

УДК 621.315.592

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2021-2-7>

Галина МИРОНЧУК

доктор фізико-математичних наук, професор, директор, Навчально-науковий фізико-технологічний інститут, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025
ORCID: 0000-0002-9088-3825

Scopus Author ID: 36245422900

Сергій ПОНЕДЕЛЬНИК

аспірант, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025

Тарас МЕЛЬНИЧУК

аспірант, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025

Денис КУРШЕЛЬ

студент, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Україна, 43025

Бібліографічний опис статті: Мирончук, Г., Понедельник, С., Мельничук, Т., Куршель, Д. (2021) Фотоіндуковані ефекти першого порядку в халькогенідних системах Ag-Ga(In)-Si(Ge)-S(Se). *Фізика та освітні технології*, 2, 43–49, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2021-2-7>

**ФОТОІНДУКОВАНІ ЕФЕКТИ ПЕРШОГО ПОРЯДКУ
В ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СИСТЕМАХ AG-GA(IN)-SI(GE)-S(SE)**

Для вивчення можливостей найбільш ефективного використання кристалів в оптоелектронних приладах нами проведено дослідження зміни коефіцієнта поглинання в залежності від енергії падаючої електромагнітної хвилі (фотоіндуковане поглинання).

Встановлено, що під впливом мікросекундного імпульсного CO₂ лазера та твердотільного лазера з довжиною хвилі 808 нм спостерігались фотоіндуковані зміни поглинання. При опроміненні лазером 808 нм фотоіндуковані зміни пов'язані з чистими електронними переходами, а при опроміненні CO₂ лазером ці рівні збуджуються внаслідок взаємодії фононів. Подібність змін, які викликані твердотільним лазером із довжиною хвилі 808 нм та CO₂ лазером свідчить про принципову роль електрон-фононної взаємодії. Вивчення змін коефіцієнта поглинання поблизу краю смуги власного поглинання при опроміненні твердотільним лазером (808 нм) показує відсутність незворотніх модифікацій. Це дозволяє використовувати ці матеріали для застосування в якості оптично-керованих матеріалів для видимих та ІЧ лазерів.

Ключові слова: напівпровідники, оптичне поглинання, фотоіндуковані ефекти, електрон-фононна взаємодія.

Galina MYRONCHUK

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Director, Educational and Scientific Institute of Physics and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Ukraine, 43025
ORCID: 0000-0002-9088-3825

Scopus Author ID: 36245422900

Sergey PONEDELNIK

Postgraduate student, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Ukraine, 43025

Taras MELNYCHUK

Postgraduate student, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Ukraine, 43025

Denis KURSHEL

Student, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Ukraine, 43025

To cite this article: Myronchuk, G., Ponedelnik, S., Melnychuk, T. & Kurshel, D. (2021) Fotoindukovani efekty pershoho poriadku v khalkohenidnykh systemakh Ag-Ga(In)-Si(Ge)-S(Se) [Photo-induced effects first order in chalcogenid systems of Ag-Ga(In)-Si(Ge)-S(Se)]. *Physics and educational technology*, 2, 43–49, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2021-2-7>

PHOTO-INDUCED EFFECTS FIRST ORDER IN CHALCOGENID SYSTEMS OF AG-GA(IN)-SI(GE)-S(SE)

To study the possibilities of the most efficient use of crystals in optoelectronic devices, we studied the change in the absorption coefficient depending on the energy of the incident electromagnetic wave (photoinduced absorption).

It was found that photoinduced absorption changes were observed under the influence of a microsecond pulsed CO₂ laser and a solid-state laser with a wavelength of 808 nm. When irradiated with 808 nm laser, the photoinduced changes are associated with pure electronic transitions, and when irradiated with CO₂, these levels are excited due to the interaction of phonons. The similarity of the changes caused by the solid-state laser with a wavelength of 808 nm and the CO₂ laser testifies to the fundamental role of the electron-phonon interaction. The study of changes in the absorption coefficient near the edge of the intrinsic absorption band when irradiated with a solid-state laser (808 nm) shows the absence of irreversible modifications. This allows the use of these materials for use as optically controlled materials for visible and infrared lasers.

Key words: *semiconductors, optical absorption, photoinduced effects, electron-phonon interaction.*

Вступ. Одними з основних напрямів застосування халькогенідних кристалів в оптоелектронних приладах є просторово-частотна модуляція світла, динамічна голографія та ін. Використання світла в цих приладах у якості носія інформації сприяє великій швидкодії передачі сигналу ($\sim 10^{-9}$ с), паралельності обробки великих масивів інформації та ін.

У просторових модуляторах світла (приладах, що змінюють параметри несучого сигналу в відповідності зі змінами сигналу, що передається) модуляція здійснюється в результаті взаємодії світла з речовиною модулятора. Модулюючими параметрами в такому випадку є: коефіцієнт поглинання, показник заломлення, характеристики поляризації та ін.

Метою роботи було вивчення можливостей найбільш ефективного використання кристалів в оптоелектронних приладах. Нами проведено дослідження зміни коефіцієнта поглинання в залежності від енергії падаючої електромагнітної хвилі (фотоіндуковане поглинання).

Методика та техніка експерименту. При взаємодії зовнішньої електромагнітної хвилі з речовиною відбувається модуляція поляризації середовища. При цьому додатна складова компенсує від'ємну, у результаті чого отримуємо нульову фотоіндуковану макроскопічну поляризацію, тобто макроскопічна нецентросиметричність густини розподілу заряду відсутня. При збільшенні ефективної напруженості фотоіндукуючого електромагнітного поля з'являється некомпенсована складова поляризації за рахунок вищих порядків зміщення заря-

дів, яка відповідає за появу макроскопічної поляризації середовища. Тобто, під дією потужної електромагнітної хвилі з'являється макроскопічна нецентросиметричність [1, 2], яка сприяє фотоіндукованим процесам. З огляду на це, для дослідження фотоіндукованих змін використовували джерела потужного монохроматичного світла (лазери).

Для пояснення фотоіндукованих змін у халькогенідах існує багато моделей, проте існуючі моделі в основному напівемпіричні, і вони розвиваються в основному для стекел As₂Se₃. Слід відзначити наступні моделі: модель фоторозпаду [3], модель нерівноважного розподілу захоплених носіїв [4], модель фотоструктурних перетворень [5], модель гомеоплярних внутрішньомолекулярних зв'язків [6], модель заряджених глибоких дефектів [7], модель локального нагріву [8], модель квазімолекулярних дефектних центрів [9], модель гетероплярного внутрішньомолекулярного зв'язку [10].

Для того, щоб уточнити роль фононного та електронного внесків в фотоіндуковані оптичні ефекти, нами проведено дослідження фотоіндукованих змін викликаних мікросекундним CO₂ лазером із довжиною хвилі 10,6 мкм (943 см⁻¹) і меншою 5,3 мкм (1886 см⁻¹), який близький до резонансу ІЧ частот і може ефективно збуджувати фононну підсистему, створену як гармонічними, так і не гармонічними фононами, Nd:YAG лазером – 1064 нм (9398 см⁻¹) та твердотільним лазером із довжиною хвилі 808 нм (0,8 Вт). Довжини хвиль цих лазерів виходять за межі фононних резонансів,

тому при взаємодії з речовиною домінуючою буде фотополяризація електронної підсистеми а не фононної, як у випадку CO_2 лазера. Ці дослідження повинні дати додаткову інформацію про механізми, що відповідають за спостережувані явища, а також про можливість застосування фотоіндукованих ефектів в оптично керованих оптоелектронних пристроях.

CO_2 лазер генерує високоінтенсивні лазерні імпульси на довжинах хвиль у діапазоні 9,2 – 10,8 мкм. Вихідні імпульси складаються з шипу, за яким слідує низькоенергетичний довгий хвіст. Типовий лазерний імпульс представлений на рис. 1.

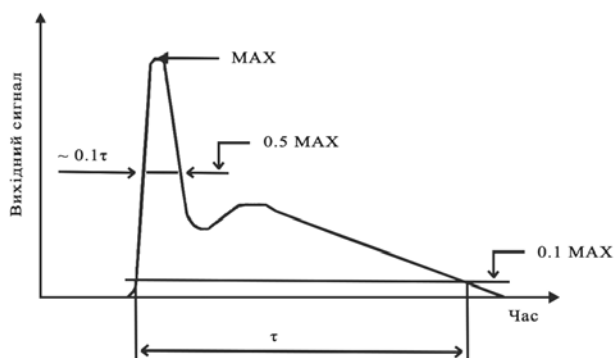


Рис. 1. Кінетика CO_2 лазерного імпульсу

Параметри лазера були наступні: середня енергія 50мДж, частота 100 Гц, кут між лазером та поверхнею зразка $\sim 30^\circ$. Тривалість лазерного імпульсу змінювалась у межах 2 – 3 нс і вона залежала від використовуваної газової суміші (типові газові суміші імпульсних CO_2 лазерів складаються з трьох типів газів: CO_2 , N_2 і He)

та довжини хвилі генерації лазера. Запис фотоіндукованих спектрів проводився за допомогою оптоволоконного спектрофотометра Ocean Optics, який дозволяє контролювати гіпертонкі зміни поглинання з точністю до $0,1 \text{ см}^{-1}$. До та під час фотостимуляції вимірювались спектри фотоіндукованого пропускання. Величина $\Delta\alpha$ визначалась як різниця спектрів до і під час опромінення.

Щоб дослідити вплив лазерного нагрівання ми додатково стежили за температурою, використовуючи термопари з обох сторін вимірювальних зразків. Максимальні фототермічні зміни кристалів при опроміненні CO_2 лазером становили 8 – 10 К.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Зміни коефіцієнта поглинання поблизу краю смуги власного поглинання для кристалів AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ представлено на рис. 2.

Ефективну зміну коефіцієнта поглинання (рис. 2) в кристалах AgGaGeS_4 виявлено при $\lambda \approx 470 \text{ нм}$, в $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ ($\lambda \approx 615 \text{ нм}$), що відповідає області краю смуги власного поглинання зазначених кристалів. Зі збільшенням часу опромінення відбувається червоний спектральний зсув на 5 – 6 нм.

Оскільки довжини хвиль CO_2 лазера можуть збуджувати лише фононні моди, то весь процес можна розглядати в рамках фотоіндукованих електрон-фононних взаємодій [11]. За результатами, що стосуються температурної зміни коефіцієнта поглинання та фотопровідності, єдиним поясненням таких фотоіндукованих

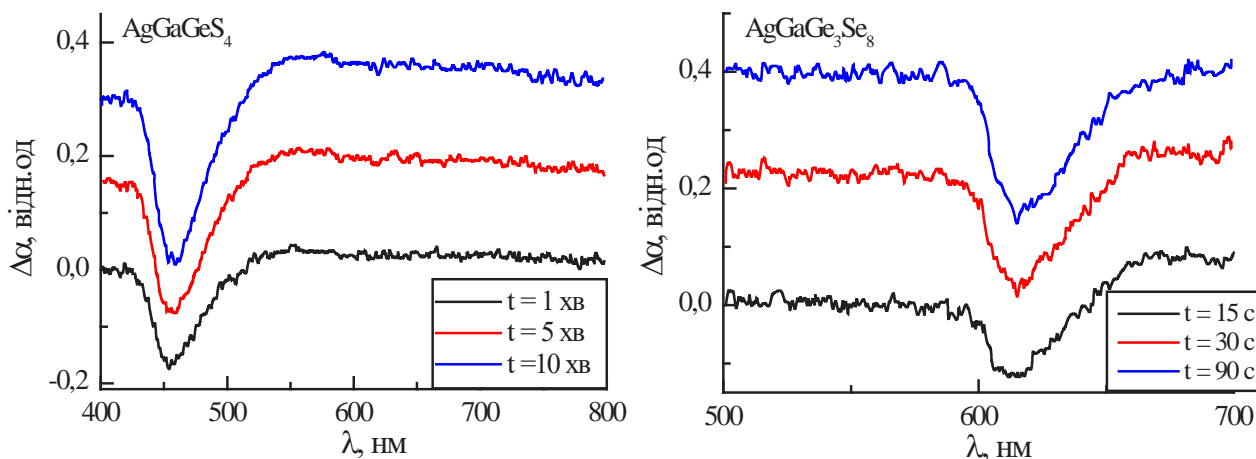


Рис. 2. Зміни оптичного поглинання в різні моменти освітлення CO_2 лазером для кристалів AgGaGeS_4 та $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$

змін коефіцієнта поглинання є ефективно збудження фононів, які внаслідок ангармонічних електрон-фононних взаємодій змінюють зайнятість біля крайових дефектних хвостів. Це підтверджено квантово-хімічними розрахунками проведеними в роботі [12], де вказано, що нецентросиметричність густини фотоіндукованих електронів зумовлена переважно електрон-фононною ангармонічною взаємодією.

Необхідно зазначити, що для ідеальних ГЧ прозорих кристалів, таких як: ZnS або ZnSe, такі фотоіндуковані зміни відсутні. Це додатково підтверджує головну роль внутрішньої дефектної підсистеми при формуванні краю власного поглинання.

Після виключення лазера спостерігаємо деяку асиметрію між кривими наростання і спаду фотоіндукованого поглинання, оскільки процес релаксації продовжувався довше, ніж збудження, і навіть у цьому випадку залишалось деяке незворотне поглинання, що зумовлено термічним нагріванням (8 – 10 K).

У цілому кінетика фотоіндукованого поглинання для кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ представлена в роботі [13].

Звідси можна чітко бачити спектральну асиметрію у кінетиці часу фотоіндукованого поглинання збудженого CO_2 лазером. Даний ефект може бути спричинений фотостимульованою зміною поверхні. Для підтвердження або спростування такого припущення в роботі [13] проведено дослідження топографії поверхні до

і після опромінення CO_2 лазером для кристалів $\text{AgGaGe}_5\text{Se}_{12}$ (рис. 4).

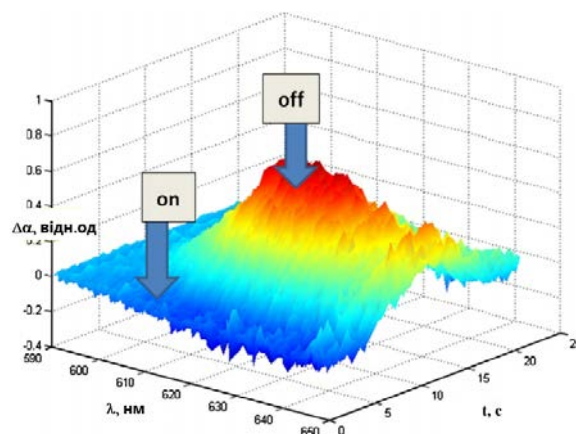


Рис. 3. Тривимірний кінетика спектра фотоіндукованого поглинання для кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Cu}$ під дією CO_2 лазера [13]

АФМ зображення показують значне перегрупування морфології поверхні, яке залишається після вимкнення лазера. Проте зміни фотоіндукованого поглинання залишаються майже нечутливими до змін поверхні, оскільки цей вклад є не значним за рахунок малої товщини реконструйованої поверхні.

Отже, після проведених досліджень та аналізу літературних даних можна зробити висновок, що при опроміненні CO_2 лазером досліджуваних кристалів, внаслідок збудження фононної підсистеми спостерігаються як зміни коефіцієнта поглинання, так і зміни топології поверхні.

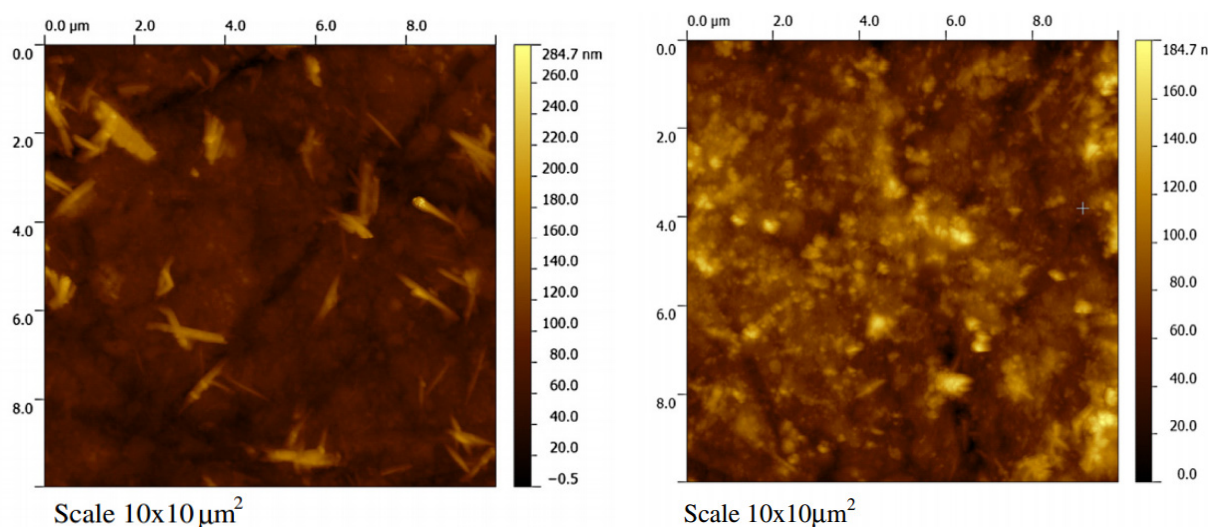


Рис. 4. АФМ мікроскопічне зображення до і після збудження CO_2 лазером кристалів $\text{AgGaGe}_5\text{Se}_{12}$ [13]

Для з'ясування впливу електронного внеску в фотоіндуковані оптичні ефекти нами проведено дослідження фотоіндукованих змін, викликаних наносекундним Nd:YAG – 1064 нм (9398 см^{-1}) та твердотільним неперервним напівпровідниковим лазером із довжиною хвилі 808 нм. При взаємодії цих лазерів із речовиною фотополяризація електронної підсистеми буде домінуючою. Слід зауважити, що опромінення Nd:YAG лазером не призвело до помітних змін коефіцієнта поглинання.

Як і в попередньому випадку, ми додатково стежили за фототермічно стимульованою температурою, використовуючи термопари з обох сторін досліджуваних зразків. Максимальні зміни не перевищували 3,6 К, що вказувало на те, що температурні ефекти є меншими, ніж при опроміненні CO_2 лазером та не мають вирішального значення в спостережуваних ефектах.

На рис. 5 представлено спектральну залежність оптично-індукованого поглинання при опроміненні неперервним твердотільним лазером із довжиною хвилі 808 нм. З отриманих результатів видно, що для кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_{12}$ спостерігаються максимальні зміни фотоіндукованого поглинання, а для $\text{AgGaGe}_2\text{Se}_6$ – мінімальні. Під час виконання багатократної фотоіндукції процес продемонстрував повну оборотність. Для розуміння походження спостережуваних розбіжностей проведено квантово-хімічні розрахунки для оптичних сприйнятливостей. Ці параметри отримані по відносній зміні краю поглинання при накладанні ефективної складової електричного

поля, викликаного поляризованою електромагнітною хвилею [14]. Встановлено, що фотополяризація для $\text{AgGaGe}_2\text{Se}_6$ становить $\sim 0,808$ в.о., а для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8 \sim 0,890$ в.о.

Для максимально фото-індукованого кристалу вона становить 1,456 в.о. Разом із тим встановлено, що важливим при спостереженні фотополяризації є змішаний іонно-ковалентний зв'язок Ge–Se. Отримані з квантово-хімічних розрахунків значення оптичних поляризованостей добре корелюють з експериментально отриманими даними. Отже, спостережувані експериментальні дані по фотоіндукованому оптичному поглинанню безпосередньо пов'язані з оптично індукованою фотополяризацією.

Також проведено дослідження фотоіндукованого поглинання при опроміненні лазером 980 нм (1,27 eV) кристалів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ (рис 6), що, як і в попередньому випадку, зумовлене збудженням електронів біля краю поглинання ($E_g=1,55$ eV). Як видно при освітленні, нахил хвоста Урбаха стає менш крутим, що вказує на додаткове поглинання, яке виникає або за рахунок підвищеної концентрації дефектів з енергетичними рівнями в забороненій зоні, або за рахунок появи внутрішнього електричного поля внаслідок створення заряджених дефектів (поляризація). При більш високих енергіях поглинання зменшується, що не дивно, адже загальна кількість метастабільних станів не може бути змінена при освітленні. Тому збільшення поглинання в одній області енергій призводить до зменшення поглинання в іншій області.

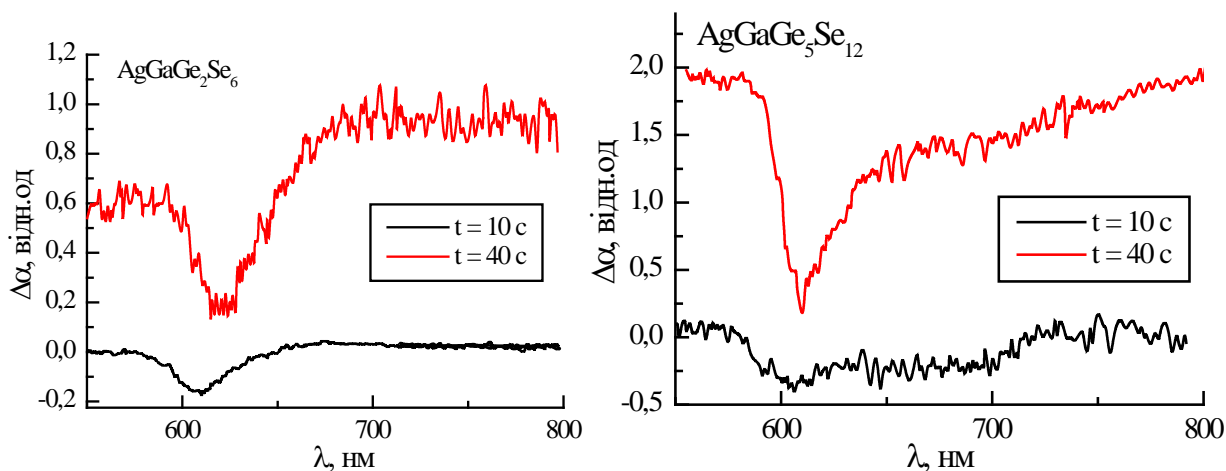


Рис. 5. Фотоіндуковані зміни коефіцієнта поглинання при опроміненні твердотільним лазером 808 нм

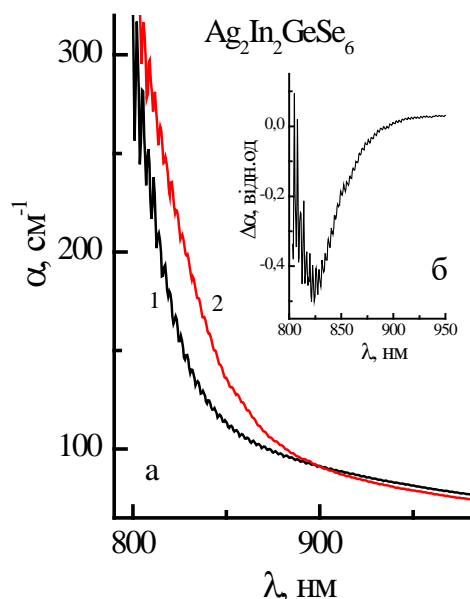


Рис. 6 а) спектральна залежність коефіцієнта поглинання 1) до опромінення; 2) після опромінення лазером 980 нм (1хв); б) зміна коефіцієнта поглинання

При опроміненні лазерами, які збуджують електронну підсистему зміна фотоіндукованого поглинання відбувається не за рахунок зміщення краю смуги власного поглинання, а за рахунок зміни зайнятості власної дефектної підсистеми при фотоіндукованому збудженні.

Слід зазначити, що фотоіндуковані зміни при опроміненні CO₂ лазером, лазером 808 нм та 980 нм подібні. А саме, ці зміни відбува-

ються в області біля краю поглинання та спостерігається червоний спектральний зсув зі збільшенням часу опромінення. Це може бути пояснено домінуванням одного й того ж механізму для двох типів збуджень, а саме – значною електрон-фононою взаємодією. Аналогічний результат був отриманий при дослідженні скла та склокераміки при опроміненні CO₂ лазером та твердотільним лазером із довжиною хвилі 532 нм [15].

Отже, під впливом мікросекундного імпульсного CO₂ лазера та твердотільного лазера з довжиною хвилі 808 нм спостерігались фотоіндуковані зміни поглинання. При опроміненні лазером 808 нм фотоіндуковані зміни пов'язані з чистими електронними переходами, які включають рівні захоплення (пастки) електронного походження всередині забороненої зони, поблизу краю смуги власного поглинання. А при опроміненні CO₂ лазером ці рівні збуджуються внаслідок взаємодії фононів (багатофононне поглинання). Подібність змін, які викликані твердотільним лазером із довжиною хвилі 808 нм та CO₂ лазером свідчить про принципову роль електрон-фононної взаємодії. Вивчення змін коефіцієнта поглинання поблизу краю смуги власного поглинання при опроміненні твердотільним лазером (808 нм) показує відсутність незворотніх модифікацій. Це дозволяє використовувати ці матеріали для застосування в якості оптично-керованих матеріалів для видимих та ІЧ лазерів.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Auston D.H., Glass A.M., Ballman A.A. Optical rectification by impurities in polar crystals. *Phys. Rev. Lett.* 1972. Vol. 28. P. 897–900.
2. Auston D.H., Glass A.M. Optical Generation of Intense Picosecond Electrical Pulses *Appl. Phys. Lett.* 1972. Vol. 2. P. 398–399.
3. Berkes J.S., Ing S.W., Hillegas W.J. Photodecomposition of Amorphous As₂Se₃ and As₂S₃. *J. Appl. Phys.* 1971. Vol. 42. № 12. P. 4908–4916.
4. De Neufville J.P., Moss S.C., Ovshinsky S.R. Photostructural transformations in amorphous As₂Se₃ and As₂S₃ films. *J. Non-Cryst. Solids.* 1974. Vol. 13. P. 2. P. 191–223.
5. Tanaka K. Evidence for reversible photostructural change in local order of amorphous As₂S₃ film. *Solid State Commun.* 1974. Vol. 15. P. 9. P. 1521–1524.
6. Halpern V. Localized electron states in the arsenic chalcogenides. *Philos. Mag.* 1976. Vol. 34. P. 331.
7. Vlasov V.I., Semak D.G. Relaxation of photoinduced changes of optical constants in AsSe. *Ukr. J. Phys.* 1977. Vol. 22. P. 2053.
8. Malinovsky V.K., Zhdanov V.G. Local heating and photostructure transformations in chalcogenide vitreous semiconductors. *J. Non-Cryst. Solids.* 1982. Vol. 51. № 1. P. 31–44.
9. Dembovsky S.A., Chechetkina E.A. Defects and glass formation. *J. Non-Cryst. Solids.* 1984. Vol. 64. P. 95–111.
10. Frumar M., Firth A.F., Owen A.E. A model for photostructural changes in the amorphous As-S system. *J. Non-Cryst. Solids.* 1983. Vol. 59–60. P. 921–924.

11. Shpotyuk O.I., Kasperczyk J., Kityk I.V. Mechanism of reversible photoinduced optical effects in amorphous As_2S_3 . *J. Non-Cryst. Solids*. 1997. Vol. 215. № 2–3. P. 218–225.
12. Wasylak J., Kucharski J., Kityk I.V., Sahraoui B. Photoinduced effects in the Sb_2Se_3 – $BaCl_2$ – $PbCl_2$ glasses. *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 85. P. 425.
13. Al-Harbi E., Wojciechowski A., AlZayed N., Parasyuk O.V., Gondek E., Armatys P., El-Naggar A.M., Kityk I.V., Karasinski P. IR laser induced spectral kinetics of $AgGaGe_3Se_8$:Cu chalcogenide crystals. *Spectrochim. Acta, Part A*. 2013. Vol. 111. P. 142–149.
14. Dovgii Ya.O., Kityk I.V. Band structure and nonlinear optical susceptibilities of proustite (Ag_3AsS_3). *Phys. Status Solidi B*. 1991. Vol. 166. P. 395–402.
15. Xue B., Nazabal V., Piasecki M., Calvez L., Wojciechowski A., Rakus P., Czaja P., Kityk I.V. Photo-induced effects in GeS_2 glass and glass–ceramics stimulated by green and IR lasers. *Mater. Lett.* 2012. Vol. 73. P. 14–16.

REFERENCES:

1. Auston, D.H., Glass, A.M., Ballman, A.A. (1972) Optical rectification by impurities in polar crystals. *Phys. Rev. Lett.* 28, 897–900 [in English].
2. Auston, D.H., Glass, A.M. (1972) Optical Generation of Intense Picosecond Electrical Pulses *Appl. Phys. Lett.* 2, 398–399 [in English].
3. Berkes, J.S., Ing, S.W., Hillegas, W.J. (1971) Photodecomposition of Amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 . *J. Appl. Phys.* 42, 12, 4908–4916 [in English].
4. De Neufville, J.P., Moss, S.C., Ovshinsky, S.R. (1974) Photostructural transformations in amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 films. *J. Non-Cryst. Solids*. 13, 2, 191–223 [in English].
5. Tanaka, K. (1974) Evidence for reversible photostructural change in local order of amorphous As_2S_3 film. *Solid State Commun.* 15, 9, 1521–1524 [in English].
6. Halpern, V. (1976) Localized electron states in the arsenic chalcogenides. *Philos. Mag.* 34, 331 [in English].
7. Vlasov, V.I., Semak, D.G. (1977) Relaxation of photoinduced changes of optical constants in AsSe. *Ukr. J. Phys.* 22, 2053 [in English].
8. Malinovsky, V.K., Zhdanov, V.G. (1982) Local heating and photostructure transformations in chalcogenide vitreous semiconductors. *J. Non-Cryst. Solids*. 51, 1, 31–44 [in English].
9. Dembovsky, S.A., Chechetkina, E.A. (1984) Defects and glass formation. *J. Non-Cryst. Solids*. 64, 95–111 [in English].
10. Frumar, M., Firth, A.F., Owen A.E. (1983) A model for photostructural changes in the amorphous As-S system. *J. Non-Cryst. Solids*. 59–60, 921–924 [in English].
11. Shpotyuk, O.I., Kasperczyk, J., Kityk, I.V. (1997) Mechanism of reversible photoinduced optical effects in amorphous As_2S_3 . *J. Non-Cryst. Solids*. 215, 2–3, 218–225 [in English].
12. Wasylak, J., Kucharski, J., Kityk, I.V., Sahraoui, B. (1999) Photoinduced effects in the Sb_2Se_3 – $BaCl_2$ – $PbCl_2$ glasses. *J. Appl. Phys.* 85, 425 [in English].
13. Al-Harbi, E., Wojciechowski, A., AlZayed, N., Parasyuk, O.V., Gondek, E., Armatys, P., El-Naggar, A.M., Kityk, I.V., Karasinski, P. (2013) IR laser induced spectral kinetics of $AgGaGe_3Se_8$:Cu chalcogenide crystals. *Spectrochim. Acta, Part A*. 111, 142–149 [in English].
14. Dovgii, Ya.O., Kityk, I.V. (1991) Band structure and nonlinear optical susceptibilities of proustite (Ag_3AsS_3). *Phys. Status Solidi B*. 166, 395–402 [in English].
15. Xue, B., Nazabal, V., Piasecki, M., Calvez, L., Wojciechowski, A., Rakus, P., Czaja, P., Kityk, I.V. (2012) Photo-induced effects in GeS_2 glass and glass–ceramics stimulated by green and IR lasers. *Mater. Lett.* 73, 14–16 [in English].