Мотря, І. І. Ткаченко, *Вісник Ужгород. ун.-ту. Сер. Хімія*, **7**: 32 (2002).
17. О. В. Горіна, С. М. Гасинець, О. О. Гомоннай, М. Ю. Риган, Г. М. Шпирко, П. П. Штець, Т. В. Павлишинець, *Мат. 3-ї Міжнар. конф. «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-3)»* (Україна: Одеса: 2008).
18. С. М. Гасинець, О. В. Горіна, В. П. Перевузнник, В. В. Товт, М. Ю. Риган, І. І. Опачко, *Мат. Міжнар. конф. «Наноструктурні системи: технології-структура-властивості-застосування» (НСС-2008)* (Ужгород: «Водограй»: 2008).
19. A. A. Soliman and M. V. El-Den, *Chalcogenide Letters*, **5**: 45 (2008).
20. R. D. Burbank, *Acta Crystallographica*, **1** (1951).
21. Я. Шестак, *Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ* (Москва: Мир: 1987).
22. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**: 1702 (1957).
23. J. A. Augis and J. E. Bennett, *J. of Therm. An. and Cal.*, **13**: 283 (1978).
24. K. Matusita and S. Sakka, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **59**: 159 (1981).
25. B. G. Bagley, *The Nature of the Amorphous State (Zn: Amorphous and Liquid Semiconductors)* (London-New York: 1974).
26. О. В. Горіна, М. Л. Трунов, С. М. Гасинець, П. П. Штець, М. Ю. Риган, Г. М. Шпирко, *Мат. XII Міжнар. конф. «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (МКФ ТТПН-XII)* (Івано-Франківськ: 2009).
27. О. В. Горіна, *Тези доп. 4-ї Міжнар. наук. техн. конф. «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-4)»* (Одеса: 2010).
28. A. A. Joraid, A. A. Abu-Sehly, and S. N. Alamri, *Thin Solid Films*, **517**: 6137 (2009).