

УДК 539.232:546.221;661.143

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ ПЕРВОЙ ГРУППЫ

Т. Л. Майорова, В. Г. Клюев, В. Н. Семенов, Т. Г. Болгова, А. В. Наумов

Воронежский государственный университет

Синтезированы пленки, полученные из комплексов $[Cd(thio)_2Cl_2]$ и $[Cd(thio)_2Br_2]$ как не легированные, так и легированные щелочными металлами посредством добавления в распыляемый раствор солей $(Li, Na, K)Cl$ или $(Li, Na, K)Br$ в качестве легирующих добавок. Получены спектры фотoluminesценции и зависимости интенсивности люминесценции от температуры напыления и концентрации легирующей примеси. Установлено, что исследуемые пленки на основе сульфида кадмия, полученные методом распыления растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретую подложку, являются кристаллофосфорами с достаточно высоким квантовым выходом люминесценции. Легирование пленок CdS щелочными металлами (Li, Na, K) совместно с Cl или Br приводит к увеличению интенсивности люминесценции в диапазоне 650–850 нм до одного порядка по сравнению с чистыми пленками CdS. Определены оптимальные условия синтеза пиролитических пленок на основе CdS, обладающих максимальной интенсивностью люминесценции.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые соединения на основе сульфидов металлов занимают важное место в разных областях современной техники. Это связано с большим разнообразием электрических, фотоэлектрических и оптических свойств соединений этого класса. Сульфид кадмия обладает фотoluminesценцией в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Являясь фоточувствительным материалом, CdS представляет интерес с точки зрения применения его фотoluminesцентных и фотоэлектрических свойств в оптоэлектронике.

В данной работе представлены результаты исследования фотoluminesценции пленок сульфида кадмия, полученных методом распыления растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) на нагретую подложку. Перспективность практического применения данного метода заключается в простоте получения пленок сульфидов металлов смешанного состава при атмосферном давлении, в возможности введения в

пленки активных примесей непосредственно в процессе получения и создания сложных гетероструктур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Исследовались пленки, полученные из комплексов $[Cd(thio)_2Cl_2]$ — пленки I типа и $[Cd(thio)_2Br_2]$ — II типа как не легированные, так и легированные щелочными металлами посредством добавления в распыляемый раствор солей $(Li, Na, K)Cl$ или $(Li, Na, K)Br$ в качестве легирующих добавок. Температура подложки варьировалась от 350 °C до 500 °C. Концентрация примеси менялась в диапазоне 10^{-5} — 10^{-3} ат. %. Спектры фотoluminesценции (ФЛ) пленок изменились при температуре жидкого азота ($T = 77$ K) и при комнатной температуре ($T \sim 300$ K). Исследования ФЛ проводились на установке, которая позволяет регистрировать спектры люминесценции в диапазоне 400—850 нм. Образцы возбуждали стандартным осветителем ОИ-18 с ртутной лампой ДРК-120 ($\lambda = 365$ нм). Квантовая интенсивность при этом составляет $10^{15} \div 10^{16}$ квант/ $s \cdot cm^2$. Исследованы зависимости интенсивности ФЛ от температуры напыления и концентрации легирующего металла.

© Майорова Т. Л., Клюев В. Г., Семенов В. Н., Болгова Т. Г., Наумов А. В., 2005.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ФЛ нелегированных и легированных образцов I и II типа при комнатной температуре представляют собой широкие полосы, расположенные в области спектра от 650 нм и далее в ближнюю ИК область. В области от 650 до 850 нм в этих спектрах выделяются три элементарные составляющие. Оказалось, что положение максимумов элементарных составляющих и их относительные интенсивности меняются в зависимости от условий синтеза пленок.

Спектры ФЛ образцов I типа, как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота содержат три элементарные полосы ФЛ с максимумами интенсивности при 730 нм, 785 нм и 840 нм, положение которых не зависит от температуры напыления (рис. 1).

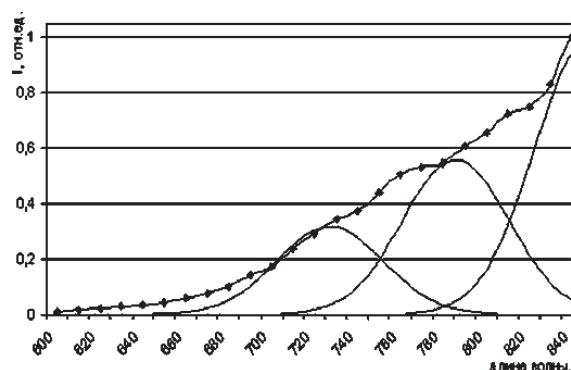


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции пленок I типа

Данные полосы ФЛ можно связать с наличием дефектов, по крайней мере, трех типов: $[V_{Cd}^{2-}V_S^{2+}]^0$, $[V_{Cd}^{2-}Cl_S^{+}]^-$ и $[V_{Cd}^{2-}O_S^{2+}]^0$. Соответственно введем следующие обозначения полос: В — вакансационная, Г — галогенная, К — кислородная.

Для чистых монокристаллов CdS, основываясь на проведенных параллельных исследованиях кинетики люминесценции и фотопроводимости, в работе [1] было установлено, что центр рекомбинации, отвечающий за красную полосу (730 нм), представляет собой комплекс $[V_{Cd}^{2-}V_S^{2+}]^0$. В работе [2] на основе данных рентгеноструктурного анализа показано, что в пленках CdS такие дефекты всегда присутствуют, так как в результате синтеза получается поликристаллическая структура.

Согласно Гурвичу [3], красная полоса люминесценции фосфоров CdS—Cl (760—780 нм) обусловлена центрами типа $[V_{Cd}^{2-}Cl_S^{+}]^-$. Пленки I типа были получены из водных растворов $CdCl_2$ и $(NH_3)_2CS$ и тем самым в некоторой степени активировались хлором. Поэтому полосу люминесценции с $\lambda_{max} = 785$ нм можно отождествить с указанным дефектом.

В работе [4] посредством дополнительной очистки от хлор- и кислородсодержащих примесей образцов CdS, а затем введения в исходный CdS хлора в присутствии кислорода было показано, что в первом случае образцы CdS не люминесцируют при комнатной температуре и обладают лишь краевым излучением при 77 К, а во втором случае возникают полосы люминесценции с максимумами при 760 и 850 нм. Как показано выше природа первой полосы (760 нм) установлена достаточно твердо. В качестве одного из вариантов модели центров люминесценции другой полосы (850 нм) авторы работы [4] предложили связать с дефектами типа $[V_{Cd}^{2-}(Cl_S)_2^{2+}]^0$. Однако позднее в работе [5] было показано, что центры ответственные за данную полосу фотолюминесценции имеют кислородную природу и эти центры представляют собой комплекс типа $[V_{Cd}^{2-}O_S^{2+}]^0$ и образуются путем замещения кислородом вакансий серы. В случае пленок полученных из комплексов $[Cd(thio)_2Cl_2]$ и $[Cd(thio)_2Br_2]$ замещение галогена происходит при участии кислорода воздуха и сопровождается освобождением галогена в виде продуктов термолиза, что приводит к появлению полосы люминесценции 830—850 нм. Данная полоса люминесценции является наиболее интенсивной и для пиролитических пленок CdS фиксируется всегда как самая яркая независимо от исходных ТКС и температуры осаждения.

В спектрах ФЛ пленок сульфида кадмия II типа (бром вместо хлора) положение максимумов элементарных составляющих находятся в тех же областях спектра, что и для пленок I типа. Однако положение максимумов интенсивности элементарных составляющих исследуемой полосы зависит от температуры напыления (рис. 2). С увеличением температуры напыления пленок полосы ФЛ смещаются в длинноволновую область. Кроме того, для образцов с разной температу-

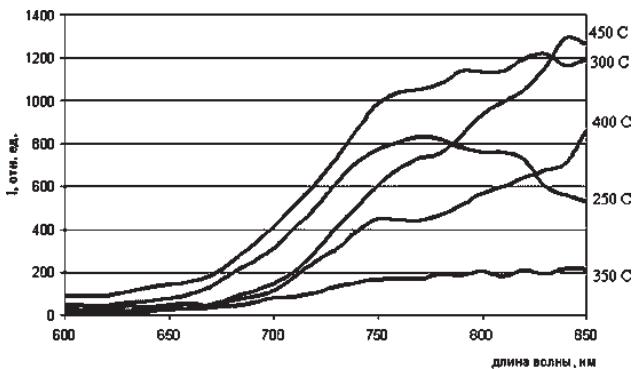


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции пленок II типа с разной температурой напыления

рой напыления распределение полос по интенсивности различно. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1
Характеристики максимумов интенсивности элементарных полос люминесценции пленок сульфида кадмия, полученных из комплекса $[Cd(N_2H_4CS)_4Br_2]$, в зависимости от температуры напыления

| | $t_{\text{нап.}}, ^\circ\text{C}$ | В | Г | К |
|-----|------------------------------------|------|------|------|
| 250 | $\lambda_{\text{max}}, \text{ нм}$ | 712 | 765 | 824 |
| | $I_{\text{max}}, \text{ отн. ед.}$ | 0,5 | 0,92 | 0,77 |
| 300 | $\lambda_{\text{max}}, \text{ нм}$ | 719 | 776 | 838 |
| | $I_{\text{max}}, \text{ отн. ед.}$ | 0,51 | 0,83 | 0,96 |
| 350 | $\lambda_{\text{max}}, \text{ нм}$ | 723 | 780 | 841 |
| | $I_{\text{max}}, \text{ отн. ед.}$ | 0,53 | 0,82 | 0,98 |
| 400 | $\lambda_{\text{max}}, \text{ нм}$ | 741 | 806 | 850 |
| | $I_{\text{max}}, \text{ отн. ед.}$ | 0,43 | 0,6 | 0,8 |
| 450 | $\lambda_{\text{max}}, \text{ нм}$ | 741 | 797 | 850 |
| | $I_{\text{max}}, \text{ отн. ед.}$ | 0,42 | 0,64 | 0,9 |

λ_{max} — положение максимума элементарной полосы.

I_{max} — интенсивность элементарной полосы относительно интенсивности максимума интегральной полосы данного спектра,

Полоса В — «вакансационная», вероятно также связана с комплексом $[V_{\text{cd}}^{2-} V_S^{2+}]^0$. Дефекты этого типа, по-видимому, всегда присутствуют в сульфидах элементов II (b) подгруппы.

Можно считать, что полоса люминесценции Г — «галогенная» пленок сульфида кадмия, полученных с использованием координационного соединения $[Cd(N_2H_4CS)_4Br_2]$ (II), по аналогии с полосой при 785 нм пленок I типа

обусловлена дефектами типа $[V_{\text{cd}}^{2-} Br_S^+]$. Известно [2], что с увеличением температуры напыления уменьшается содержание галогена в осаждаемых слоях, в данном случае Br, что связано с удалением галогена в виде летучих продуктов термолиза $[Cd(N_2H_4CS)_4Hal_2]$, а это в свою очередь вызывает уменьшение интенсивности люминесценции рассматриваемой полосы.

Полоса К — «кислородная» с максимумом в области 825—845 нм для пиролитических пленок на основе CdS как было показано выше обусловлена наличием комплексов $[V_{\text{cd}}^{2-} O_S^{2+}]^0$. С увеличением температуры осаждения происходит увеличение количества вакансий серы, которые заполняются кислородом с образованием дефектов $[V_{\text{cd}}^{2-} O_S^{2+}]^0$. Это, возможно, объясняет наблюдаемое уменьшение относительной интенсивности (I_{max}) «вакансационной» полосы и увеличение относительной интенсивности (I_{max}) «кислородной» полосы с увеличением температуры напыления (таблица 1).

Таким образом, природу трех элементарных составляющих наблюданной широкой полосы люминесценции можно объяснить наличием в пленках на основе CdS дефектов трех типов, указанных выше. Люминесцентные свойства пленок, получаемых пиролитическим методом с использованием тиомочевинных координационных комплексов, определяются условиями синтеза, а также химической природой исходных веществ.

Следует отметить, что полоса люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 510$ нм, которая обычно наблюдается в моно- и микрокристаллах CdS при 77 К, в спектре ФЛ пленок CdS отсутствует. Данную низкотемпературную, так называемую «краевую», зеленую полосу люминесценции CdS связывают с собственными дефектами, а именно междуузельными атомами серы S_i [1, 3, 5, 7]. Однако, в дефицитных по анионообразователю n-проводящих кристаллах CdS дефекты S_i²⁻ вообще не выражены, а преобладающими, по-видимому, являются мелкие доноры V_S²⁺ [8].

Легирование исследуемых пленок CdS щелочными металлами (Li, Na, K) совместно с Cl приводит к увеличению интенсивности люминесценции в диапазоне 650—850 нм по сравнению с чистыми пленками CdS почти на порядок (рис. 3).

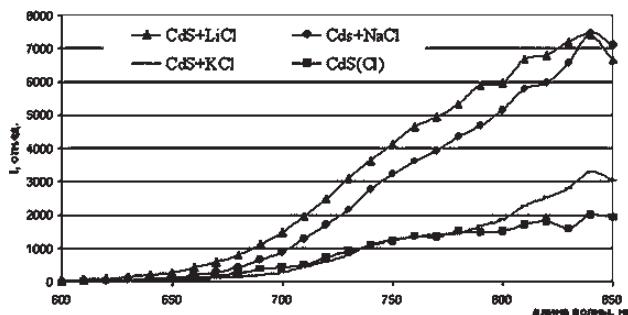


Рис. 3. Спектры ФЛ пленок CdS, легированных щелочными металлами Li, Na, K совместно с хлором ($c = 10^{-5}$ ат. %, $t_{\text{нап.}} = 450$ °C), измеренные при 300 К

Такой эффект можно объяснить, с одной стороны, блокировкой каналов конкурирующей рекомбинации, которыми могут быть, например, центры типа V_{Cd} , за счет того, что при синтезе пленок ионы металлов могут занимать вакантные места в решетке, в том числе и на поверхности, снижая тем самым количество центров конкурирующей рекомбинации, что и приводит к увеличению интенсивности люминесценции кристаллофосфора CdS.

Сравним свойства пленок CdS легированных щелочными металлами Li, Na, K совместно с хлором.

Для данных образцов спектры ФЛ при $T = 300$ К содержат три элементарные составляющие с максимумами интенсивности при 730—760 нм, 780—810 нм и 840—850 нм (таблица 2—4). Для всех образцов относительная интенсивность составляющих полосы ФЛ увеличивается с ростом температуры напыления. Наблюдается, что все полосы смещаются в длинноволновую сторону для пле-

нок, легированных более крупными атомами ($\lambda_{\text{CdS}} < \lambda_{\text{CdS+LiCl}} < \lambda_{\text{CdS+NaCl}} < \lambda_{\text{CdS+KCl}}$). Кроме того, интенсивность ФЛ пленок, легированных щелочными металлами, становится больше в несколько раз по сравнению с интенсивностью нелегированных пленок CdS. При этом, чем легче атом, легирующего щелочного металла, тем больше интенсивность ФЛ исследуемых легированных пленок CdS ($I_{\text{CdS+LiCl}} > I_{\text{CdS+NaCl}} > I_{\text{CdS+KCl}} > I_{\text{CdS}}$). Причем отношение интенсивностей составляющих полосы ФЛ легированных пленок $I_{\text{CdS+LiCl}} : I_{\text{CdS}}, I_{\text{CdS+NaCl}} : I_{\text{CdS}}, I_{\text{CdS+KCl}} : I_{\text{CdS}}$ меньше для длинноволновых пиков, т.е. влияние примеси на более длинноволновые максимумы меньше, чем на более коротковолновые. Так как три элементарные полосы ФЛ обусловлены наличием дефектов $[V_{\text{Cd}}^{2-}V_{\text{S}}^{2+}]^o$, $[V_{\text{Cd}}^{2-}\text{Cl}_s^{+}]^-$ и $[V_{\text{Cd}}^{2-}\text{O}_s^{2+}]^o$, то, по-видимому, влияние легирующих металлов на положение и интенсивность полос косвенное через взаимодействие с центрами безызлучательной рекомбинации.

Таблица 3

Характеристики элементарных составляющих полосы ФЛ пленок CdS, легированных Na совместно с Cl при $t_{\text{нап.}} = 450$ °C, измеренной при комнатной температуре

| Образцы | Положение максимума полосы, нм / интенсивность, отн.ед. | | |
|---------------------------|---|----------|----------|
| $C=1 \cdot 10^{-5}$ ат. % | 737/0,3 | 790/0,55 | 846/0,94 |
| $C=5 \cdot 10^{-5}$ ат. % | 733/0,5 | 786/0,72 | 839/0,93 |
| $C=1 \cdot 10^{-4}$ ат. % | 745/0,41 | 797/0,54 | 850/0,92 |
| $C=5 \cdot 10^{-4}$ ат. % | 749/0,46 | 804/0,56 | 850/0,92 |
| $C=1 \cdot 10^{-3}$ ат. % | 745/0,4 | 801/0,47 | 850/0,9 |

Таблица 4

Характеристики элементарных составляющих полосы ФЛ пленок CdS, легированных K совместно с Cl при $t_{\text{нап.}} = 450$ °C, измеренной при комнатной температуре

| Образцы | Положение максимума полосы, нм / интенсивность, отн.ед. | | |
|---------------------------|---|----------|----------|
| $C=1 \cdot 10^{-5}$ ат. % | 696/0,23 | 748/0,54 | 797/0,81 |
| $C=5 \cdot 10^{-5}$ ат. % | 686/0,13 | 735/0,47 | 785/0,78 |
| $C=1 \cdot 10^{-4}$ ат. % | 686/0,21 | 742/0,56 | 794/0,79 |
| $C=5 \cdot 10^{-4}$ ат. % | 717/0,19 | 761/0,47 | 807/0,8 |
| $C=1 \cdot 10^{-3}$ ат. % | 707/0,12 | 753/0,37 | 798/0,65 |

Так же были исследованы зависимости интенсивности люминесценции пленок CdS легированных щелочными металлами Li, Na, K совместно с хлором от концентрации примеси (с, ат. %) и температуры напыления (t , °C). Кривые зависимостей интенсивности люминесценции I (t , °C, с, ат. %) отличаются для образцов, содержащих различные щелочные металлы (рис. 4—6). Однако тенденции поведения этих кривых одинаковые. Интенсивность люминесценции исследуемых пленок увеличивается с ростом температуры напыления в интервале 350—450 °C. Следует отметить, что слои сульфида кадмия, полученные при сравнительно низких температурах, довольно неоднородны. Это связано с включением ряда продуктов разложения комплексов в структуру CdS [6]. Кроме того, с увеличением температуры напыления происходит преобразование дефектов с увеличением количества центров свечения, которое описано выше.

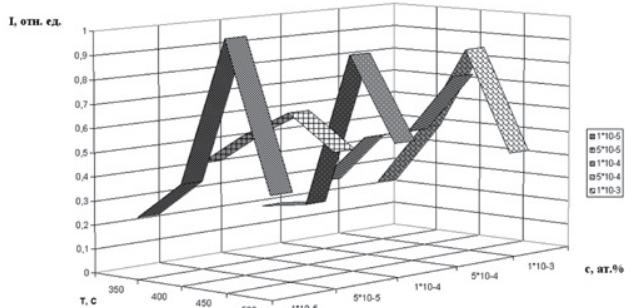


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции пленок CdS, легированных Li совместно с Cl, от температуры напыления и концентрации примеси

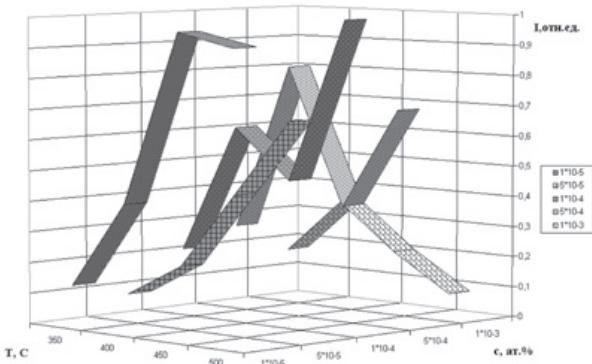


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции пленок CdS, легированных Na совместно с Cl, от температуры напыления и концентрации примеси.

Зависимости интенсивности люминесценции от концентрации примеси различаются не только для разных примесей, но и для разных температур напыления пленок легированных одним и тем же щелочным металлом.

Легирование пленок CdS натрием совместно с Br так же приводит к увеличению интенсивности люминесценции в диапазоне 650—850 нм по сравнению с чистыми пленками CdS аналогично хлористым пленкам. Однако при легировании пленок CdS калием совместно с бромом наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции в диапазоне 650—850 нм по сравнению с чистыми пленками CdS ($I_{\text{CdS+NaBr}} > I_{\text{CdS}} > I_{\text{CdS+KBr}}$) (рис. 7).

Для образцов II типа спектры ФЛ при комнатной температуре содержат три элементарные составляющие с максимумами интенсивности при 730—755 нм, 785—810 нм и 840—850 нм (таблица 5, 6). Так же как и

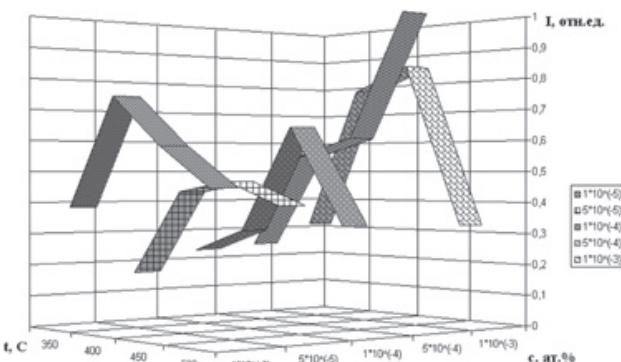


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции пленок CdS, легированных K совместно с Cl, от температуры напыления и концентрации примеси.

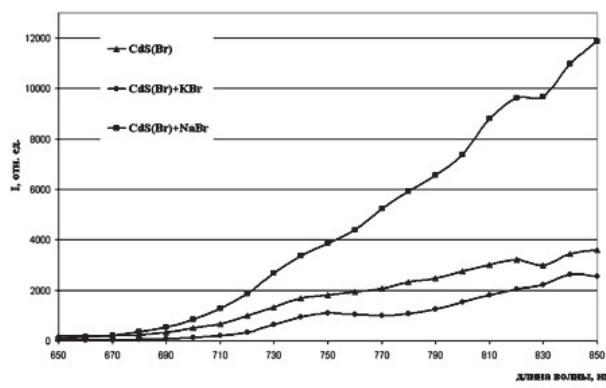


Рис. 7. Спектры ФЛ пленок CdS, легированных щелочными металлами Na, K совместно с бромом ($c = 10^{-5}$ ат. %, $t_{\text{нап.}} = 450$ °C), измеренные при 300 K

Таблица 5

Характеристики элементарных составляющих полосы ФЛ пленок CdS, легированных Na совместно с Br при $t_{\text{нан}} = 450^{\circ}\text{C}$, измеренной при комнатной температуре

| Образцы | Положение максимума полосы, нм / интенсивность, отн.ед. | | |
|----------------------------|---|----------|----------|
| C=1·10 ⁻⁵ ат. % | 744/0,26 | 798/0,51 | 850/0,91 |
| C=5·10 ⁻⁵ ат. % | 742/0,29 | 797/0,55 | 850/0,95 |
| C=1·10 ⁻⁴ ат. % | 746/0,35 | 798/0,64 | 845/0,95 |
| C=5·10 ⁻⁴ ат. % | 737/0,38 | 790/0,73 | 840/0,96 |
| C=1·10 ⁻³ ат. % | 739/0,4 | 792/0,71 | 842/0,92 |

для пленок легированных щелочными металлами совместно с хлором, все три полосы люминесценции пленок CdS легированных щелочными металлами совместно с бромом смещаются в длинноволновую сторону при легировании более крупными атомами ($\lambda_{\text{CdS}} < \lambda_{\text{CdS+NaBr}} < \lambda_{\text{CdS+KBr}}$). Если сравнить зависимости интенсивности люминесценции исследуемых бромных пленок от температуры напыления (рис. 8, 9), можно заметить, что для всех пленок этого типа имеется тенденция увеличения интенсивности люминесценции с ростом температуры, причем, если примесь содержитя в малом количестве ($1 \div 5 \cdot 10^{-5}$ ат. %), зависимости интенсивности люминесценции от температуры мало различаются для пленок содержащих натрий и калий. Однако, с увеличением концентрации примеси поведение кривых $I(t, {}^{\circ}\text{C})$ становится более различно друг от друга для пленок содержащих натрий и калий, хотя тенденция увеличения интенсив-

Таблица 6

Характеристики элементарных составляющих полосы ФЛ пленок CdS, легированных K совместно с Br при $t_{\text{нан}} = 450^{\circ}\text{C}$, измеренной при комнатной температуре

| Образцы | Положение максимума полосы, нм / интенсивность, отн.ед. | | |
|----------------------------|---|----------|----------|
| C=1·10 ⁻⁵ ат. % | 751/0,4 | 810/0,62 | 849/0,88 |
| C=5·10 ⁻⁵ ат. % | 746/0,35 | 809/0,53 | 846/0,79 |
| C=1·10 ⁻⁴ ат. % | 745/0,46 | 800/0,46 | 842/0,84 |
| C=5·10 ⁻⁴ ат. % | 753/0,52 | 811/0,65 | 844/0,76 |
| C=1·10 ⁻³ ат. % | 750/0,61 | 803/0,71 | 850/0,87 |

ности люминесценции с ростом температуры для данной концентрации сохраняется.

Зависимости интенсивности люминесценции от концентрации примеси для пленок, легированных щелочными металлами совместно с бромом отличаются для разных температур напыления пленок легированных одним и тем же щелочным металлом, что наблюдалось и в случае хлорных пленок. Однако, с уменьшением температуры напыления зависимости $I(c)$ для пленок легированных натрием и калием при одинаковых температурах напыления начинают вести себя одинаково.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленки сульфида кадмия, полученные методом распыления растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) на нагретую подложку являются кристаллофосфорами с достаточно высоким квантовым выходом люминесценции. Легирование пленок CdS щелочными металлами (Li, Na, K)

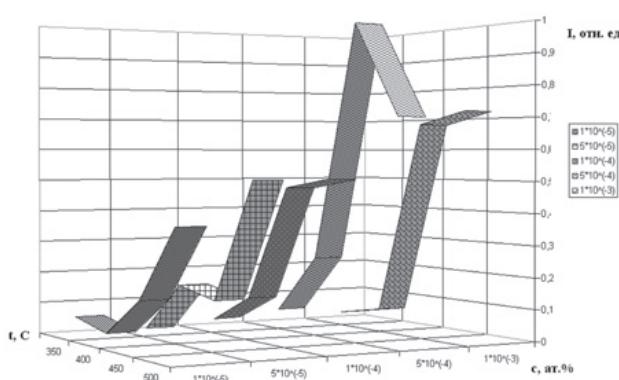


Рис. 8. Зависимость интенсивности люминесценции пленок CdS, легированных Na совместно с Br, от температуры напыления и концентрации примеси

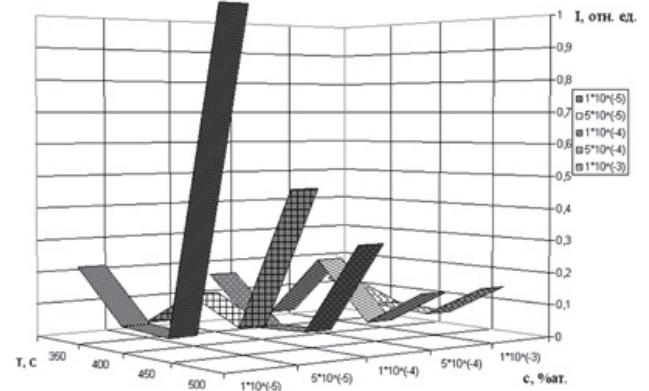


Рис. 9. Зависимость интенсивности люминесценции пленок CdS, легированных K совместно с Br, от температуры напыления и концентрации примеси

совместно с Cl или Br приводит в основном к увеличению интенсивности люминесценции в диапазоне 650—850 нм по сравнению с чистыми пленками CdS. Определены оптимальные условия синтеза пиролитических пленок на основе CdS, легированных щелочными металлами, с наилучшими люминесцентными свойствами, которые могут использоваться в качестве люминофоров, а также в оптоэлектронике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Механизмы оранжевой, красной и инфракрасной фотolumинесценции в монокристаллах CdS и параметры соответствующих центров свечения / М.К. Шейнкман [и др.] // Физика твердого тела. — 1968. — № 9. — С. 2628—2638.
2. Семенов В.Н. Процессы формирования тонких слоев полупроводниковых сульфидов из тиомочевинных координационных соединений: дис. д-ра хим. наук: 45Д/71: защищена 27.06.02 : утверждена 15.11.02 / В. Н. Семенов. — Воронеж, 2002. — 355 с.
3. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. — М.: Высшая школа, 1971. — 336 с.
4. Келле Х.И. К вопросу о происхождении оранжевой и красной люминесценции CdS / Х. И. Келле, Я. Я. Кирс, Л. Т. Тулва // Проблемы физики соединений A^{II}B^{VI}. — Вильнюс, 1972. — С. 85—89.
5. Спектрально-люминесцентные свойства пленок, полученных распылением растворов тиомочевинных комплексов кадмия на нагретую подложку / В. Н. Семенов [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. — 1993. — № 1—2. — С. 114—119.
6. Физико-химические процессы в полупроводниках и на их поверхности: сб. статей / под ред. Я. А. Угай. — Воронеж: ВГУ, 1981. — 200 с.
7. Физика соединений A^{II}B^{VI} / под ред. А. Н. Георгиани, М. К. Шейкман. — М.: Наука, 1986. — 320 с.
8. Зломанов В.П. Р-Т-х-Диаграммы состояния систем металл-халькоген / В. П. Зломанов, А. В. Нововселова А.В. — М.: Наука, 1989. — 320 с.