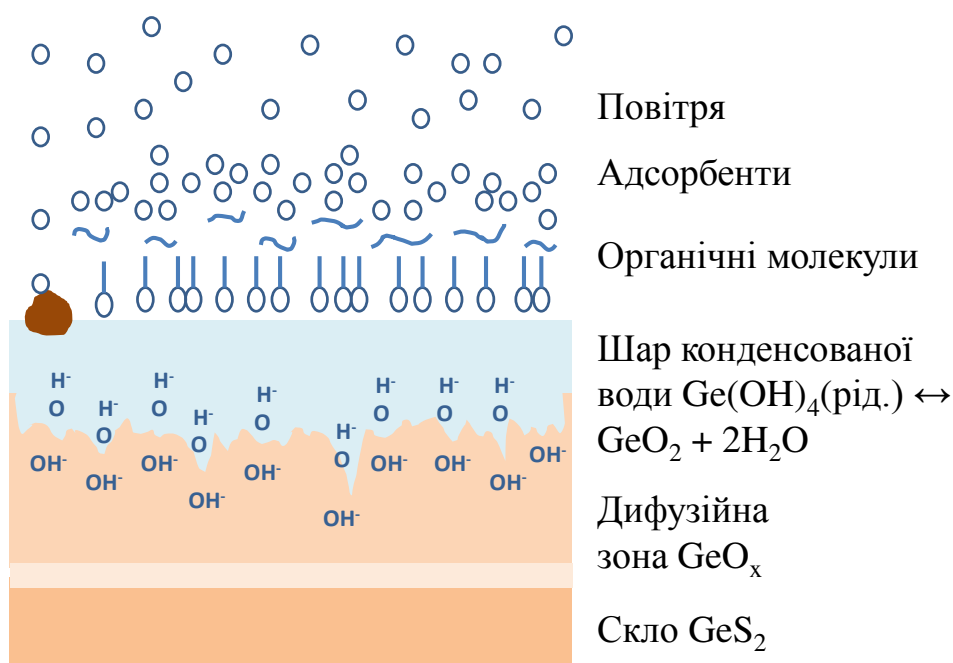


Міца В., Голомб Р., Ловас Г., Кондрат О.,
Вереш М., Цитровський А., Хіміч Л., Чік А.

АТМОСФЕРНА КОРОЗІЯ ТЕЛЕКОМУНІКАЦІЙНИХ ОПТИЧНИХ СЕРЕДОВИЩ ДЛЯ ХАЛЬКОГЕНІДНОЇ ФОТОНІКИ: СКЛОПОДІБНИЙ І КРИСТАЛІЧНИЙ ДИСУЛЬФІД ГЕРМАНІЮ



Присвячується світлій пам'яті дружини Наталії.
Міца В.

Монографія : Атмосферна корозія телекомунікаційних оптичних середовищ для халькогенідної фотоніки:склоподібний і крісталічний дисульфід германію»/ Міца В., Голомб Р., Ловас Г., Кондрат О., Вереш М., Цитровський А., Хімич Л., Чік А. , за редакцією Міца В.// Вид-во «Бреза», Ужгород, 2017.- 126 С.

Структура і обсяг монографії. Монографія складається зі вступу, 4-х розділів, загальних висновків, містить 73 рисунків, 10 таблиць та перелік цитованої літератури з 129 найменувань. Загальний обсяг монографії становить 126 сторінок.

Рецензенти: доктор фізико-математичних наук, професор,
Рубіш Василь Михайлович,
Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації Інституту проблем реєстрації інформації НАН України,
директор;

доктор фізико-математичних наук, професор
Маслюк Володимир Трохимович,
Інститут електронної фізики НАН України,
завідувач відділу.

Публікується згідно рішення вченої ради Ужгородського національного університету, Протокол № 3 від 23 лютого 2017 року.

АНОТАЦІЯ

Монографія авторів Міца В., Голомб Р., Ловас Г., Кондрат О., Вереш М., Цитровський А., Хіміч Л., Чік А. «Атмосферна корозія телекомунікаційних оптичних середовищ для халькогенідної фотоніки», під.ред. проф.Міца В.

Монографія присвячена дослідженню взаємозв'язку структури і емісійних властивостей об'ємних стекел GeS_2 , одержаних з різних технологічних умов. У рамках теорії наногетероморфного склоутворення теоретичними і експериментальними спектроскопічними методами в монографії приводяться дані, що підтверджують гіпотезу про формування змішаного середнього порядку в $c\text{-GeS}_2$ кільцевими фрагментами двовимірної шаруватої високотемпературної $\beta\text{-GeS}_2$ та тривимірної низькотемпературної $\alpha\text{-GeS}_2$ кристалічних фаз. На основі поєднання теоретичних розрахунків коливного спектра кільцевих кластерів та спектроскопічних досліджень виявлено, що загартування розплаву дисульфиду германію від $T_2=1273\text{ K}$ з $V_2=1.5\cdot 10^2\text{ K/c}$ в порівнянні з T_1V_1 ($T_1=1193\text{ K}$, $V_1=10^2\text{ K/c}$) та T_3V_2 ($T_3=1373\text{ K}$), призводить до зростання в структурній матриці структури $c\text{-GeS}_2$ (T_2V_2) частки кластерів низькотемпературної $\alpha\text{-GeS}_2$ фази, порівняно з їх вмістом в $c\text{-GeS}_2$ (T_1V_1) та $c\text{-GeS}_2$ (T_3V_2). При природному старінні $c\text{-GeS}_2$ (T_2V_2) у спектрі фотолюмінесценції зі сколу домінує «фіолетова» емісія при 2.82 та 3.0 eV, характерна для ФЛ розчину кварцеподібного GeO_2 у воді і емісії модельного гідратованого кластера. У спектрах ФЛ дисульфиду германію, одержаного при T_1V_1 та T_3V_2 , домінує емісія в зеленій області спектра, характерна для кисневодифіцитних кварцеподібних нанодротів GeO_x . Виявлено кореляцію між умовами загартування розплаву дисульфиду германію від T_3V_2 , збільшенням в структурній матриці $c\text{-GeS}_2$ (T_3V_2) «дефектних» 5-членних кілець зі слабкими Ge-Ge зв'язками та зростанням інтенсивності «червоної» емісії зі сколу при старінні окисненої поверхні $c\text{-GeS}_2$ (T_3V_2) при 1.60, 1.89, та 1.98 eV характерної для емісії модельного дефекту типу $-\text{OGeX}_3$ ($X=\text{OGeH}_3$) в субстехіометричному кварцеподібному окисі GeO_x . Запропоновано модель деградації поверхні $c\text{-GeS}_2$ при старінні в природних умовах.

Ключові слова: халькогенідні стекла, модифікування, люмінесценція, рентгено-фотоелектронні спектри, деградація поверхні, Раман спектри.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

НТТ — некристалічні тверді тіла;

ХСН— халькогенідні склоподібні напівпровідники;

РФС — рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;

ЯМР — ядерний магнітний резонанс;

КРС— спектроскопія комбінаційного розсіювання світла;

XAFS — (X-Ray Absorption Fine Structure) — спектроскопія тонкої структури рентгенівського поглинання;

XANES — (X-ray Absorption Near Edge Structure) - біляпорогова тонка структура рентгенівських спектрів поглинання;

РДФ — рентгенівська дифрактометрія;

ІЧ — інфрачервона;

НК — нанокристалічний;

p-GeO₂ — пористий двоокис германію;

ЕПР — електронний парамагнітний резонанс;

пп- GeO₂— промислові порошки двоокису германію ;

q- GeO₂ — кварцеподібний двоокис германію.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1.....	13
СТАН ПРОБЛЕМИ.....	13
1.1. Оксидні домішки в матриці структури халькогенідних стекол	13
1.2. Рентгенофотоелектронні та люмінесцентні спектри окиснених поверхонь об'ємного, наноструктурованого та пористого германію.....	21
1.2.1. Ренгено-фотоелектронні спектри та окиснення поверхні кристалічного германію та нанодротів на його основі.....	21
1.2.2. Фотолюмінесцентні спектри з поверхні наноструктурованого і пористого германію	25
1.3. Спектри люмінесценції нановолокон кварцеподібного q-GeO ₂ при збудженні рентгенівським випромінюванням (XEOL) та біляпорогова тонка структура рентгенівських спектрів поглинання (XANES)	30
РОЗДІЛ 2.....	36
МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ І ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	36
2.1. Синтез стекол та підготовка зразків для спектральних досліджень	36
2.2. Дослідження краю власного поглинання.....	37
2.3. Методика вимірювання мікро-Раман спектрів	39
2.4. Методика досліджень спектрів фотолюмінесценції.....	40
2.5. Базиси для теоретичних розрахунків коливних спектрів	42
2.6. Методика досліджень рентгенофотоелектронних спектрів	43
РОЗДІЛ 3.....	48
ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ОСОБЛИВОСТЕЙ РАМАН СПЕКТРІВ ТЕХНО- ЛОГІЧНО МОДИФІКОВАНОГО GeS₂ (T₁V_J) ПРИ ПРИРОДНОМУ СТАРІННІ ТА РЕЗУЛЬТАТІВ ТЕОРЕТИЧНИХ РОЗРАХУНКІВ КОЛИВНОГО СПЕКТРУ КІЛЬЦЕВИХ КЛАСТЕРІВ Ge_NS_M.....	48

3.1. Моделювання коливних спектрів кластерів Ge_nS_m в програмі Gaussian 09 .	48
3.2. Взаємозв'язок Раман спектрів $c\text{-GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_j)$ та результатів теоретичного розрахунку коливних спектрів кільцевих кластерів Ge_nS_m	54
3.3. Дослідження структури ближнього порядку стекол $\text{GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_j)$ методом мікро-Раман спектроскопії при природному старінні	60
3.4. Спектри фотолюмінесценції технологічно модифікованого GeS_2 при температурі рідкого азоту	63

РОЗДІЛ 4. 69

РЕНТГЕНОФОТОЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ ТА СПЕКТРИ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ПРИ ЗМІНІ ЕНЕРГІЇ ЗБУДЖЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ ПОРОШКІВ ПП- GeO_2 , КРИСТАЛІВ БЕТА- GeS_2 ТА GeS ТА ТЕХНОЛОГІЧНО МОДИФІКОВАНОГО СКЛА GeS_2 69

4.1. Рентгенофотоелектронні спектри та спектри фотолюмінесценції в інфрачервоній, видимій та ультрафіолетовій частинах спектру промислових порошків пп- GeO_2 , кристалів $\beta\text{-GeS}_2$ та GeS при зміні енергії збудження	69
4.1.1. Рентгенофотоелектронні спектри промислових порошків пп- GeO_2	69
4.1.2. Спектри фотолюмінесценції промислових порошків пп- GeO_2 при різних енергіях збудження	71
4.2. Раман, рентгенофотоелектронні спектри та фотолюмінесценція при різних енергіях збудження полікристалічного $\beta\text{-GeS}_2$ при природному старінні	77
4.2.1. Раман та рентгенофотоелектронні спектри полікристалічного $\beta\text{-GeS}_2$ при природному старінні	77
4.2.2. Спектри фотолюмінесценції при зміні енергії збудження полікристалічного $\beta\text{-GeS}_2$ при природному старінні	81
4.3. Раман спектри та фотолюмінесценція при різних енергіях збудження монокристалічного GeS при природному старінні	84
4.3.1. Раман спектри монокристалічного $\kappa\text{-GeS}$ при природному старінні ...	84
4.3.2. Фотолюмінесценція при різних енергіях збудження монокристалічного $c\text{-GeS}$ при природному старінні	88
4.4. Рентгенофотоелектронні спектри та спектри фотолюмінесценції $c\text{-GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_j)$ при природному старінні	91
4.4.1. Рентгенофотоелектронні спектри полірованої поверхні $\text{GeS}_2(\text{T}_2\text{V}_2)$ при природному старінні	91
4.4.2. Спектри фотолюмінесценції сколу $c\text{-GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_j)$ при старінні в природних умовах, зняті при енергії збудження 2.48 eV	97

<i>4.4.3. Спектри фотолюмінесценції сколу $c\text{-GeS}_2(T_iV_j)$ при старінні в природних умовах, зняті при енергії збудження 3.1 eV.....</i>	<i>98</i>
<i>4.4.4. Спектри фотолюмінесценції сколу $c\text{-GeS}_2(T_iV_j)$ при старінні в природних умовах, зняті при енергії збудження 4.6 eV.....</i>	<i>101</i>
<i>4.4.6. Край власного поглинання і фотолюмінесценція сколів стекел розрізу $\text{GeS}_2\text{-As}_2\text{S}_3$.....</i>	<i>106</i>
ВИСНОВКИ	109
ЛІТЕРАТУРА.....	111

ВСТУП

Актуальність теми досліджень. Виповнилося 70 років з дня відкриття напівпровідникових властивостей некристалічних твердих тіл (НТТ), відомих як халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) [1]. З того часу почалися їх інтенсивні дослідження як в фундаментальній, так і в практичній площинах [2-10]. Висока прозорість в ІЧ області спектру, ефекти перемикавання та індукованих змін стали основою застосування ХСН в голографії, оптоелектроніці, оптичному записі інформації [5-10]. В даний час неабиякий інтерес представляє використання стекел на основі GeS_2 для надшвидкісної передачі інформації оптичними хвилеводами і оптичними інтегральними схемами, створення кераміки для термічного відображення інформації, формування компонент літійових енергетично ємних батарей [8,9-11]. Серед ХСН склоподібний GeS_2 є також одним із канонічних модельних об'єктів при вивченні процесів та явищ в об'ємі та на поверхні некристалічних речовин. Стримуючим фактором для практичного використання ХСН в якості оптичних медіа-середовищ в халькогенідній фотоніці є деградація поверхні волокон під дією оточуючого середовища, що погіршує з часом їх хвилевідні властивості [10,12]. Недавно з'явилися перші публікації де показано, що і в об'ємному склоподібному GeSe_4 вплив вологи і температури суттєво впливає на зміну рівня пропускання в області краю власного поглинання [12]. Однією із ключових характеристик необхідних для розуміння процесів деградації поверхні стекел і їх запобіганню при дії оточуючого середовища є відомості про їх структуру [6,7,10-18]. Згідно дифракційних даних, локальне оточення атомів Ge в склоподібному (с) $c\text{-GeS}_2$, топологічно подібне до оточення атомів Ge в двовимірній (2-D) кристалічній високотемпературній фазі $\beta\text{-GeS}_2$ [6,7,10,13-17]. На основі аналізу 2-D структури $\beta\text{-GeS}_2$, було запропоновано шарувато-ланцюгову структурну модель стехіометричного бінарного скла $c\text{-GeS}_2$, відомому як «модель хімічно-упорядкованої фази» [13-17]. Однак, поряд зі стабільною 2-

D кристалічною фазою, в системі Ge-S існує тривимірна, 3-*D* низькотемпературна фаза α -GeS₂, структура якої побудована виключно із тетраедрів GeS₄, зв'язаних кутами [7,18]. В рамках теорії наногетероморфного склоутворення в [19] вважають, що при формуванні склоподібного стану із розплаву, в структурі *c*-GeS₂ повинні утворюватися фрагменти структури характерні як для α -GeS₂, так і для β -GeS₂. Існування коливних смуг в *c*-GeS₂, характерних для α -GeS₂ виявлено в цілій низці робіт [20-25]. Методом Раман спектроскопії в структурі *c*-GeS₂ також було виявлено наявність «дефектних», гомополярних Ge-Ge та S-S зв'язків [16,17]. В той же час, при використанні методу нейтронної спектроскопії в [26] доказів існування таких зв'язків в *c*-GeS₂ не знайдено, а в [27] ставиться під сумнів наявність дефектних зв'язків в структурі *c*-GeS₂. Щоб зняти це протиріччя в [28] проведено комп'ютерне моделювання впливу умов одержання на структуру і температуру розм'якшення *c*-GeS₂ при загартуванні розплаву з різною швидкістю охолодження. Шляхом моделювання виявлено, що із зменшенням швидкості охолодження розплаву, число гомополярних зв'язків S-S та Ge-Ge в склі зменшується. Поряд з Раман спектроскопією для вивчення дефектів в об'ємі і на поверхні стекол ефективними методами є люмінесценція і рентгенофотоелектронна спектроскопія [29-34]. Моделі локалізованих станів в забороненій зоні некристалічних напівпровідників приведені в [35-38].

Форми і енергетичне положення максимумів у спектрах фотолюмінесценції стекол в залежності від енергії збуджуючих фотонів в поєднанні з теоретичними розрахунками, могла б дати можливість отримати інформацію про природу люмінесцентних центрів. Наявність ковалентних зв'язків в ХСН дозволяє використати першопринципні методи для проведення розрахунків частотного спектру і енергетичних станів фрагментів структури стекол в кластерному наближенні [17]. Відомо, що кристалічний і аморфний германій (a-Ge) і кремній (a-Si) проявляють фотолюмінесценцію як з об'єму так і з їх поверхні [39]. Причому з поверхні a-Si спостерігається

люмінесценція у видимій області спектру, тоді як ФЛ з об'єму по положенню максимуму корелює з значенням ширини забороненої зони [39]. Недавно в стеклах Ge-S при кімнатній температурі була виявлена фотолюмінесценція у видимій області ~ 2.2 eV [40], однак типовою для ХСН є ФЛ, максимум якої спостерігається при енергії, рівній половині ширини забороненої зони ($E_g/2$) [29-31,34]. Видима ФЛ в області 2.2 - 2.3 eV спостерігається в кварцеподібному кристалічному і некристалічному GeO_2 , порошкоподібному GeO_2 , нанодротах GeO_2 , наноструктурованому і пористому Ge [41-48]. Тому на даний час невідомо, чи зв'язана видима ФЛ в стеклах Ge-S з об'ємними властивостями стекол, чи подібно до окиснення кристалічного германію, відображає наявність природного окису на поверхні. Видиму фотолюмінесценцію в GeO_2 зв'язують з дефектами в субстехіометричному GeO_x [48]. Локальні дефекти в оксидах германію детально вивчаються протягом кількох останніх десятиліть [41-48]. Однак люмінесцентні властивості ХСН та оксидів германію при зміні енергії збудження поки що вивчені недостатньо, що ускладнює порівняння результатів приведених в літературі і одержаних при різних енергіях збудження і співставлення з даним по моделюванню люмінесцентних властивостей дефектів [48]. Порівняння експериментальних досліджень люмінесценції з результатами моделювання і дослідженнями рентгенофотоелектронних (РФ) та Раман спектрів могло б зіграти тут істотну роль в структурній інтерпретації спектрів фотолюмінесценції. Таким чином фундаментально-науковий інтерес таких досліджень обумовлений відсутністю надійних і однозначних експериментальних та теоретичних даних про структуру ближнього і середнього порядку дисульфїду германію та природу нанофазних включень при різній термічній передісторії одержання стекол, що надало б можливість інтерпретувати процеси деградації їх поверхні при природному старінні. Тому дослідження взаємозв'язку умов одержання і емісійних властивостей стекол дисульфїду германію при створенні твердотільних матеріалів (в т.ч. наноструктурованих) із наперед заданими властивостями і їх довготермінова

експлуатація є вкрай важливими, а проблема визначення структури ближнього та середнього порядку і природи нанофазних включень в халькогенідних медіа-середовищах, особливостей процесів деградації поверхні при природному старінні залишаються актуальними й сьогодні. Дослідження емісійних властивостей стекол на основі дисульфїду германію, а також закономірностей їх зміни при варіюванні методу одержання стекол або введення в розплав третього елемента, з одного боку розширюють уявлення про емісійні властивості стекол, а з іншого - дозволяють оптимізувати умови одержання стабільних стекол для халькогенідної фотоніки, що і зумовлює актуальність роботи.

Мета і задачі досліджень. Метою досліджень приведених в монографії є вивчення впливу перебудови структури ближнього та середнього порядку в некристалічному дисульфїді германію при технологічній модифікації на деградацію поверхні при природному старінні.

Предметом досліджень є некристалічний дисульфїд германію одержаний в різних технологічних умовах та потрійні стекла на його основі.

Методи дослідження. Достовірність та обґрунтованість отриманих наукових результатів базується на використанні загальновизнаних експериментальних і теоретичних методик досліджень в Україні та в Угорщині. Зокрема:

–першопринципні (*ab initio*) розрахунки виконані на кафедрі твердотільної електроніки УжНУ за допомогою програмних пакетів **Gaussian-09**, **GAMESS (US)**, **HyperChem** та із використанням ресурсів обчислювального кластеру Інституту електронної фізики НАНУ України (м. Ужгород);

– вимірювання Раман спектрів стекол, порошоків, полі- і монокристалів проводилося на мікро-раманівському спектрометрі Renishaw 1000;

– спектри фотолюмінесценції при зміні енергії збудження знімалися на спектрофлуориметрі "Fluorolog FL 3-22" виробництва фірми "HORIBA Jobin-Yvon Inc.", Франція;

– край власного поглинання стекол при зміні складу і умов одержання досліджувався на спектрофотометрі СФ-46 методом двох товщин з точністю 10 %;

– рентгено-фотоелектронні спектри порошків, полі- і монокристалів, знімались на установці Specs GmbH, виробництва Берлін, Німеччина;

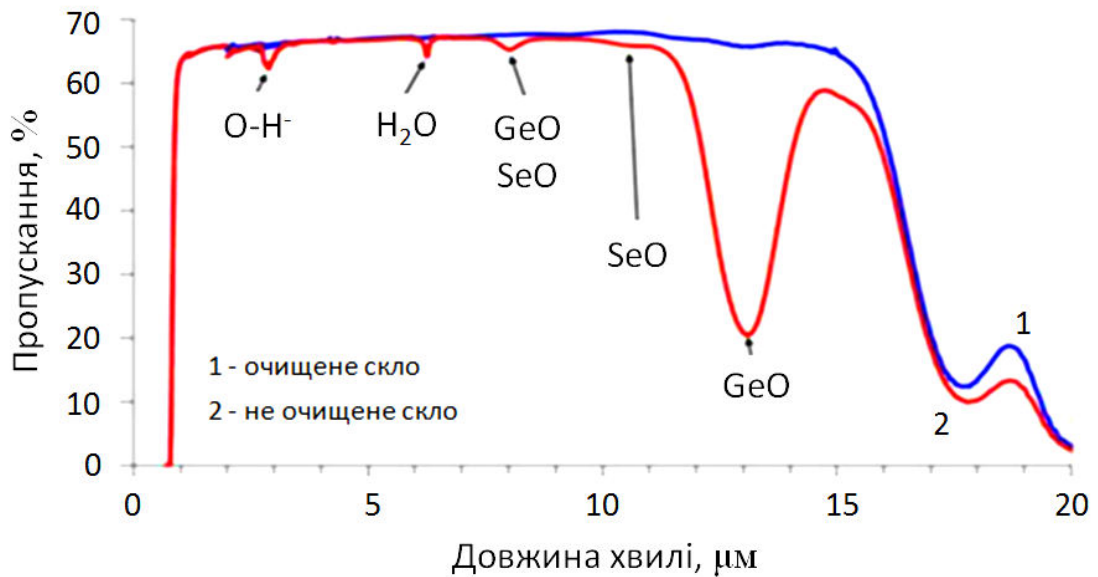
– інтерпретація експериментальних результатів проведена з урахуванням сучасних досягнень теоретичних та експериментальних робіт в галузі фізики некристалічних твердих тіл.

Обґрунтованість і достовірність результатів, викладених у роботі, забезпечена використанням комплексу сучасної апробованої експериментальної техніки, взаємодоповнюючих методик та методів вимірювання, підтверджується багаторазовим повторенням експериментів і відтворюваністю результатів на багатьох зразках, а також узгодженням експериментальних результатів з теоретичними, порівнянням з даними інших авторів, де це було можливо.

РОЗДІЛ 1.

СТАН ПРОБЛЕМИ

1.1. Оксидні домішки в матриці структури халькогенідних стекол

Рис. 1.1. Спектр пропускання скла $c\text{-GeSe}_2$ [55].

В 1953 році було заявлено про високе пропускання халькогенідного скла - трисульфиду миш'яку ($c\text{-As}_2\text{S}_3$), в інфрачервоній області спектру [49,50]. Дослідження розчинності $c\text{-As}_2\text{S}_3$, що були проведені через декілька років, показали [51], що рівень розчинності у воді, $c\text{-As}_2\text{S}_3$ такий же, як у відомого на той час оптичного матеріалу - склоподібного SiO_2 , що послужило підставою про віднесення $c\text{-As}_2\text{S}_3$ до слабозчинних оптичних середовищ, придатних для практичного застосування в ІЧ оптиці. Однак вже в 60-70 роки минулого століття було виявлено, що рівень пропускання халькогенідних напівпровідникових стекол (ХСН) в ІЧ області спектру є домішково-чутливим [52-60]. В інтервалі від 2 до 14 мкм на рівень пропускання ХСН впливають, в першу чергу, домішки кисню, вуглецю й сірки [53-60]. Частоти коливань валентних зв'язків атомів цих елементів локалізовані саме в

ближній і середній ІЧ області спектру (рис. 1.1) [53,55,56]. Домішковий кисень, хімічно пов'язаний переважно з миш'яком і германієм, є відповідальними за смуги поглинання в області 450 - 1350 cm^{-1} (Табл.1.1) [56].

Таблиця 1.1

Положення максимумів у спектрах ІЧ поглинання основних домішок в стеклах систем Ge(As)-S(Se) [53,56].

Склад функціональних груп, що приводять до поглинання	Положення максимумів у спектрах поглинання, мкм
OH ⁻	2.92
S-H	4.01; 3.65; 3.11; 2.05
Se-H	7.8; 4.57; 4.12; 3.53; 2.32
Ge-H	4.95
As-H	5.02
P-H	4.35
H ₂ O	6.31; 2.86; 2.79
Ge-O	12.8; 7.9
P-O	8.3
CO ₂	4.33; 4.31; 15.0
C-O-S	4.95
CSe ₂	7.8
CS ₂	6.68; 4.65
As-O	15.4; 12.7; 9.5; 8.9; 7.9; 6.0
Se-O	10.67; 11.06
Si-O	9.1-9.6
Не ідентифіковані	4.65; 5.17; 5.56; 6.0

У середині минулого століття при одержанні особливо чистих халькогенів (S, Se,Te) керувалися стандартами, що відображали потреби напівпровідникової техніки і на промисловому рівні контролювався вміст

домішок металів на рівні 10^{-4} - 10^{-5} мас.%, а концентрація ряду домішок, таких як вуглець, кисень, водень в халькогенах залишалась високою (10^{-2} - 10^{-3} мас.%) [55]. В той же час в стеклах вуглець викликав надмірне поглинання в короткохвильовому діапазоні і був присутнім в склі у вигляді гомоланцюгів, сполук з іншими домішковими елементами або халькогенами [53-57]. Вуглець також утворює гетерофазні включення, що призводить до додаткових оптичних втрат за рахунок поглинання та розсіювання [14,55,56]. Промислова ступінь очистки миш'яку і халькогенів на початку 70-х років минулого століття виявилась достатньою для встановлення надійних значень ряду фізико-хімічних характеристик, однак виявилась абсолютно непринятною при вивченні оптичних акусто-оптичних і нелінійно-оптичних властивостей, порогів лазерного пробою ХСН [15,54,55-57]. Тому в Ужгородському університеті в Україні [54] і в лабораторіях інших країн світу вихідні для синтезу стекол елементарні матеріали стали піддавати додатковій очистці [56-59].

Таблиця 1.2

Вміст домішок у вихідній і очищеній сірці (ppm wt) [55].

Домішка	Вихідна сірка ОСЧ 15-3, ppm wt	Високочиста сірка, ppm wt
Bi, Cd, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, Zn, Ag, Ca,	<(0.03÷1)	<(0.03÷1)
Al	0.2	≤0.1
Cu	0.02	<0.01
Fe	0.2	<0.1
Mg	0.1	0.04
Si	200-30	0.1
Вміст частинок розмірами 50-100 нм.	> 10^9	< 10^4 см ⁻³

Так для отримання високочистої сірки були використані хіміко-термічний метод в комбінації з вакуумною дистиляцією [54-56,58,59] що в комплексі дозволяло знизити вміст гетерофазних мікрровключень і газоподібних домішок. В результаті дії високої температури відбувалася термодеструкція важких вуглеводнів з утворенням вуглецю, більш легких вуглеводнів і продуктів взаємодії цих речовин з сіркою [55]. Кінцева стадія очистки включала вакуумну дистиляцію [54-56]. Результати очистки сірки вище описаним методом представлені в табл.1.2.

Для очистки миш'яку від домішок кисню, сірки і селену використовують сублімацію в потоці водню [55,59]. На початковій стадії очистки миш'яку домішки металів та гетерофазних домішкових включень видаляються шляхом сублімації у відкритій, а потім закритій системі [55].

В табл. 1.3 представлені результати атомно-емісійного аналізу миш'яку, проведеного в [56], що пройшов дві стадії очистки сублімацією у вакуумі.

Таблиця 1.3

Вміст домішок в миш'яку, очищеному вакуумною сублімацією (хіміко-атомно-емісійний метод аналізу, ppm wt) [56].

Домішка	Концентрація після першої сублімації	Концентрація після другої сублімації
Mn, Bi, V, Mg, Sn, Ni, Pb, Ti, Ca, Co, Sb	<(0.02÷2)	<(0.02÷2)
Cu	0.1	≤0.02
Al	0.1	≤0.1
Ca	<1	<1
Fe	0.2	0.03
Ag	0.03	<0.007
Si	≤0.5	<0.5

Наявність діоксиду сірки в розплаві стекол призводить до взаємодії з основними компонентами скла і супроводжується збільшенням інтенсивності

смуг поглинання, що відносять до зв'язків As-O і S-S. Найбільший вплив на ІЧ пропускання стекол системи As-S має домішковий кисень через поглинання гідроксильною групою (Табл.1.1) [56]. В складних стеклах систем Ge-As-(Sb)S [57] було виявлено, що домішки в As (Sb) у шихті потрійних стекол є відповідальними за поглинання молекулярною водою, а домішки в сірці сприяють утворенню водневих ОН груп (рис.1.2). Положення смуг і їх віднесення в стеклах систем Ge-As(Sb)-S представлено в табл.1.3.

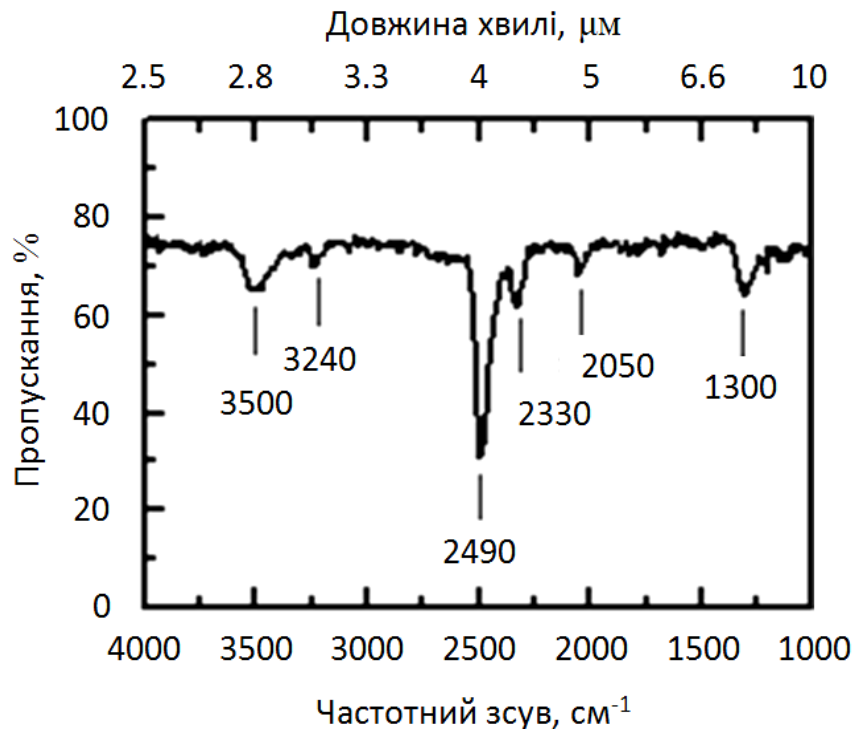


Рис. 1.2. Інфрачервоний спектр пропускання скла Ge-Sb-S з середньою координацією $z = 2,75$ [57].

Важливо підкреслити, що домішки, які вносить не очищений германій в стеклах, приводять до появи смуги $\sim 2050 \text{ см}^{-1}$ і віднесеної до C-O-S коливань [56]. Очистка германію виявилася найбільш трудомісткою від вмісту домішок і не завжди давала бажаних результатів [56].

Таблиця 1.4

Частотне положення смуг поглинання і значення коефіцієнта поглинання (см^{-1}) основних збруднюючих домішок в стеклах Ge–As(Sb)–S при зміні середнього координаційного числа (z) [57].

Z	3500 см^{-1} (H_2O)	3240 см^{-1} (–S–OH)	2490 см^{-1} (–S–H)	2330 см^{-1} (H_2S)	2050 см^{-1} ($\equiv\text{C–O–S–}$)	1580 см^{-1} (H_2O)	1300 см^{-1} (–S–O– або As_4O_6)
Розріз $\text{As}_2\text{S}_3\text{–GeS}_2$							
2.43	0.28	0	0.28	0	0	0.20	0.05
2.48	0.29	0.01	0.37	0	0	0.10	0.12
2.53	0.16	0.03	0.50	0	0	0.02	0.11
2.63	0.04	0.03	0.56	0	0	0	0.09
Розріз $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{–GeS}_2$							
2.50	0.22	0	0.30	0.10	0	0.10	0.05
2.53	0.15	0	0.39	0.12	0	0.05	0.05
2.55	0.09	0.03	0.45	0.10	0	0.02	0.06
2.59	0.06	0.04	0.60	0.11	0	0	0.06
2.63	0.04	0.05	0.67	0.12	0	0	0.06
Розріз $\text{As}_2\text{S}_3\text{–Ge}_2\text{S}_3$							
2.56	0.15	0.04	0.90	0	0	0.04	0.08
2.64	0.12	0.06	1.10	0	0.01	0.02	0.11
2.72	0.07	0.04	0.86	0	0.01	0.01	0.16
2.76	0.05	0.04	0.80	0	0.03	0	0.10

Практично до кінця минулого століття відомості про вплив на прозорість халькогенідних стекол домішок інших елементів носили головним чином якісний характер. Був відсутній зв'язок між рівнем поглинання і концентрацією домішок, що ускладнювало формулювання вимог до чистоти вихідних компонент для синтезу стекол для оптичних застосувань. Практика використання халькогенідних стекол в силовій, волоконній, інтегральній, нелінійній оптиці та халькогенідній фотоніці [53-55,59-61] висунули вимогу

до чистоти і стабільності властивостей як в об'ємі так і на поверхні стекло, щоб зробити більш ефективним цільове використання цих матеріалів.

Одним з найважливіших напрямків в кінці 20 століття стала волоконна оптика середнього ІЧ спектру [55]. В [55] були визначені коефіцієнти поглинання волокон в максимумах смуг, зв'язаних з основними домішками, що забруднюють ХСН (рис.1.3). Як видно з рис.1.3., рівень поглинання домішкових функціональних груп S-H та H₂O складає вище 10⁴ дБ/км. Найбільш низькі втрати на рівні 12 дБ/км при 2.2 мкм були одержані у волокнах As₂S₃ з вмістом кисню 10⁻⁷, водню, вуглецю - 10⁻⁶ мас.%, субмікронних включень - <10⁴ см⁻³ [60].

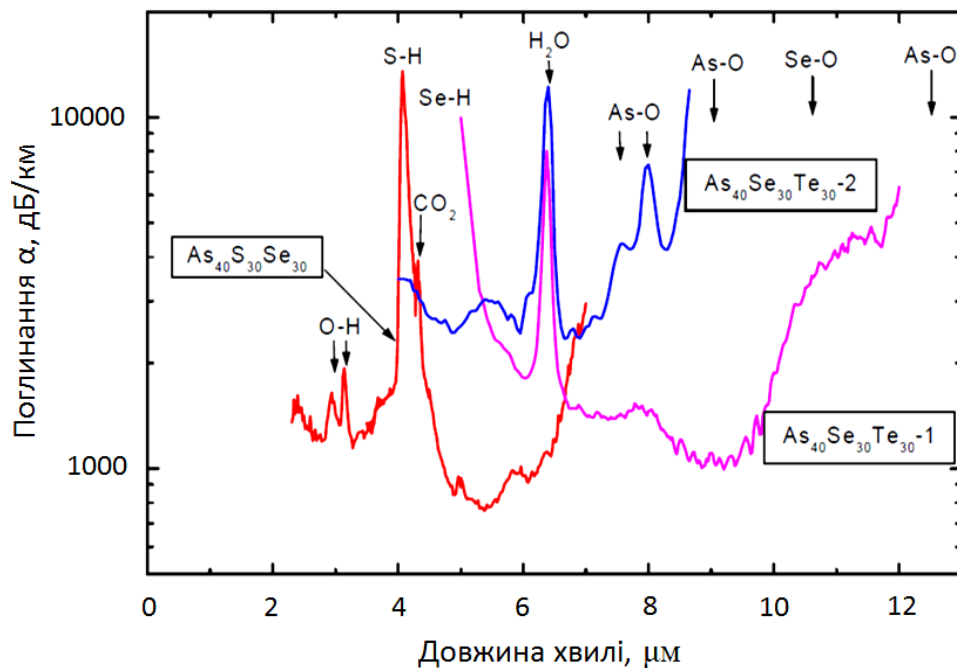


Рис.1.3. Спектри поглинання волокон на основі потрійних стекло систем As-S(Se)-Te (конкретні склади і функціональні групи домішок вказані на рис.) [55].

Однією з важливих проблем при хвилевідному поширенні світла у хвилеводах є вплив поверхні волокна [60,61] на процес проходження світла. Роль води на процес деградації поверхні і вплив на пропускання скла GeSe₄ в залежності від часу витримки і температури деіонізованої води

досліджувалося в [12]. Як видно з рис. 1.4., вже при температурі 40 °С із зростанням часу витримки у воді ІЧ пропускання в ближній ІЧ області спектру суттєво зменшується. Можливі продукти корозії скла GeSe_4 ілюструють формули (1) та (2) [12].

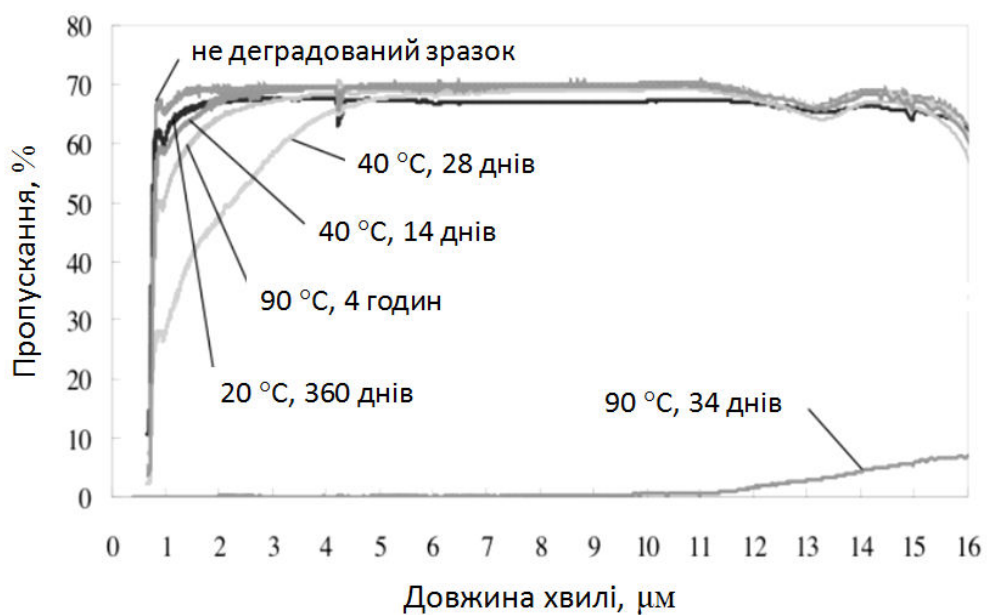
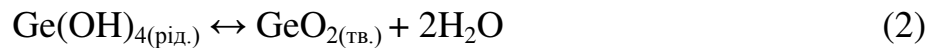
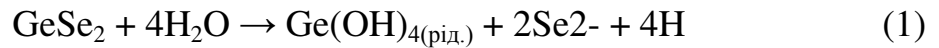


Рис. 1.4. Інфрачервоний спектр пропускання скла s-GeSe_4 в залежності від часу витримки і температури деіонізованої води [12].

Однак експериментальними методами їх наявність на поверхні халькогенідних стекл не досліджувалася. Халькогеніди миш'яку і германію являються одними із самих перспективних матеріалів для ІЧ оптики [62-65]. Тому дослідження процесів деградації їх поверхні є важливим для вибору умов їх тривалої експлуатації. Одними з ефектих і чутливих методів дослідження поверхневих і об'ємних властивостей напівпровідникових матеріалів є емісійні методи [41-48].

1.2. Рентгенофотоелектронні та люмінесцентні спектри окиснених поверхонь об'ємного, наноструктурованого та пористого германію

1.2.1. Ренгено-фотоелектронні спектри та окиснення поверхні кристалічного германію та нанодротів на його основі

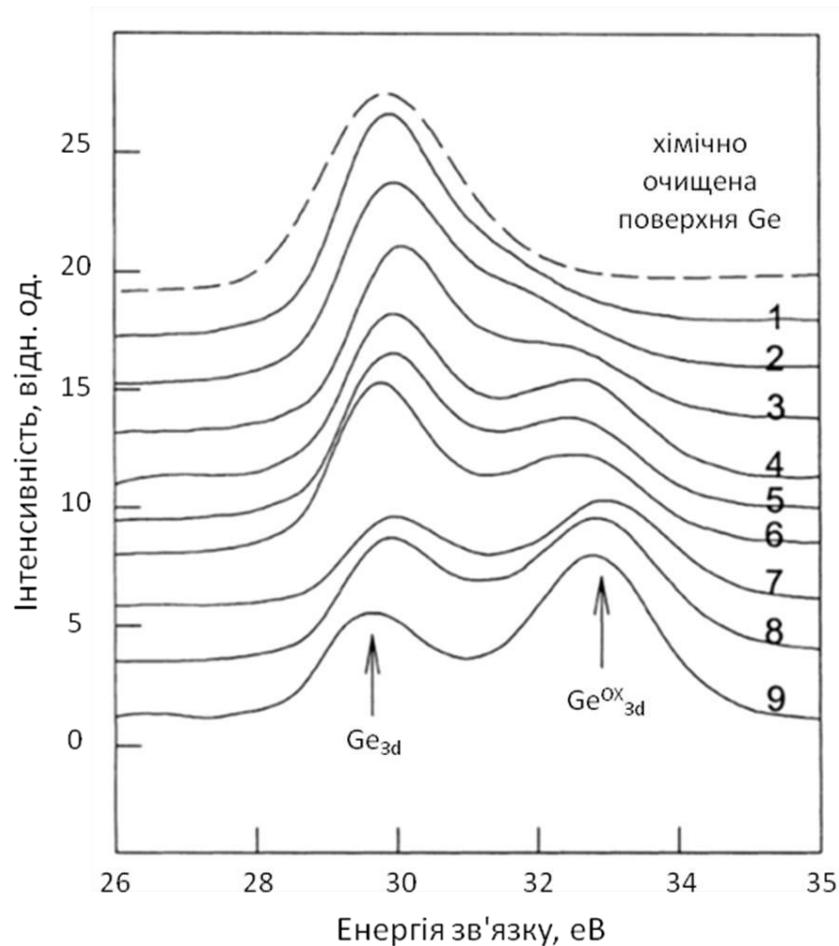


Рис. 1.5. Еволюція Ge3d спектрів знятих протягом 15 хвилин з поверхні монокристалічного Ge вздовж напрямку [011] при різних тисках повітря у робочій камері (Торр): 1 - 0.05; 2 - 0.5; 3 - 5; 4 - 50; 5 - 150; 6 - 300; 7 - 450; 8 - 600; 9 - 760. Для порівняння пунктирною лінією показано Ge3d спектр хімічно очищеної поверхні Ge [68].

Окиснення поверхні кремнію вздовж різних кристалографічних напрямків при сухому і вологому окисненнях добре вивчене і закономірності росту SiO₂ наведені в посібниках по технології виготовлення

напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем [66]. В цих пристроях оксид кремнію, як діелектрик, відіграє важливу роль і його функція добре описана як в дифузійних, так і в польових транзисторах [67].

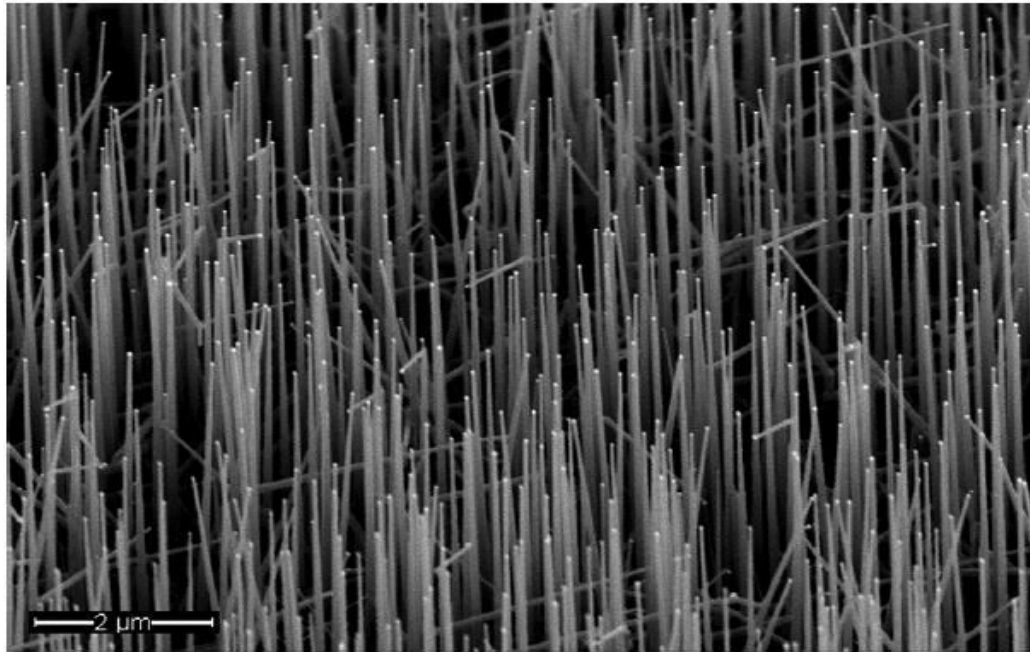


Рис. 1.6. Монокристалічні нанодроти германію на кремнієвій підкладинці, вирощені методом пара-рідина-тверда фаза в присутності в якості каталізатора частинок золота [68].

Менш вивчені закономірності росту оксиду германію на поверхні кристалічного германію і нанодротах (рис.1.6). Опір кристалічного германію є нижчим, а рухливість носіїв заряду є вищою в порівнянні з кристалічним кремнієм [67]. Все ще вважають, що на основі германію можна створити швидкодійні польові тразистори [67]. Однак проблема впирається на розробці процесу виготовлення стабільного окису на поверхні кристалічного германію [69]. Одним із методів, що дозволяє вичити формування окисної фази на поверхні германію є рентгенівська фотоелектронна спектроскопія [70]. Відомо, що на повітрі природній окисел завжди формується на свіжеочищеній поверхні германію і кремнію [67-69].

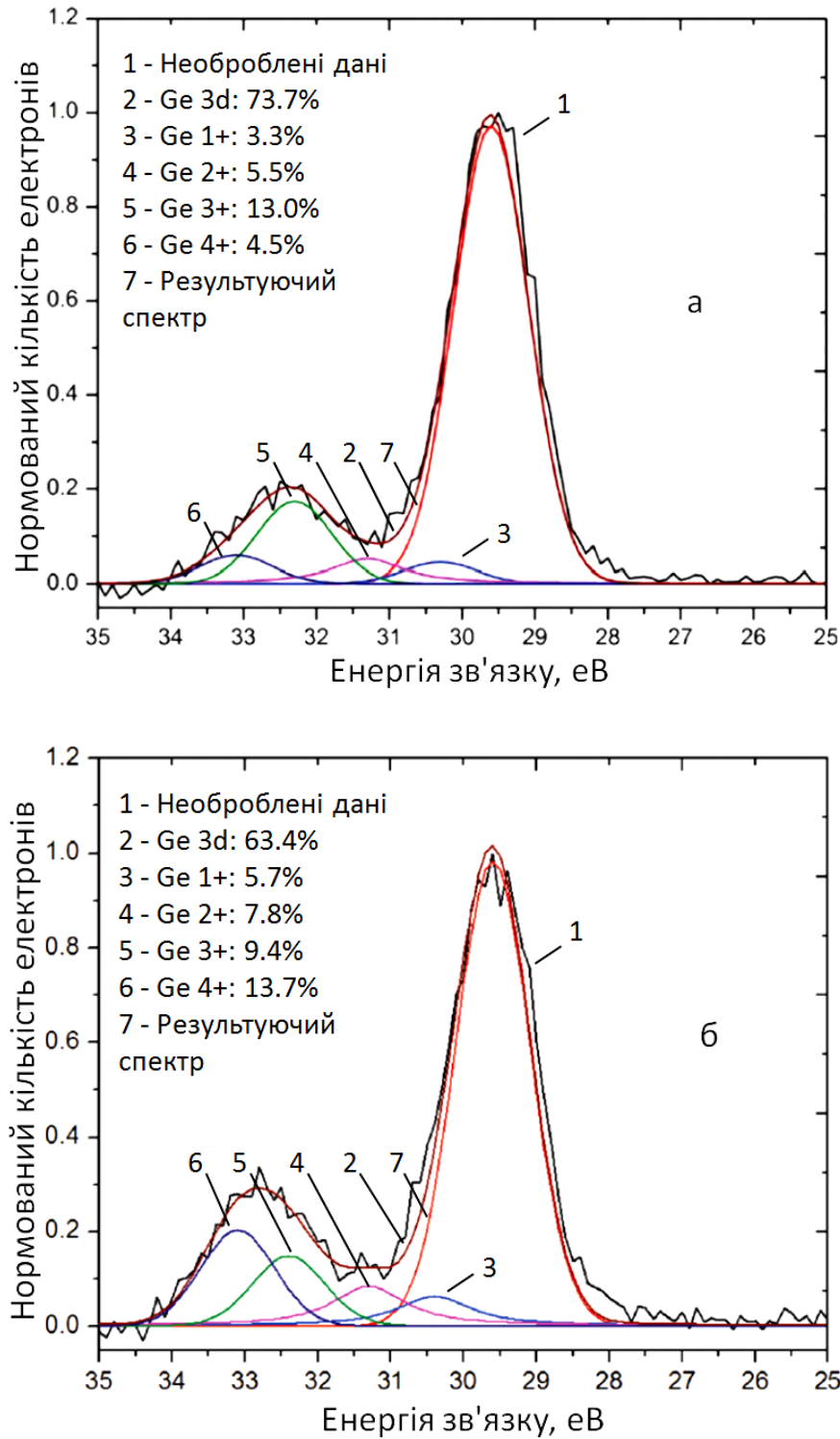


Рис. 1.7. Хімічний стан оксидів германію в Ge3d рентгено-фотоелектронному спектрі одержаний шляхом розбиття на складові (фітінгу) зразка одержаного при проведенні окиснення шляхом нагріву в печі в атмосфері кисню при 220 °С протягом (а) однієї години та (б) протягом 3 годин [70].

З рис. 1.5. легко бачити, що для очищеного германію максимум $\text{Ge}3d$ спектру знаходиться при 29.6 eV і положення цього максимуму часто використовується як калібровочне [71]. З ростом тиску в камері до 0.5 Торр зростає інтенсивність максимуму, що спостерігається при ~ 32 eV, а з подальшим ростом тиску кисню в камері, максимум зсувається до 33 eV [70]. В перших роботах по вивченню процесу окиснення германію методом рентгено-фотоелектронної спектроскопії було встановлено, що на один зв'язок Ge-O приходить приблизно 0.85 eV і з ростом часу окиснення положення максимуму в $\text{Ge}3d$ спектрі зсувається в область вищих енергій і енергетичний зсув для GeO_2 складає 3.4 eV по відношенню до положення максимуму в чистому Ge [73]. Тому весь $\text{Ge}3d$ спектр з окисненої поверхні германію стали розбивати на складові (рис.1. 7). Як видно з рис. 1.7, $\text{Ge}3d$ спектр розбивається на складову яка відповідає максимуму чистого Ge, а також складові $\text{Ge}1+$, $\text{Ge}2+$, $\text{Ge}3+$, $\text{Ge}4+$ із зсувом на 0.85 eV у високоенергетичну область. Числа 1-4 біля Ge вказують на число зв'язків Ge-O. З рис. 1.7. (б) видно, що із ростом часу відпалу в атмосфері кисню окисненого на повітрі монокристалічних нанодротів германію, зростає доля атомів германію з координацією 4, що відповідає GeO_2 . Наявність в структурі оксиду германію з меншою координацією по кисню, вказує на присутність субстехіометричного оксиду [71-74]. При розбитті на складові (рис.1.10, (а)) було виявлено, що при відпалі германієвої підкладинки на повітрі протягом однієї години доля оксиду германію з потрійною координацією максимальна і складає 13%. З ростом часу відпалу максимум $\text{Ge}3d$ спектру зсувається до 33 eV і в ньому переважає доля оксиду, характерна для четверної координації германію по кисню в тетрадрах GeO_4 (рис.1.7, (б)). Швидкі стани пасток, пов'язані з дефектами в нестехіометричному оксиді германію на межі розділу оксид-германій приводять до нерадіаційної рекомбінації фотозбуджених носіїв заряду [75]. При зростанні часу відпалу окиснених нанодротів германію і зростанні частки атомів германію з четверною координацією по кисню, прикорйова люмінесценція, пов'язана з непрямыми переходами в

германії, стає більш інтенсивною. Зростання інтенсивності ФЛ пов'язують з пасивуючою роллю окису у формі GeO_2 [75]. Роль конфайнмент ефекту тут вважається нехтовно малою, оскільки діаметр нановолокон Ge складає 40 нм, а радіус Бора – 24 нм [75]. Із зростанням часу відпалу у атмосфері кисню зростає інтенсивність міжзонної люмінесценції. Причому спостерігається перерозподіл інтенсивності за рахунок збільшення довгохвильової складової при 1750 нм, яку зв'язують з непрямыми переходами в порівнянні з короткохвильовою при 1600 нм, яку зв'язують з прямими переходами в германії [75]. Однак для характеристики поверхні германію важливо з'ясувати природу фотолюмінесценції центрів з поверхні наноструктурованого і окисненого германію, які відповідно пов'язують із конфайнмент-ефектом або субстехіометричним оксидом. Максимуми цих смуг ФЛ лежать у ІЧ, видимій і ультрафіолетовій областях спектру [76-78].

1.2.2. Фотолюмінесцентні спектри з поверхні наноструктурованого і пористого германію

Прикладом для проведення досліджень наноструктурованого германію послужили роботи по одержанню і дослідженню наструктурованого кремнію [79,80]. Непрямі оптичні переходи в кремнії впливають на випромінювальну рекомбінацію, що обмежує використання кристалічного кремнію в якості випромінювача світла. Проте, модифікація кристалічного кремнію шляхом формування кремнієвих нанокристалів, квантових точок або пористого кремнію призводить до емісії світла, що створює потенційні можливості виготовлення випромінюючих структур [80]. Емісія світла з наноструктури, в силу величезного потенціалу для використання в оптико-електронних приладах і інтегральних схемах, стала предметом широких досліджень [81-84]. Шляхом ретельної характеристики та порівняння серій зразків свіжоприготованого і окисненого нанокристалічного кремнію було висловлено допущення, що в процесі випромінювальної рекомбінації значну

роль може відігравати квантово-розмірний ефект [79]. При зміні середнього розміру НК від 1 до 5 нм положення максимумів ФЛ свіжоприготованого пористого p-Si зсувається в широкому інтервалі довжин хвиль 400-800 нм (1.55-3.1 eV), що узгоджувалося з розрахунками по розмірному квантуванню рівнів в квантових точках Si. В той час як положення максимумів ФЛ окисненого p-Si залишається незмінним при розмірах НК менш ніж ~ 2.5 нм (рис. 1.8) [80]. Однак майже відразу з'явилася інша точка зору, суть якої полягає в тому, що видима люмінесценція при кімнатній температурі в пористому кремнії може бути обумовлена поверхневими станами або люмінесценцією з поверхні сполук кремнію молекулярної природи [77].

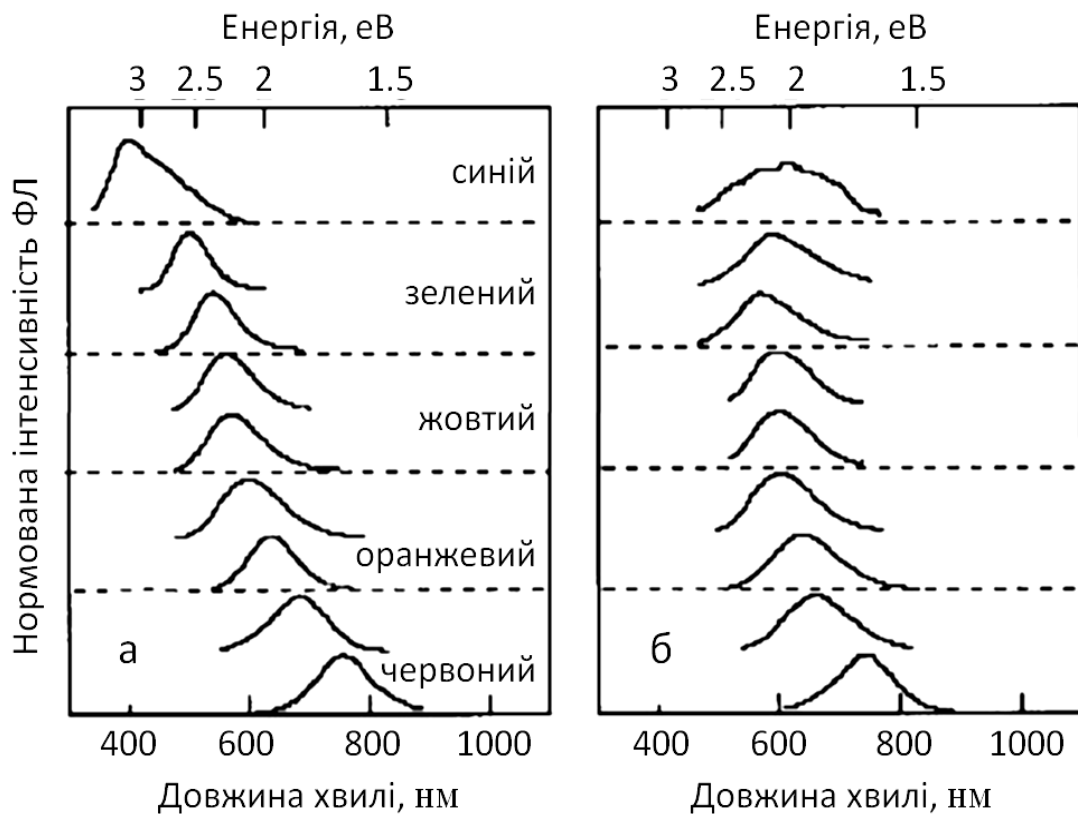


Рис. 1.8. Положення максимумів ФЛ свіжоприготованого p-Si при зміні середнього розміру НК від 1 до 5 нм після витримки в інертній атмосфері (а) і на повітрі (б) [79].

Після більш ніж двох десятиліть інтенсивних досліджень все ще не сформувався консенсус в цьому питанні. На даний час для обговорення

природи емісії з квантових точок Si пропонується модель, яка включає в себе ядро, поверхню і границю поділу [80-84].

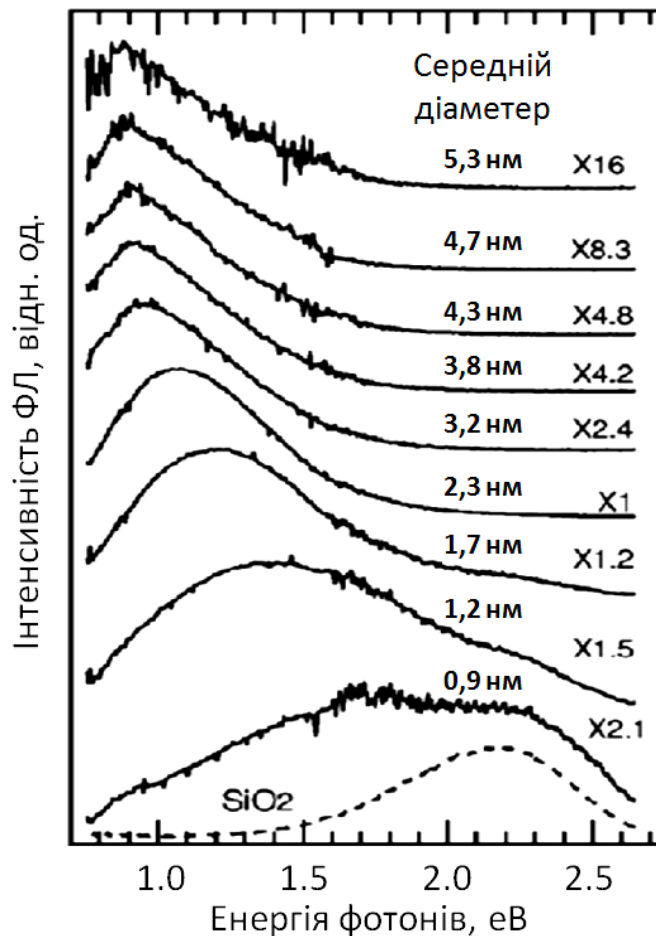


Рис. 1.9. Спектри ФЛ нанокристалічного Ge (розміри наночастинок представлені на рис.) в шарі SiO₂ [78].

Германій є близьким структурним і електронним аналогом Si. Вважають, що НК Ge з розмірами 0.9-5.3 нм в матриці SiO₂ відповідальні за ФЛ в ближньому ІЧ діапазоні спектру – 1.54 - 0.88 еВ (800 - 1400 нм) (рис.1.9). Положення максимумів і інтенсивність цієї ФЛ змінюється зі збільшенням розміру НК, як це і повинно бути відповідно до ефекту квантового обмеження в квантових точках (КТ) Ge [77]. Вважають [85], що такий енергетичний зсув максимумів при зменшенні розмірів НК Ge не є таким великим по відношенню до значення ширини забороненої зони кристалічного Ge (0.66 еВ) і зміна положення і інтенсивності ФЛ є більш

реалістичною для НК Ge (рис. 1.9), ніж для пористого p-Ge. Все ще залишається дискусійним питанням природа ФЛ наноструктурованого і пористого германію у видимій і УФ частинах спектру [82-89]. Дослідження фотолюмінесценції пористого германію привели авторів [89] до висновку, що люмінесценція при 2.2 - 2.4 еВ, обумовлена переходами не всередині НК, а в навколишній оксидній оболонці GeO_x .

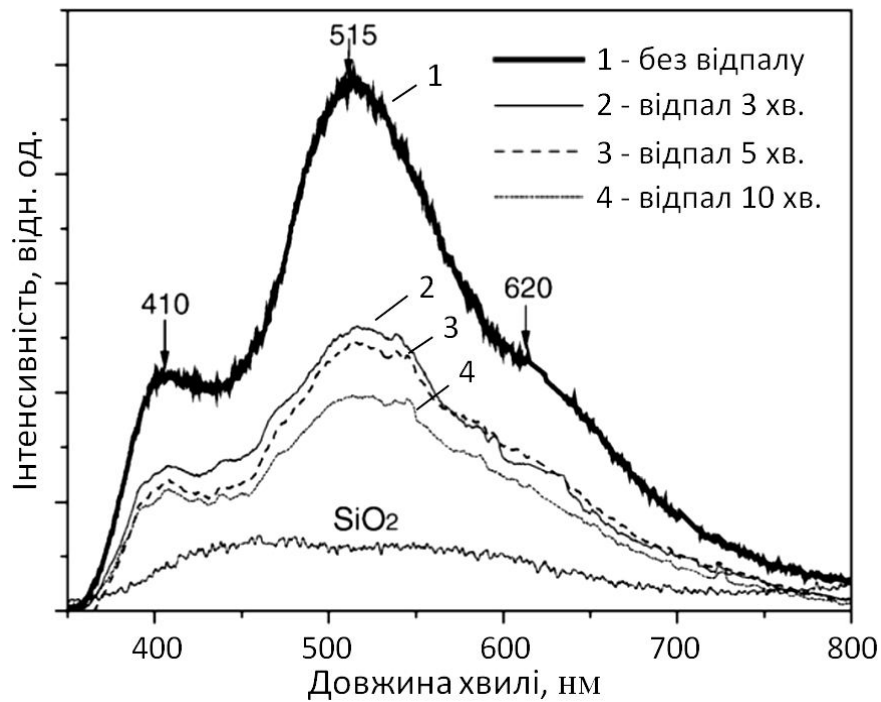


Рис. 1.10. Фотолюмінесценція при кімнатній температурі пористих плівок германію при різній тривалості відпалу [89].

Ретельні дослідження, проведені в більш пізніх роботах [90,91], показали, що природа смуг ФЛ, які спостерігаються в інтервалі енергій 2 - 3 еВ, може бути пов'язана з інтерфейсами з НК Ge або безпосередньо в оксидній матриці. Було виявлено, що як і катодо- так і фотолюмінесценція при 2.2 еВ (560 нм), також властива кварцеподібному $q\text{-GeO}_2$ [93]. Ширина забороненої зони $q\text{-GeO}_2$ складає ~ 5.5 еВ [85,86], що значно більше від енергетичного положення максимумів у спектрах ФЛ. В рутилоподібній формі кристалічного $r\text{-GeO}_2$ максимум катодо- і фотолюмінесценції спостерігається

при ~ 3.2 eV [84]. Максимум катодо- і фотолюмінесценції аморфного GeO_2 , як кварцеподібного і кристалічного розміщений при ~ 2.2 eV [84].

Подібність спектру ФЛ аморфного $a\text{-GeO}_2$ та кварцеподібного $q\text{-GeO}_2$ пов'язують з подібністю структури ближнього порядку - тетраедрами GeO_4 і формуванням в їх структурі подібних дефектів [85]. Про це свідчить і порівняння Раман спектрів $q\text{-GeO}_2$ та $a\text{-GeO}_2$ [86]. В Раман спектрі тригональної (кварцеподібної) форми кристалічного GeO_2 моди A_1 виявлені при 263, 330, 444, і 881 cm^{-1} ; E моди при 123 (TO+LO), 166 (TO+LO), 212 (TO), 330 (TO), 516 (LO), 593 (LO), 860 (TO), 960 (TO), і 973 cm^{-1} (LO). E моди при 372 (LO), 385 (TO), 492 (TO), 583 (TO) and 949 cm^{-1} (LO) [86]. В Раман спектрі рутилоподібної поліморфної модифікації проявляються три сильні смуги в інтервалі 150–1200 cm^{-1} при 173 (B_{1g}), 701 (A_{1g}) і 873 (B_{2g}) cm^{-1} [86].

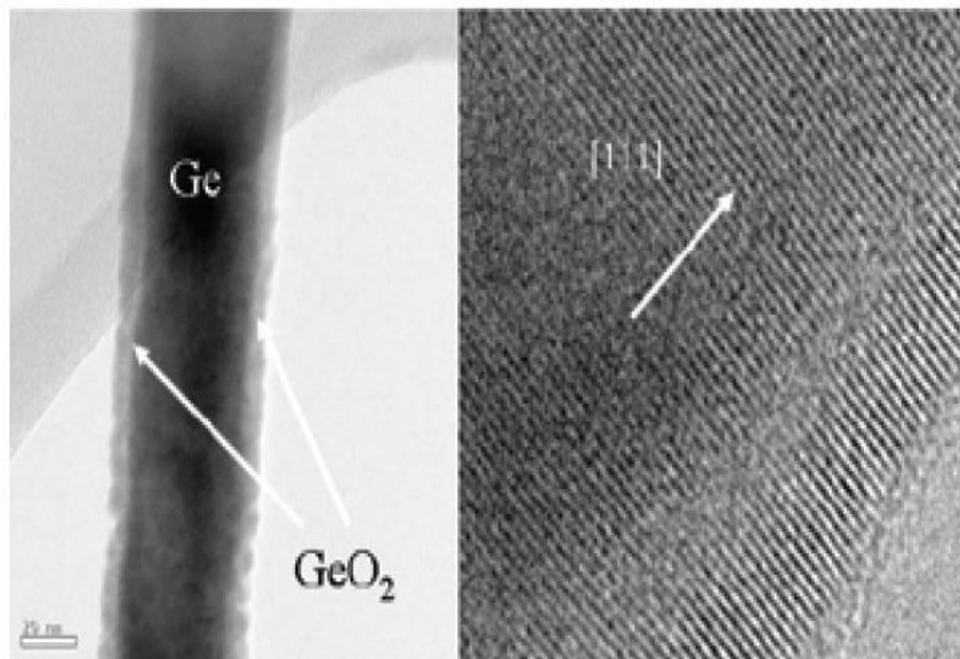


Рис. 1.11. Мікрофотографія нановолокна кристалічного германію з окисненим шаром на поверхні [41].

Подібно до кристалічного SiO_2 [84] дефекти, що можуть бути присутніми в вихідному оксиді германію, пов'язують з відхиленнями в

стехіометрії, що виникають при рості або осадженні GeO_2 (нестача або надлишок кисню) [49]. Деякий тип дефектів може формуватися при радіаційному пошкодженні матеріалу [84]. Відомі наступні типи дефектів [49]: трьохкоординований атом германію (E' -центр); двокоординований атом германію $=\text{Ge}$; нейтральна киснева дивакансія (НКД); германій-германієвий зв'язок Ge-Ge ; нейтральна киснева моноакансія (НКМ); однокоординований атом кисню; «немостиковий» атом кисню (НАК).

Для спостереження росту числа дефектів на межі розділу нановолокон Ge/GeO_x досліджувалася температурна залежність спектрів фотолюмінесценції при збудженні енергією 3.82 eV (325 нм) [41]. Було виявлено, що при зростанні температури від 10 до 300 К інтенсивність фотолюмінесценції зростає, однак положення максимуму і форма кривої практично не змінюється. Зростання інтенсивності ФЛ з температурою відповідає існуючій точці зору, що температура активує збільшення числа дефектів [41]. В результаті проведення фітінгу, були одержані положення максимумів у спектрі ФЛ нановолокна Ge при $T=300$ К [41]: при 387 нм (3.2 eV), 402 нм (3.1 eV), 433 нм (2.86 eV) та 483 нм (2.57 eV).

1.3. Спектри люмінесценції нановолокон кварцеподібного $q\text{-GeO}_2$ при збудженні рентгенівським випромінюванням (XEOL) та біляпорогова тонка структура рентгенівських спектрів поглинання (XANES)

Одним з ефективних методів дослідження локальної атомної та електронної системи речовин в конденсованому стані, є метод рентгенівської спектроскопії поглинання (міжнародний термін XAFS - X-Ray Absorption Fine Structure) [41,90,91]. XAFS-спектроскопія як метод дослідження полягає у вивченні тонкої структури, що з'являється у спектрах рентгенівського поглинання поблизу країв поглинання рентгенівського випромінювання атомами, що утворюють речовину. XAFS підрозділяється на XANES або

NEXAFS (X-ray Absorption Near Edge Structure - біляпорогова тонка структура рентгенівських спектрів поглинання) і EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure - дальня тонка структура рентгенівських спектрів поглинання). Схематичне зображення виникнення люмінесценції із 1s стану за допомогою збудження рентгенівським випромінюванням (XEOL) ілюструє рис. 1.12. При зміні енергії збудження ФЛ Ge L-краю від докрайового (1214.0 eV), крайового (1219.4 eV) і понадкрайового було виявлено, що інтенсивність ФЛ незначна і вона знижується при зростанні енергії збудження (рис.1.24,(a)). У випадку збудження ФЛ нановолокон з допороговою енергією О К-краю (530 eV), пороговою (536.5 eV) і понадпороговою (555 eV) максимальна інтенсивність ФЛ була зафіксована при збудженні допороговою енергією (рис.1.24 (б)).

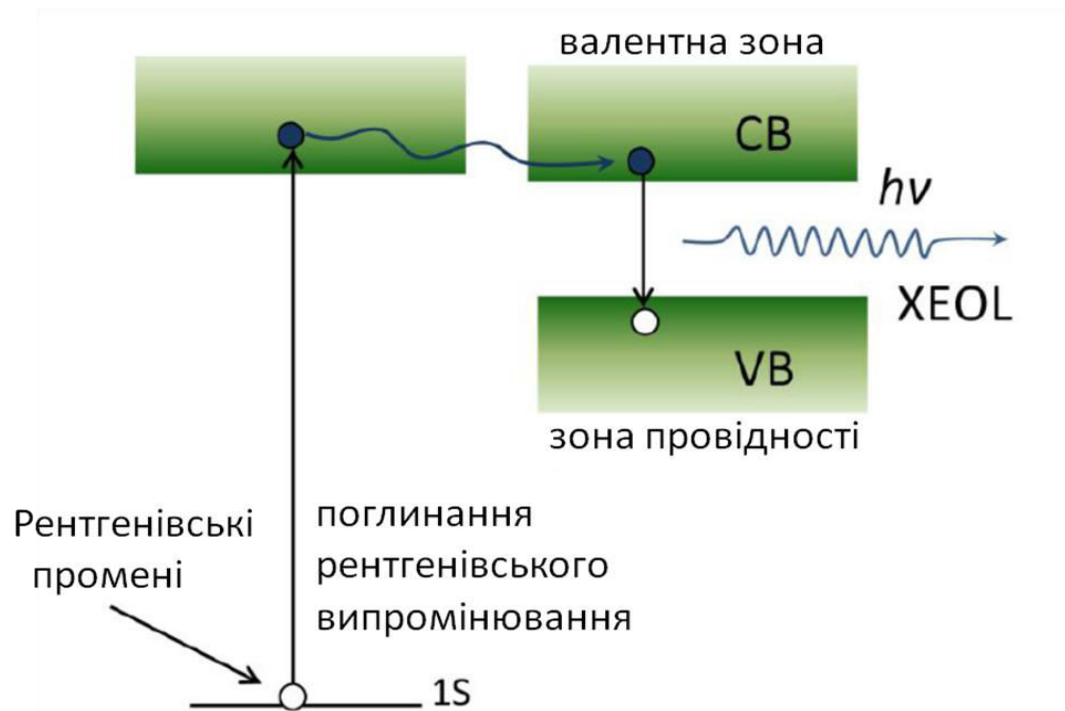
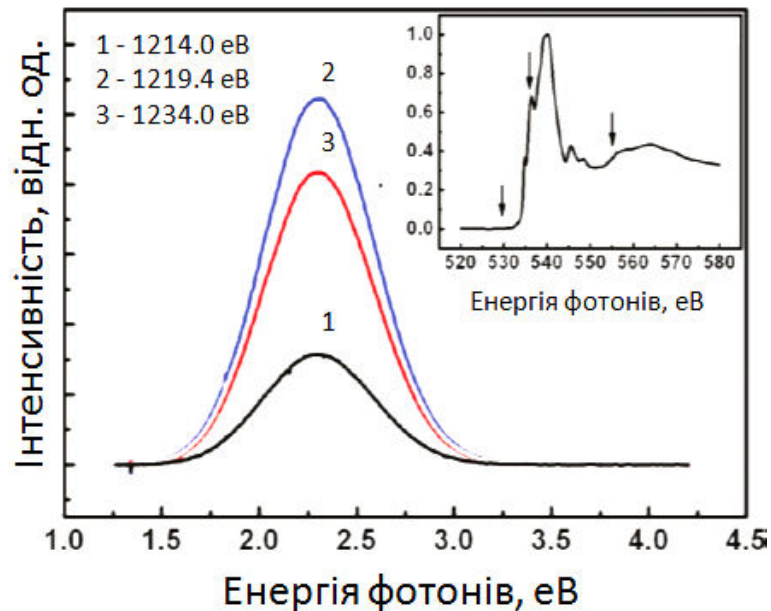
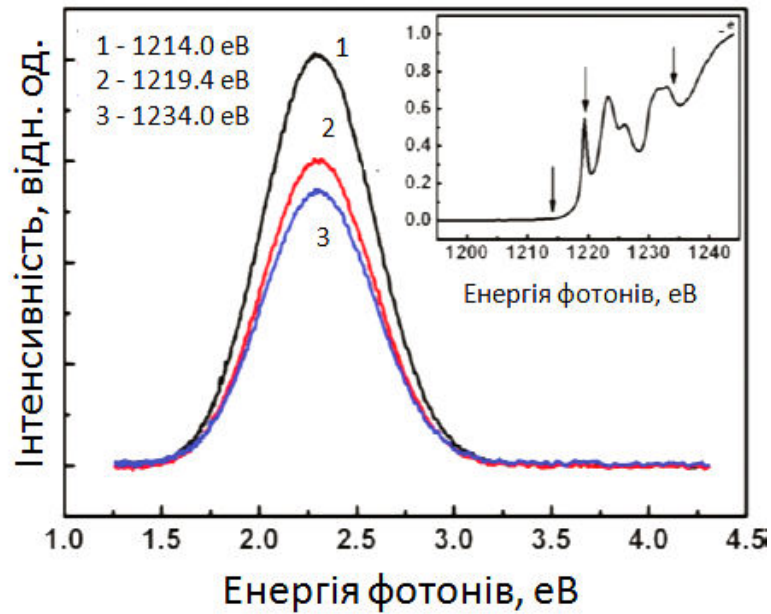


Рис. 1.12. Схематичне зображення виникнення люмінесценції із 1s стану за допомогою збудження рентгенівським випромінюванням (XEOL) [91].

а)



б)

Рис. 1.13. XEO L спектр при збудженні рентгенолюмінесценції монокристалічного кварцеподібного нанодроту GeO_2 :

(а) з області Ge L-краю, енергія збудження Ge L докрайова (1214.0 eV), крайова (1219.4 eV), понад-крайова (1234.0 eV), на вставці вказано XANES (біляпорогова тонка структура рентгеновських спектрів поглинання) для Ge L-краю;

(б) з області O K-краю, енергія збудження O K допорогова (530 eV), порогова (536.5 eV), післяпорогова (555 eV), на вставці вказано XANES (біляпорогова тонка структура рентгеновських спектрів поглинання) для O K-краю [41].

Така зміна інтенсивності ФЛ нановолокон при зміні енергії збудження дала можливість віднести інтенсивну смугу у спектрі ФЛ при 2.3 eV (540 нм) монокристалічного кварцеподібного нановолокна з процесами збудження в центрах, зв'язаних з киснем. Відношення Ge до O в нановолокні, визначене із рентгенофотоелектронних спектрів (РФС), складало 1:1.8, що вказувало на дефіцит кисню в нановолокні.

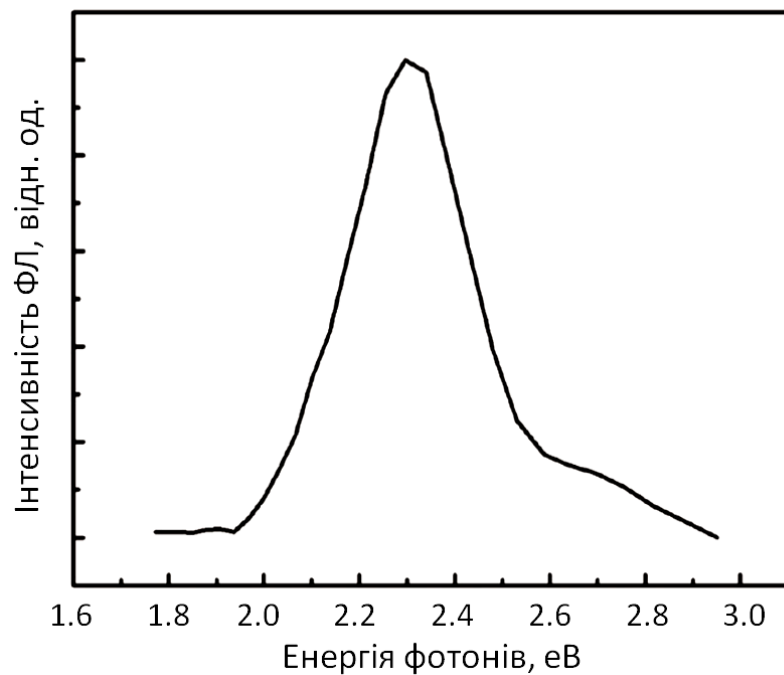


Рис.1.14. Спектр фотолюмінесценції монокристалічного кварцеподібного $q\text{-GeO}_2$ волокна при збудженні джерелом з $E_{36} = 3.06$ eV (405 нм) [41].

Спектр фотолюмінесценції того ж монокристалічного кварцеподібного волокна GeO_2 (рис.1.14) [41] при збудженні джерелом з $E_{36} = 3.06$ eV (405 нм) [41] відповідає XEOL спектру при збудженні рентгенолюмінесценції нанодроти GeO_2 (рис.1.15). Розбиття XEOL спектру на складові при пороговій енергії збудження дало виділити чотири смуги, що дають вклад в XEOL спектр: 1.9, 2.17, 2.42 та 2.7 eV (рис. 1.15.а). При відпалі на повітрі при температурі 450-500 °C XEOL спектр трансформується і його інтенсивність суттєво зменшується (рис. 1.15.б); при розбитті в ньому

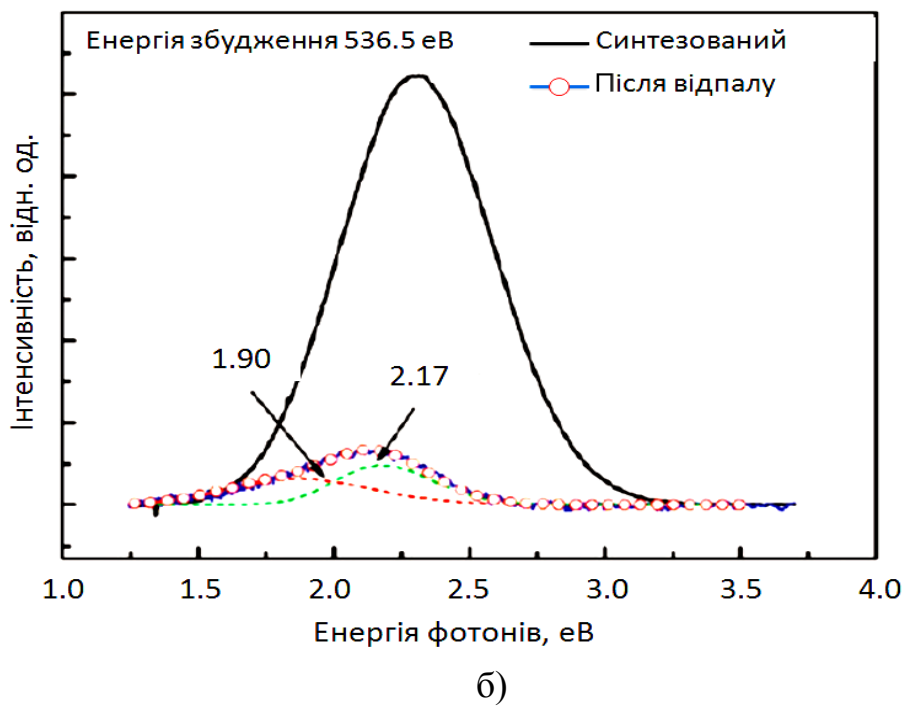
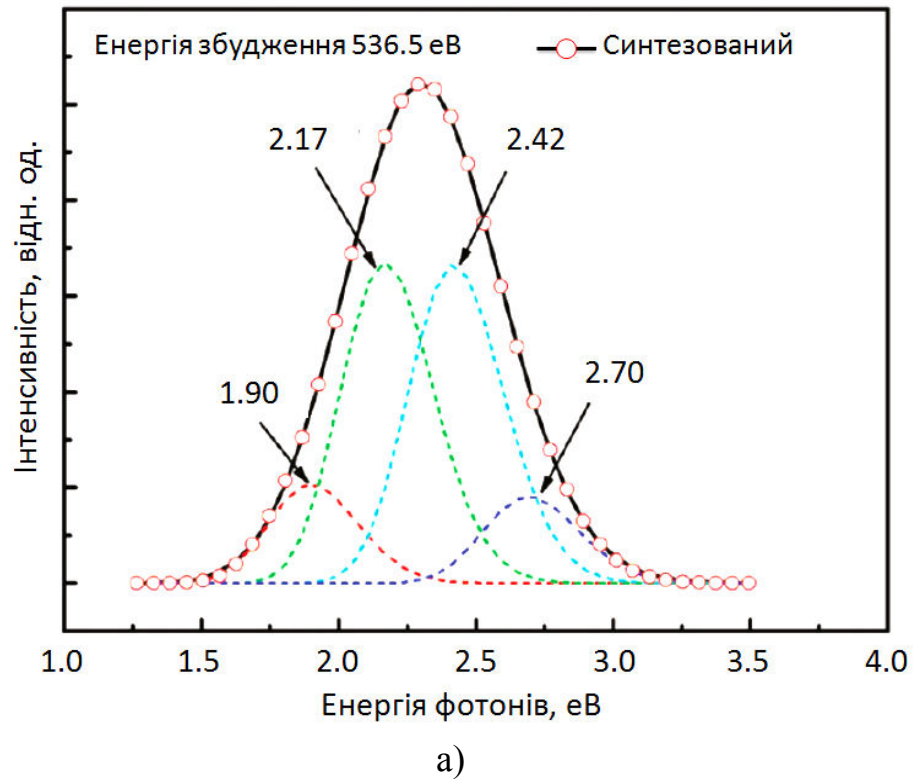


Рис.1.15. Розбиття XEOL спектру на складові при пороговій енергії збудження (а) та XEOL спектр після відпалу нановолокна (б) [41].

залишаються тільки смуги при 1.9 та 2.17 еВ, а блакитна (2.7 еВ) і блакитно-зелена (2.42 еВ) люмінесценція зникає.

Відпал призводить до збільшення середнього координаційного числа (z) від 2.4 до 3.9 і z наближається до середнього координаційного числа об'ємного GeO_2 ($z=4.0$). Ці результати свідчать, що вторинна обробка кварцеподібних волокон суттєво зменшує число кисневодифіцитних центрів, які вважають причиною виникнення ФЛ нановолокна в області 1.9 - 2.9 еВ. Відпал супроводжується зменшенням інтенсивності люмінесценції і зникненням смуг при 2.42 та 2.7 еВ (рис. 1.15.б).

РОЗДІЛ 2.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ І ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Синтез стекол та підготовка зразків для спектральних досліджень

Синтез склоподібних матеріалів GeS_2 здійснювався із елементарних компонент чистоти «ОСЧ» В-5 ампульним методом по методиці, описаній в [64]. При синтезі враховувалася рівноважна діаграма стану системи Ge-S [7]. Подібно до того, як це описано в [64], вихідні компоненти зважувались з точністю до 10^{-7} кг і поміщалися у відпалені кварцеві ампули, які попередньо обробляли концентрованою азотною кислотою і промивали дистильованою водою. Наповнені шихтою ампули за допомогою газокисневого пальника прогрівали до температури 400-450 К для усунення парів води і запаювали під вакуумом порядку 10^{-4} Торр [64].

Далі здійснювався нагрів ампули з швидкістю 250 К/год до температури 800 К. Для зменшення тиску парів сірки у ампулі і запобіганню розриву ампул при цій температурі шихта витримувалась протягом 5-ти годин. Наступним кроком було підвищення температури синтезу до 1200 К із швидкістю порядку 100 К/год [64]. Витримка розплаву при цій температурі здійснювалася на протязі 10 год з послідуочим охолодженням у льодяній воді, що забезпечувало швидкість гартування розплаву $V=1.5 \cdot 10^2$ К/с. Контроль однорідності зразків проводився поляризаційним методом. Здійснивши попередній синтез, зразок був розділений на три рівні частини. Подібно до попереднього етапу синтезу, були очищені кварцеві ампули в які завантажувались одержані шляхом поділу частини. Далі ампули вакуумували до 10^{-4} Торр і запаюювали. Нагрів ампул здійснювався з швидкістю 100 К/год до трьох температур T_i ($T_1=1173$, $T_2=1273$ і $T_3=1373$ К). Вибрана температура $T_1=1170$ К, була близькою до температури плавлення

високотемпературної кристалічної фази дисульфиду германію, $T_{пл.}=1110$ К [7]. Наступна температура, $T_2=1270$ К, типова серед технологів температура синтезу дисульфиду германію [7]. Третя вибрана температура розплаву $T_3=1373$ К відповідає умовам, при яких починається дисоціація елементів структури розплаву. При вказаних температурах T_i розплав витримувався протягом 10 год і охолоджувався для $T_1=1173$ К зі швидкістю гартування $V_1=10^2$ К/с, а для умов T_2 і T_3 - $V_2=1.5 \cdot 10^2$ К/с [64].

Плоскопаралельні пластинки для вимірювань були одержані шляхом різання синтезованого зразка струною з посідуною шліфовкою заготовок порошками М10 і М5. Поліровка здійснювалась за допомогою алмазного порошку М 0.5.

Енергетична залежність краю власного поглинання досліджувалась методом двох товщин з точністю 10 %. Співвідношення товщин складало 1:3. Різні області $\alpha(h\nu)$ вимірювались з покроковим зменшенням товщини пластинок.

2.2. Дослідження краю власного поглинання

Дослідження частотної залежності краю власного поглинання проводилось з допомогою однопроменевого спектрофотометра СФ-46, який призначений для вимірювання коефіцієнтів пропускання рідких, твердих і прозорих речовин в області від 130 до 1110 нм [98]. В основу його роботи покладений принцип вимірювання відношень двох світлових потоків: потоку, який пройшов через досліджуваний зразок, і потоку, який падає на досліджуваний зразок (або який пройшов через контрольний зразок).

Структурна схема спектрофотометра СФ-46 показана на рис. 2.1. Коефіцієнт поглинання розраховувався по вимірним значенням пропускання T і відбивання R за формулою:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T}, \quad (2.1)$$

де d – товщина зразка.

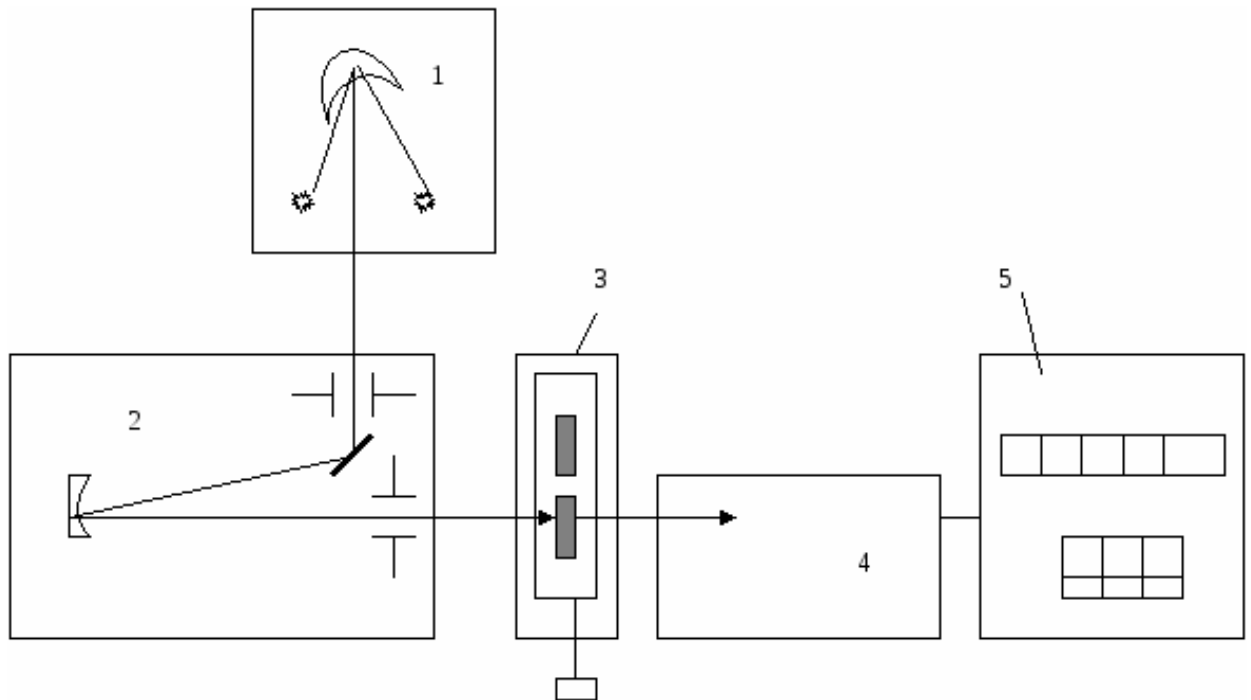


Рис. 2.1. Структурна схема спектрофотометра СФ-46: 1 - освітлювач; 2 - монохроматор; 3 - кюветне відділення; 4 - реєструючо-підсилювальний блок; 5 - мікропроцесорна система.

Для більшості ХСН енергетична залежність коефіцієнта поглинання α вище рівня слабого поглинання описується як:

$$\ln \alpha = \Gamma(T) [h\nu - E_g(T)], \quad (2.2)$$

де E_g – ширина псевдощілини.

Ширина псевдощілини стеклорозрізу $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ (E_g) визначалась на рівні поглинання $\alpha = 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ з кривих $\alpha = f(h\nu)$.

2.3. Методика вимірювання мікро-Раман спектрів

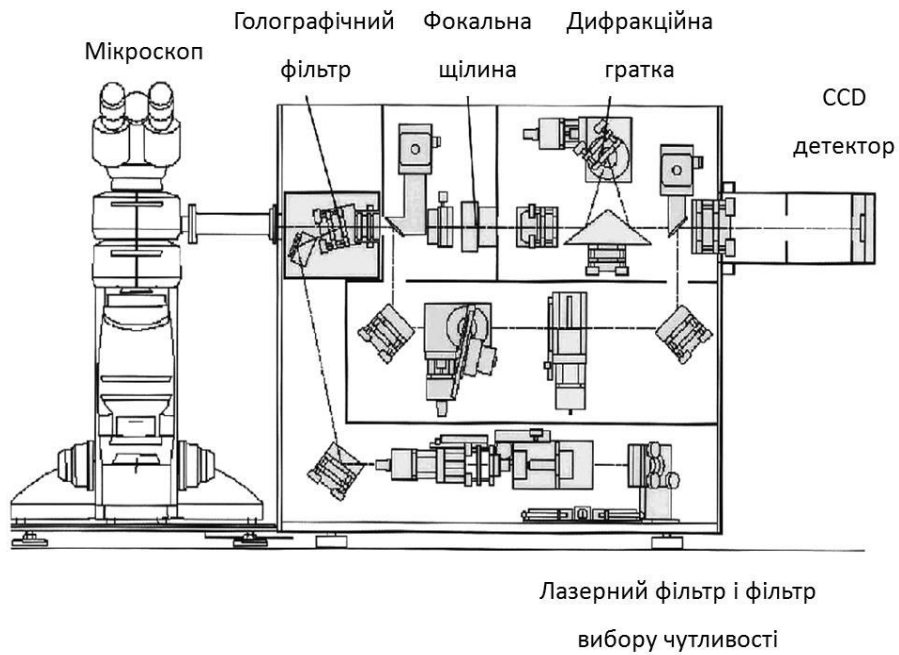


Рис. 2.2. Схема спектрометра Renishaw System.

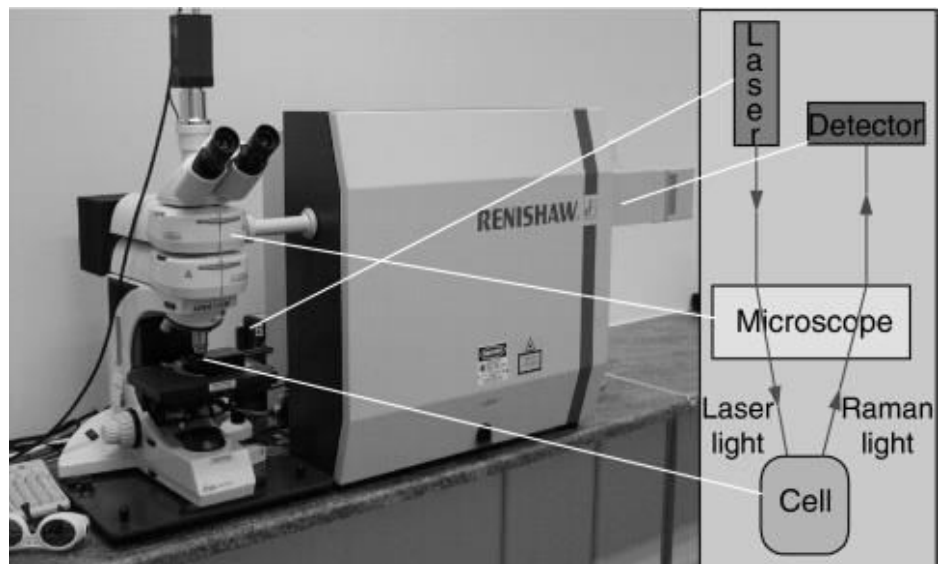


Рис. 2.3. Мікро-раманівський спектрометр. Renishaw 1000 (загальний вигляд).

Для вимірювання мікро-КРС в ХСН використовувались дві системи – Renishaw System 1000 (рис. 2.2, рис.2.3). Спектрометр був обладнаний мікроскопом з набором різних об'єтивів.

Для збудження розсіювання в цьому випадку використовувались кілька типів лазерів: 1) діодний лазер з довжиною хвилі $\lambda_{36.1} = 785\text{nm}$. (відповідна енергія фотонів $E_{36.1} = 1.58\text{eV}$); 2) Ar-іонний лазер ($\lambda_{36.2} = 514.5\text{nm}$).

2.4. Методика досліджень спектрів фотолюмінесценції



Рис. 2.4. Спектрофлуориметр Fluorolog FL 3-22 [102].

Спектри фотолюмінесценції досліджувалися на спектрофлуориметрі "Fluorolog FL 3-22" виробництва фірми "HORIBA Jobin-Yvon Inc." (Франція, <http://www.jobinyvon.com>), яка займає у світі провідні позиції щодо розробки та випуску спектрофлуориметрів для фундаментальних наукових досліджень. Оптика (схема Черні-Тюрнера) модульного типу спектрофлуориметра з подвійно-гратковими монохроматорами на збудженні та емісії забезпечує

Таблиця 2.1

Основні технічні характеристики спектрофлуориметру Fluorolog FL 3-22

Робочий спектральний діапазон монохроматорів, нм:	200 - 950
монохроматор збудження	200 - 950
монохроматор випромінювання	
Діапазон реєстрації спектрів, нм:	
збудження	200 - 950
випромінювання	200 - 1550
Смуга пропускання збудження та емісії, нм	0 - 15
Розмір кроку, нм	0.0625 - 100
Час накопичення інформації	1 мс - 160 с
Ключові модулі та системи	<p>1. TCSPC - система рахунку час-корельованих одиничних фотонів.</p> <p>2. Т-канальна оптика дозволяє проводити вимірювання у двох каналах емісії.</p> <p>3. Фосфоресцентний модуль.</p> <p>4. Термостатована (20 - 80 °С) касета для 1×1 см кювети.</p>
Швидкість сканування спектру, нм/с	до 150
Джерела збудження люмінесценції	Без озонна 450 W ксенонова лампа з вентиляванням. Наносекундний УФ світловипромінюючий діод (370 нм).
Детектори емісії	ФЕУ для діапазону 200 - 850 нм, фотодіод DSS-IGA020L (індій-галій арсенід) для діапазону 850 - 1550 нм

фокусування випромінювання вздовж всієї оптичної шкали і надає точне відображення мікрорізків. Елементна база спектрометру дозволяє використовувати його при високоточних люмінесцентних дослідженнях зразків у будь-якому їх фізичному стані, як у динамічному, так і кінетичному режимах роботи. Вузькі лінії для збудження спектрів фотолюмінесценції виділялись вузько смуговими фільтрами із суцільного спектру дейтерійової лампи.

2.5. Базиси для теоретичних розрахунків коливних спектрів

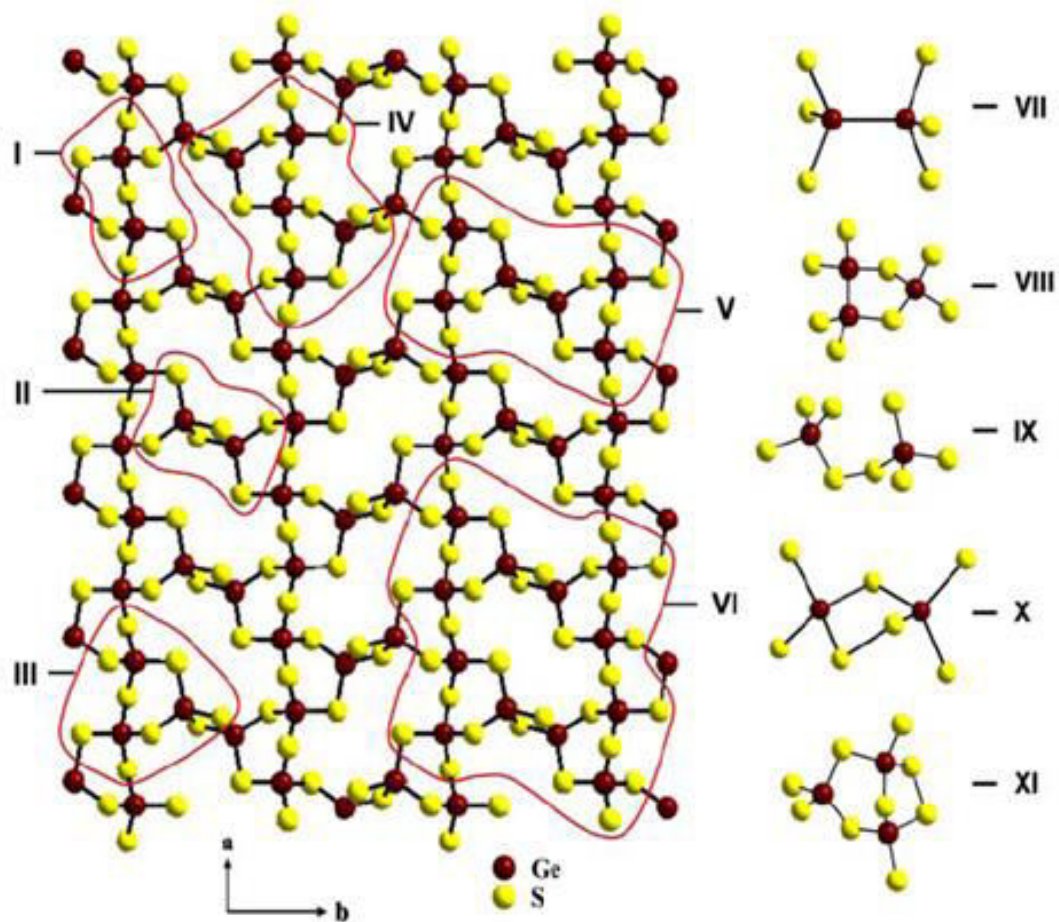


Рис. 2.5. Моношар кристалу β -GeS₂ [7] з виділеними для розрахунків кластерами.

Теоретичні розрахунки проводились методом «ab initio» (з перших принципів) з використанням пакету **Gaussian 09** [96,97]. В структурі β -GeS₂

за рахунок повторюваності шарів та зходження атомів по ребру, а не по зв'язку, полегшує розрахунки за рахунок скорочення ступенів вільності (Рис.2.5). На пошук оптимальної геометрії кластерів не накладалось обмежень по симетрії. Основною вимогою було досягнення мінімуму енергії та стабільності кластерів.

Відомо, що базисний набір – набір функцій, що використовується для побудови молекулярних орбіталей, які представляються як лінійна комбінація цього набору з визначеною вагою та коефіцієнтами [97-99]. Зазвичай цими функціями являються атомні орбіталі, центровані на атомах, хоча іноді функції зосереджуються на зв'язках, на половинних p- орбіталях [98, 99].

Мінімальний базисний набір – складає (для кожної молекули, атома) по одній базисній функції для кожної Хартрі – Фоковської орбіталі, розрахованої для вільного атома [98,99].

Найчастіше зустрічаються доповнення до стандартного базисного набору – поляризаційні функції, що позначаються (в базисах, розроблених Поплом) з допомогою астериска (*), в назві базису. Два астериска (**), говорять про те, що поляризаційні функції додані і для легких атомів (He, H). Поляризаційні функції дозволяють враховувати поляризацію орбіталей в молекулі, що пояснюється впливом більш низького по симетрії середовища із інших атомів: оскільки на прикладі для атома водню мінімальний набір включає сферичну 1s-орбіталь, до якої в цьому випадку додаються функції більш низької симетрії — p-орбіталі [97, 100].

Часто до базисів також додають так звані дифузійні функції, помічені в назвах базисів як +, два плюси (++), позначають той факт, що дифузійні функції додані для легких атомів (H та He) [96].

Було використано кілька різних наборів функціоналів для розрахунку, такі як AM1, B3LYP, PM3, 6-311G** із заданим базисом, та проведено їх порівняння. Кращим з цих методів для обчислення на даному етапі являється

V3LYP, оскільки він враховує електронну кореляцію, за рахунок чого цей метод дає набагато кращі та точніші данні.

2.6. Методика досліджень рентгенофотоелектронних спектрів

Фотоемісійні вимірювання були проведені в лабораторії фізики поверхні Інституту ядерних досліджень Угорської академії наук (Atomki), Дебрецен. на приладі Specs GmbH, Берлін, Німеччина. З метою видалення забруднень поверхня плівок піддавалася Ar-іонному бомбардуванню. Фотоемісійні спектри були одержані із застосуванням Mg K_{α} ($h\nu = 1253.6$ eV) джерела рентгенівського випромінювання. Рентгенофотоелектронні спектри основних рівнів Ge 3d, S 2s, C 1s та O 1s виміряні із роздільною здатністю 1 eV мультиканальним напівсферичним аналізатором PNOIBOS 100 MCD.



Рис. 2.6. Загальний вигляд установки (Specs GmbH, Берлін, Німеччина) для вимірювання рентгенофотоелектронних спектрів.

Під час вимірювань спостерігався ефект зарядки поверхні. Для зняття впливу заряду з поверхні використовувалася низькоенергетична електронна гармата. Інтенсивність одержаних РФ-спектрів основних рівнів Ge 3d, S 2p, O 1s, and C 1s нормувалося на перерізи фотоіонізації відповідних атомів та енергій [92,93]. Піки основних рівнів були описані за допомогою функції Войта з врахування фону типу Ширлі. Для піків дуплету $3d_{5/2}$ й $3d_{3/2}$, утворених внаслідок спін-орбітального розщеплення рівня, відношення інтенсивностей становило 3:2.

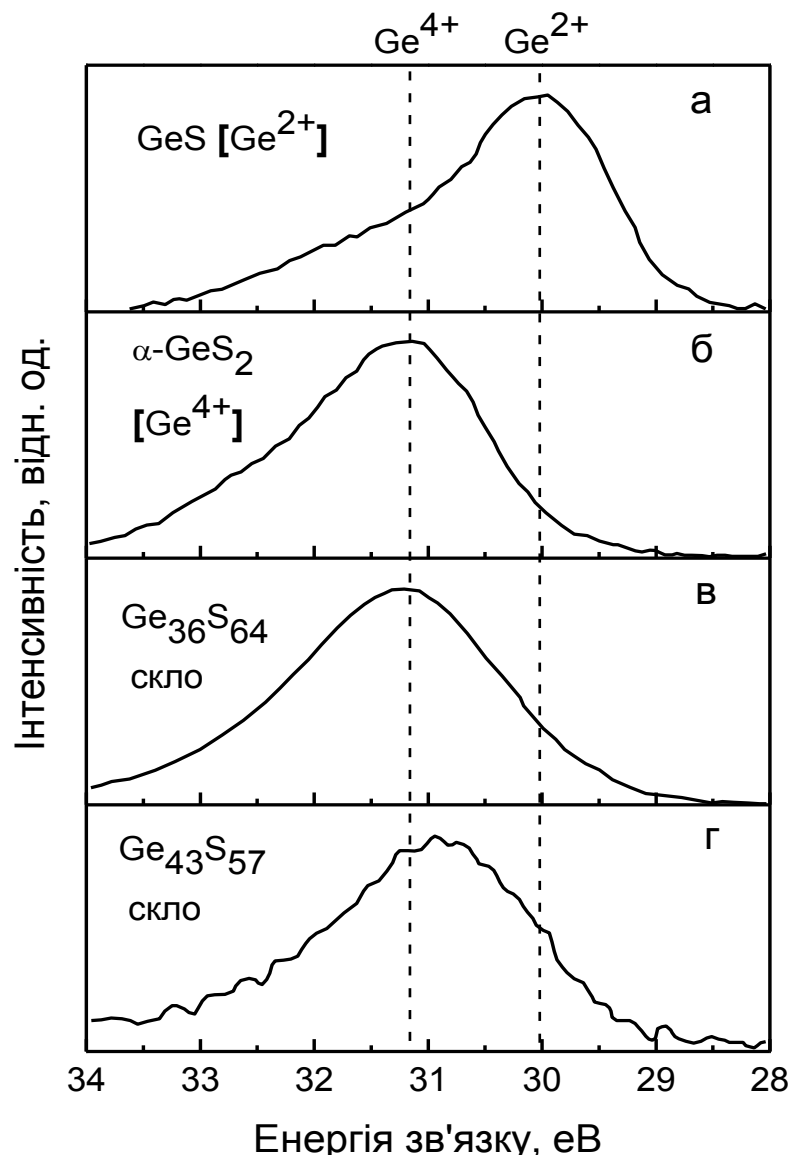
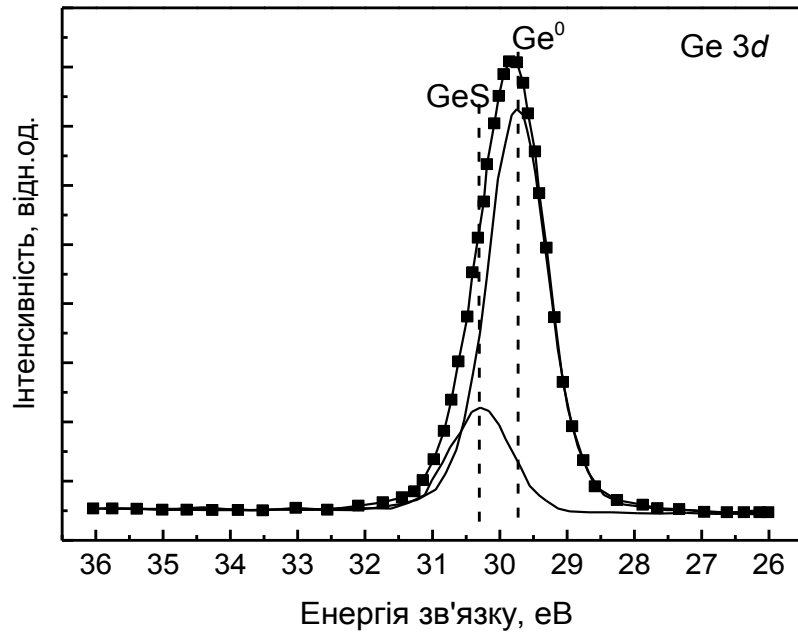
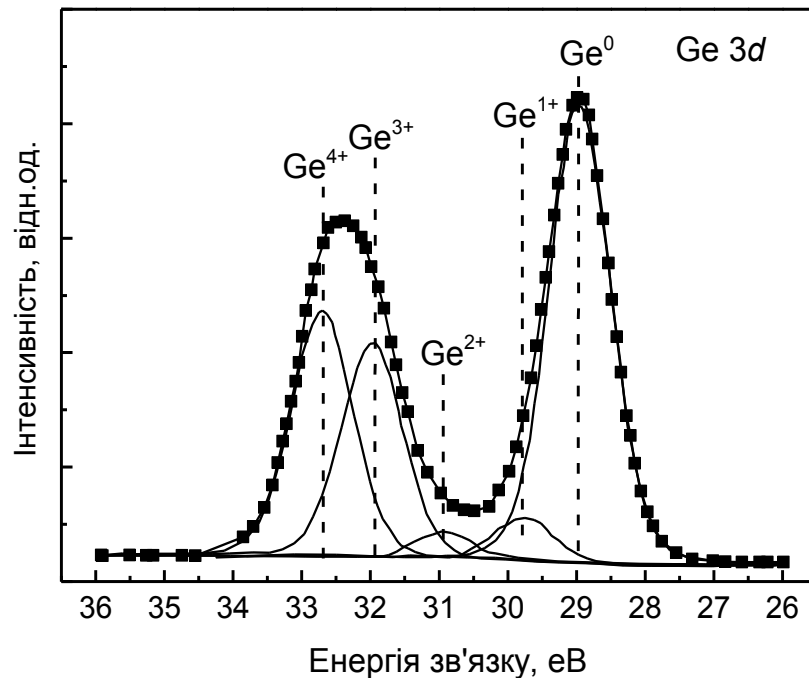


Рис. 2.7. Реперні рентгенофотоелектронні спектри взяті з [94] для стекел Ge-S та високотемпературної фази кристалу $\beta\text{-GeS}_2$



а)



б)

Рис. 2.8. Реперні рентгенофотоелектронні спектри при сульфузації (а) та оксидації (б) кристалічного Ge [89].

При аналізі поверхні досліджуваних об'єктів в якості реперних точок енергій зв'язку використовувалися результати, наведені в розділі 1, а також з даних, представлених на рис. 2.7 та 2.8.

Як реперні, для трьох координованого по сірці германію використовувалися положення основних рівнів Ge 3d в кристалічному c-GeS, яке складає 30.1 eV (рис. 2.7) [94]. Для чотирьохкоординованого по сірці германію в стеклах системи Ge-S енергія зв'язку складає 31.1 eV (рис.2.7) [194]. Для кристалічного Ge енергія зв'язку складає 29.0 - 29.6 eV, рис. 2.8 [89]. Для чотирьохкоординованого по кисню германію енергія зв'язку складає 32.8 eV, а при зменшенні координації до 3-х в кисневодефіцитних центрах GeO_x координація зменшується до 32.0 eV [89].

РОЗДІЛ 3.

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ОСОБЛИВОСТЕЙ РАМАН СПЕКТРІВ ТЕХНОЛОГІЧНО МОДИФІКОВАНОГО GeS_2 ($T_i V_j$) ПРИ ПРИРОДНОМУ СТАРІННІ ТА РЕЗУЛЬТАТІВ ТЕОРЕТИЧНИХ РОЗРАХУНКІВ КОЛИВНОГО СПЕКТРУ КІЛЬЦЕВИХ КЛАСТЕРІВ Ge_nS_m

3.1. Моделювання коливних спектрів кластерів Ge_nS_m в програмі Gaussian 09

Теоретичні розрахунки коливного спектру кластерів Ge_nS_m проводились методом «ab initio» (з перших принципів) з використанням пакету **Gaussian 09**. Обірвані зв'язки на атомах насичувались фіктивними атомами водню. На пошук оптимальної геометрії кластерів не накладалось ніяких обмежень по симетрії, основною вимогою було досягнення повного мінімуму енергії та стабільності кластера.

Таблиця 3.1

Середні значення довжин і кутів зв'язків кластерів Ge_nS_m після оптимізації геометрії

Кластер	Середня довжина зв'язку Ge-S, Å	Середнє значення кута, °, S-Ge-S	Середнє значення кута, °, Ge-S-Ge
$\text{Ge}_2\text{S}_7\text{H}_6$	2.222	109.432°	105.233
$\text{Ge}_2\text{S}_6\text{H}_4$	2.217	109.370°	81.818
$\text{Ge}_3\text{S}_9\text{H}_6$	2.257	112.444°	112.508

Представлені в табл. 3.1 розраховані середні значення міжатомних віддалей в лінійному $\text{Ge}_2\text{S}_7\text{H}_6$ і 4-членному кільцевому кластері $\text{Ge}_2\text{S}_6\text{H}_4$ із тетраедрів, зв'язаних кутами (рис.3.1), узгоджуються з відстанями Ge-S, які в кристалі $\beta\text{-GeS}_2$ становлять 2.19-2.23 Å [95,96]. В 6-и членному кільцевому кластері $\text{Ge}_3\text{S}_9\text{H}_6$ середнє значення довжини зв'язків Ge-S (табл.3.1.)

виявилися дещо вищими - на 0.027-0.067 Å від середніх значень віддалей Ge-S в кристалі β -GeS₂. Середні значення кута S-Ge-S 109.432° і 109.370° в кластерах Ge₂S₇H₆ і кільцевому кластері Ge₂S₆H₄ відповідно (табл.3.1.) добре узгоджуються зі значеннями кута 109.47° в ідеальному тетраедрі GeS₄ [65]. В 6-членному кільцевому кластері Ge₃S₉H₆ середні значення кута S-Ge-S виявились вищими на 3° від значення цього ж кута в ідеальному тетраедрі GeS₄. Значення валентних кутів 81.818° Ge-S-Ge в 4-членному кільцевому кластері Ge₂S₆H₄ (табл. 3.1.) вказує на напружений характер зв'язків в тетраедрах, зв'язаних кутами. Подібне мінімальне значення цього кута 82.1° було виявлено і в кристалі β -GeS₂ [7].

Таблиця 3.2

Енергії молекулярних орбіталей Ge₂S₆

Метод	Вища зайнята орбіталь (eV)	Нижча вільна орбіталь (eV)	Ширина забороненої зони (eV)	Повна енергія (Хартрі)
AM1	-10.11897	-3.394343	-6.724627	-50.95661341
PM3	-9.925267	-3.992313	-5.932954	-49.88257648
B3LYP	-9.289387	-4.134596	-5.154791	-41.07235291

На початкових стадіях знаходження мінімуму повної енергії кластера використовувались різні методика зокрема AM1, PM3, B3LYP (табл.3.2) (з допомогою програмних пакетів Hyper Chem та Gaussian (US)). Після чого було для вибору оптимального методу проведено тотожні розрахунки в програмному пакеті **Gaussian 09**, проте іншими методиками, такими як B3LYP, BLYP, HSEh1PBE. Розрахунки всіма трьома методиками були проведені для кластерів, представлених на рис.3.1.

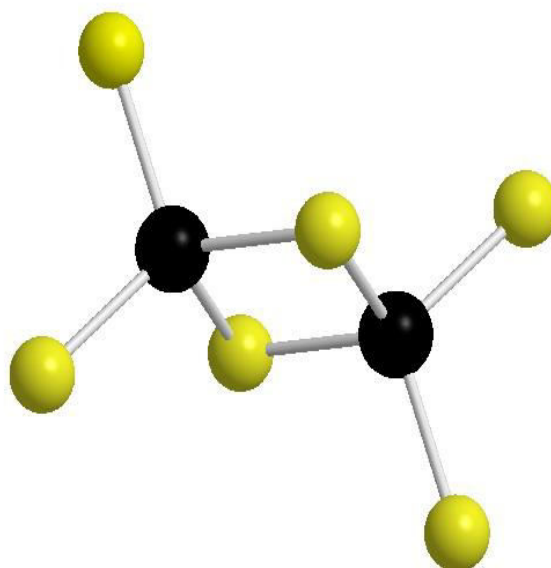
Таблиця 3.3

Енергії молекулярних орбіталей Ge_2S_7

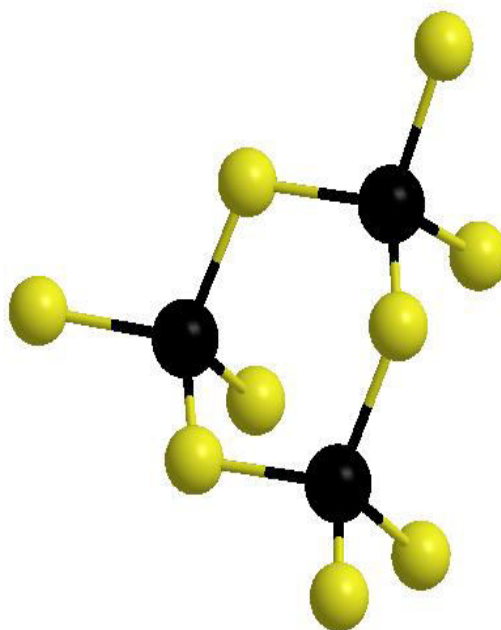
Метод	Вища зайнята орбіталь (eV)	Нижча вільна орбіталь (eV)	Ширина забороненої зони (eV)	Повна енергія, (Хартрі)
AM1	-9.254757	-3.290185	-5.964572	-59.16614678
PM3	-9.142091	-3.784425	-5.357666	-57.92666446
B3LYP	-9.032567	-4.354059	-4.678508	-50.48374577

З таблиць 3.2 і 3.3 видно, що для кластерів Ge_2S_7 та Ge_2S_6 різні методики дають зменшення повної енергії утворення кластера. При розрахунку на число атомів в кластері або на число зв'язків Ge-S приведена мінімальна енергія є більшою для 4-членного кластера. Подібна тенденція при розрахунках різного типу кластерів спостерігалась в системі Ge-Se [62], яка є ізоструктурною системі Ge-S. Це дає підстави вважати, що енергетична перевага формування кільцевих двовимірних 2-D кластерів в матриці структури *c*- GeS_2 подібно до *c*- GeSe_2 [62] може бути представлена рядом: 4-6-членні кільця у співвідношенні 1:2; 6-членні кільця тетраедрів GeS_4 , зв'язаних кутами; 4-членні кільця із тетраедрів GeS_4 , зв'язаних ребрами. Поряд з 2-D кристалічною фазою β - GeS_2 у системі Ge-S існує тривимірна (3-D) низькотемпературна фаза α - GeS_2 , у тривимірному каркасі якої зв'язані кутами тетраедри GeS_4 утворюють еліпсоїдально подібні пустоти, до яких примикають 6-членні кільця (рис.3.5) [7].

На першому етапі було проведено моделювання коливних спектрів кластерів Ge_2S_6 , Ge_3S_9 (рис.3.1). Дані отримано з використанням базису LANL2DZ та функціоналу HSEh1PBE, оскільки при розрахунках спостерігалось добре узгодження з експериментальними результатами по дослідженню Раман спектрів (рис.3.2).



a)



(б)

Рис. 3.1. Кластеры Ge_2S_6 (а), Ge_3S_9 (б) без насыщения воднем.

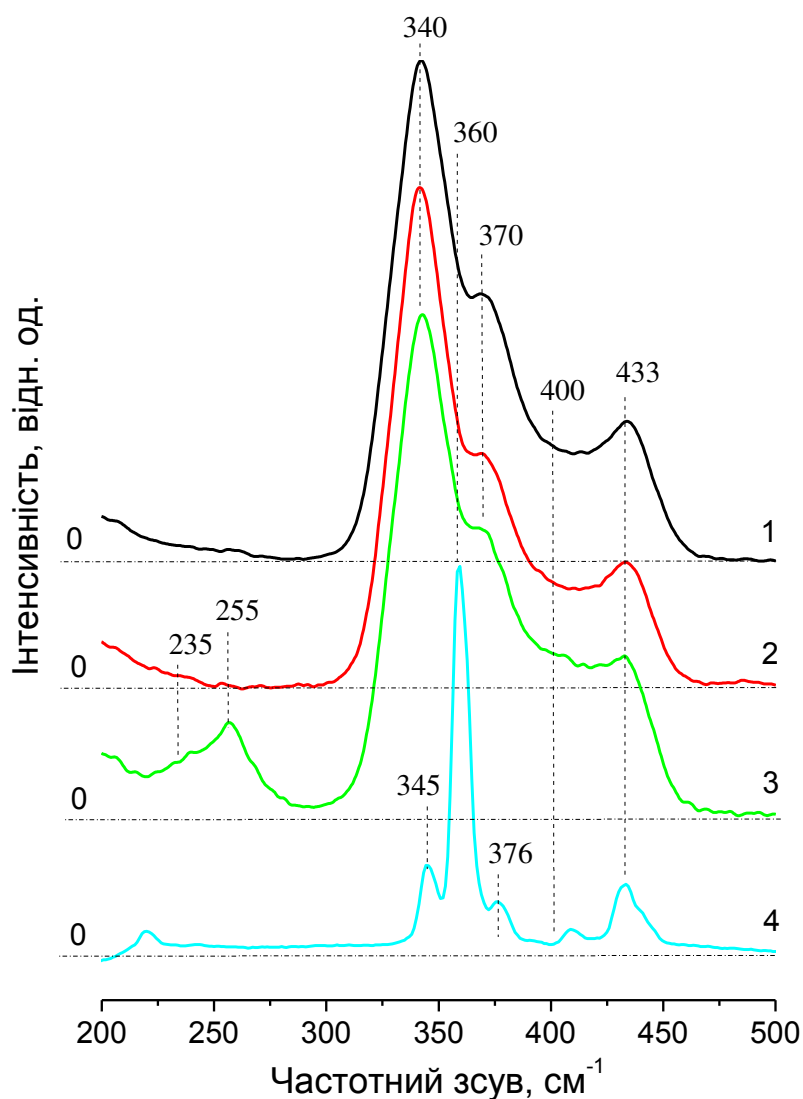


Рис. 3.2. Нерезонансні спектри макро-Раман з Фур'є трансформацією c - GeS_2 (T_jV_j), зняті при довжині хвилі збудження $\lambda_{36.1}=1064$ нм. (1.17 eV, Nd:YAG, Bruker IFS 66/FRA 106): 1 - T_1V_1 ; 2 - T_2V_2 ; 3 - T_3V_2 ; 4 - β - GeS_2 [64].

Результати моделювання спектрів 4-членного кластера виконані з використанням функціоналу HSEh1PBE показали, що хоч він і незначно занижував значення частоти, проте дві смуги були дуже близькі до отриманих експериментальних, а саме $372 \Rightarrow 370 \text{ cm}^{-1}$ та $435 \Rightarrow 433 \text{ cm}^{-1}$ (рис.

3.2 - 3.3). Даним функціоналом було проведено розрахунки коливного спектру із кількома різними базисними наборами для того щоб обрати оптимальний базисний набір функцій, що дало змогу розрахувати коливні спектри з максимальним наближенням до експериментального спектру (рис. 3.3, рис. 3.4).

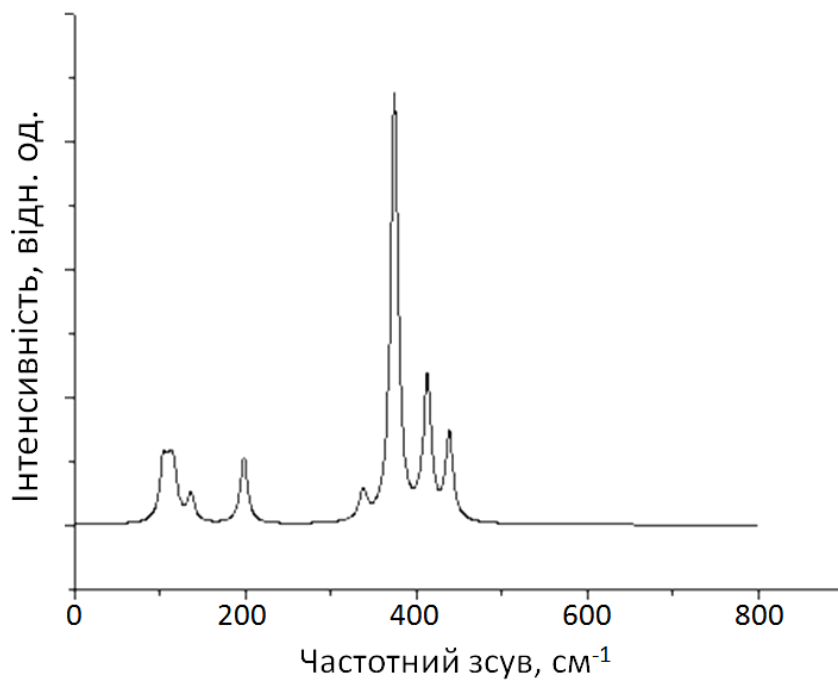


Рис. 3.3. Модельний Раман спектр кластера $\text{Ge}_2\text{S}_6\text{H}_4$.

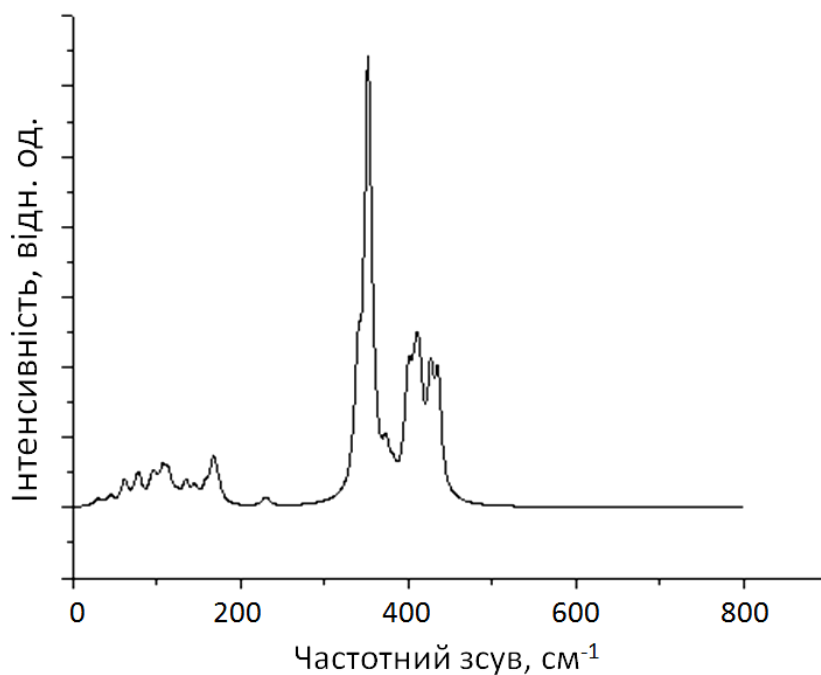


Рис. 3.4. Модельний Раман спектр кластера $\text{Ge}_3\text{S}_9\text{H}_6$.

Серед базисних наборів було обрано оптимальний, що підходить для розрахунку - LANL2DZ. Подальші розрахунки проведено із функціоналом HSEh1PBE та базисом LANL2DZ. Зауважимо, що модельний Раман спектр кластеру $\text{Ge}_3\text{S}_9\text{H}_6$ (рис.3.4) є адамантано-подібним (adamantane- $\text{H}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ [10]) і насичення воднем кінцевих атомів сірки в простих кільцевих кластерах потребує подальшого додаткового вивчення з метою аналізу можливостей адсорбції водню поверхнею нанопористого $c\text{-GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_j)$.

3.2. Взаємозв'язок Раман спектрів $c\text{-GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_j)$ та результатів теоретичного розрахунку коливних спектрів кільцевих кластерів Ge_nS_m

Як це було виявлено в попередніх роботах [12-17], спільною характеристикою всіх досліджених Раман спектрів склоподібного $c\text{-GeS}_2$ (рис.3.2.) є інтенсивна смуга при 340 см^{-1} . Цей максимум відповідає коливанням 6-членного кластера, в якому тетраедри зв'язані кутами (рис. 3.1). Він зміщений в низькочастотну область, в порівнянні з положенням основного максимумом (360 см^{-1}) Раман спектру кристалічної фази $\beta\text{-GeS}_2$ (рис. 3.2, крива 5).

При зміні умов синтезу значна трансформація Раман-спектрів $c\text{-GeS}_2$ була зафіксована в області $200\text{-}300\text{ см}^{-1}$ (рис.3.2). Як видно з (рис.3.2) (крива 3), в Раман спектрах $c\text{-GeS}_2$, синтезованих від високих температур розплаву ($T_3=1373\text{ K}$), з'являється досить інтенсивна смуга з максимумом при 255 см^{-1} . Ця смуга виявилась дуже чутливою до умов синтезу стекел і практично не спостерігалась для зразка, синтезованого від температури T_2 (рис.3.2., крива 2). Важливо також відмітити помітну асиметрію смуги при 255 см^{-1} з перегином при 235 см^{-1} . Остання характерна для коливань атомів в $c\text{-GeS}$ з потрійною координацією Ge по сірці [63]. Порівняння Раман спектрів стекел $c\text{-GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_j)$ ($i=2\text{-}4, j=1$) з Раман спектром $\beta\text{-GeS}_2$ вказує на те, що близьке

положення в Раман спектрах кристалу і стекло $c\text{-GeS}_2$ (T_xV_y) мають смуги в Раман спектрі скла при ~ 370 і 433 см^{-1} .

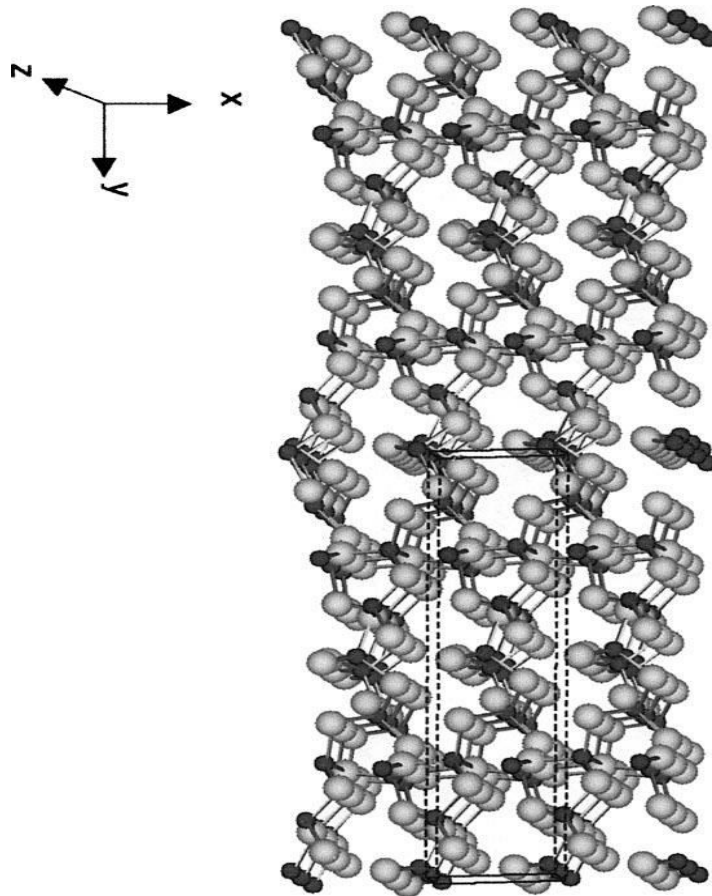


Рис. 3.5. Кристалічна структура низькотемпературної модифікації $\alpha\text{-GeS}_2$ [7].

Класичні три смуги при 340 , 370 і 433 см^{-1} містить скло $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j) при $i=2$, $j=1$ (рис.1, крива 2). Особливістю Раман спектру скла $c\text{-GeS}_2$ (T_2V_1) при довжині хвилі збудження $\lambda_{36.1}=1064\text{ нм}$. (1.17 eV) є наявність слабоінтенсивної смуги при 495 см^{-1} , яку пов'язують з наявністю в матриці структури скла невеликої кількості гомеоплярних зв'язків S-S [63]. Ця смуга збільшує інтенсивність при використанні в якості збудження Раман спектрів джерела з меншою довжиною хвилі ($\lambda_{36.4}=514.5$ та $\lambda_{36.5}=488\text{ нм}$.). Резонансна поведінка смуг при 370 і 433 см^{-1} виявлена в Раман спектрах стекло $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j) [63] віднесена до коливань атомів $\text{GeS}_{4/2}$, з'єднаних ребрами. Раман спектр $c\text{-GeS}_2$ (T_2V_1) нами вибраний для вивчення різницевого спектру $c\text{-GeS}_2$

(T_iV_j) з поміж усіх досліджених Раман-спектрів стекел $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_1) як такий, що містить смуги, характерні для гомеоплярних зв'язків S-S та Ge-Ge, найменшої інтенсивності.

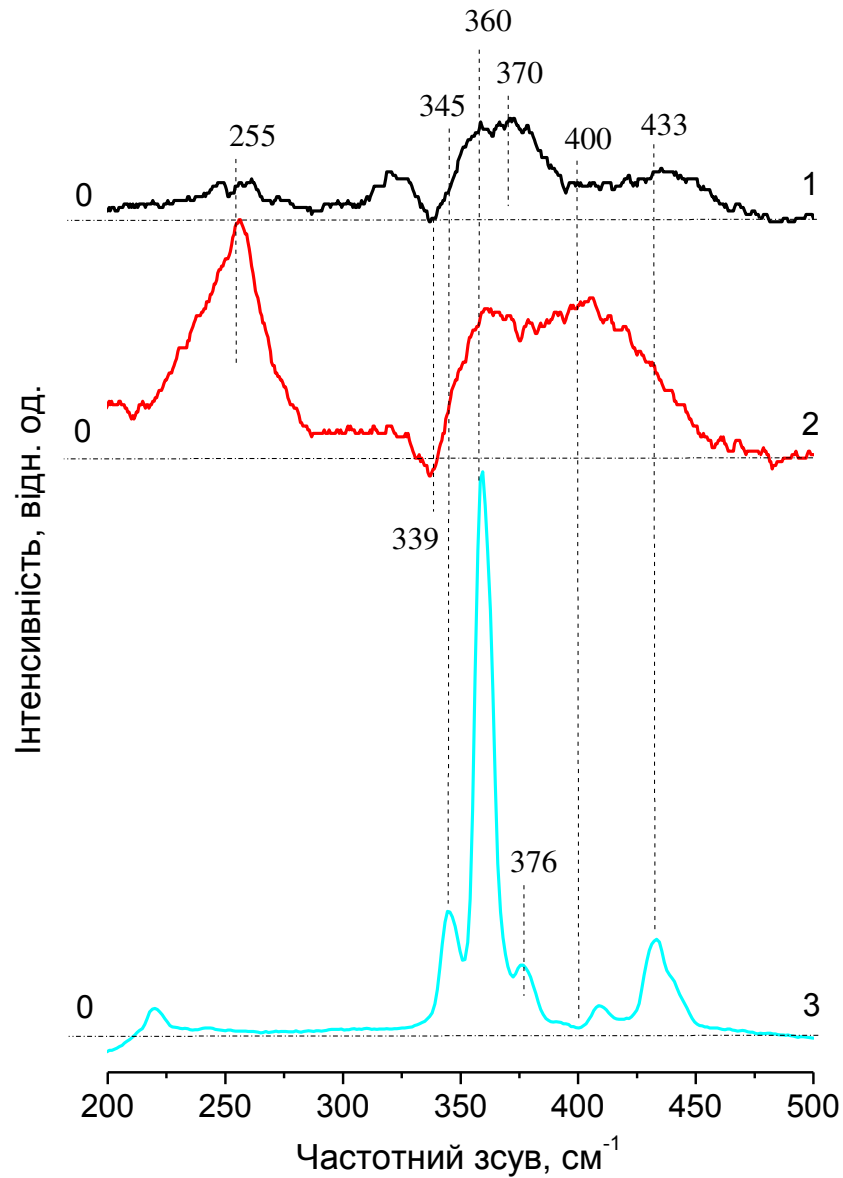


Рис. 3.6. Різницеві Раман спектри побудовані на основі Раман спектрів з Фур'є трансформацією $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j), зняті при довжині хвилі збудження $\lambda_{36.1}=1064$ нм.: 1 - від кривої $c\text{-GeS}_2$ (T_1V_1) віднято криву $c\text{-GeS}_2$ (T_2V_2); 2 - від кривої $c\text{-GeS}_2$ (T_3V_2) віднято криву $c\text{-GeS}_2$ (T_2V_2); 3 - Раман спектр $\beta\text{-GeS}_2$.

З метою проведення достовірної і однозначної інтерпретації спостережуваних смуг та структурних змін у $c\text{-GeS}_2$, які синтезовані від високих температур розплаву, були побудовані різницеві спектри згаданих стекол (рис. 3.6). Для цього смуги в Раман спектрах було нормовано на коливну моду з максимумом при 340 см^{-1} . З рис.3.7. видно, що при $T_1 = 1173\text{ К}$ (мінімальна температура від якої велось загартування) у різницевому $\{I_{\text{RGeS}_2}(T_1V_1) - I_{\text{RGeS}_2}(T_2V_1)\}$ Раман спектрі зросли інтенсивності смуг при $360, 370, 400$ і 433 см^{-1} . Легко бачити, що смуга при 360 см^{-1} є найбільш інтенсивною в Раман спектрі $\beta\text{-GeS}_2$ (рис.3.2, крива 4). Розрахунки показали, що цю смугу можна віднести до «дихальних коливань» тетраedrів у шестичленних кільцях $\text{Ge}_3\text{S}_{3+6/2}$ в кластері 6 (див. рис.2.5), що складається з 4-х шестичленних кілець $\text{Ge}_3\text{S}_{3+6/2}$ та 2-х чотиричленних кілець $\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$. Останні 2 кільця зв'язують чотири шестичленні кільця в шаруватий кластер. Аналогічно, смуги при 370 і 433 см^{-1} можна віднести до коливань Ge-S зв'язків в чотиричленних кілець $\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$ кластера 6 (див. рис. 2.5).

Таким чином отримало подальше підтвердження для дихалькогенідів германію [94], що енергетична перевага формування кільцевих кластерів в матриці структури $c\text{-GeS}_2$ може бути представлена рядом: 4- та 6-членні кільця, зв'язані у 2-D кластер (рис.2.5.); 6-членні кільця тетраedrів GeS_4 , 4-членні кільця. Важливо відмітити, що статистичний аналіз кілець в топологічних сітках дозволяє провести аналіз зв'язності матриці структури $c\text{-GeS}_2$ [26]. Зростання інтенсивності коливань при $\sim 400\text{ см}^{-1}$ можна пов'язати з появою в структурі скла $\text{GeS}_2 (T_1V_1)$ «дефектних» 5-членних кільцевих кластерів (рис.2.5., кластер 8), коливання Ge-Ge зв'язків яких чітко видно при 255 см^{-1} . В ранніх роботах [16] такі коливання були названі «етаноподібними» (рис.2.5., кластер 7). Розрахунки частоти коливань кластера 6 (рис. 2.5) і структурна інтерпретація різницевого спектру (рис. 3.6, крива 1), зроблені вище, вказують на те, що в структурі скла $c\text{-GeS}_2 (T_1V_1, T_3V_2)$ реалізуються 4-6 шаруваті фрагменти високотемпературної фази $\beta\text{-GeS}_2$. З ростом температури розплаву до T_3 , відбувається деполімерізація

шаруватих кластерів шляхом відщеплення від 6-членних кілець 4-х членних $\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$, на що вказує зменшення інтенсивності коливань при 370 і 433 cm^{-1} (рис. 3.3, криві 2, 3).

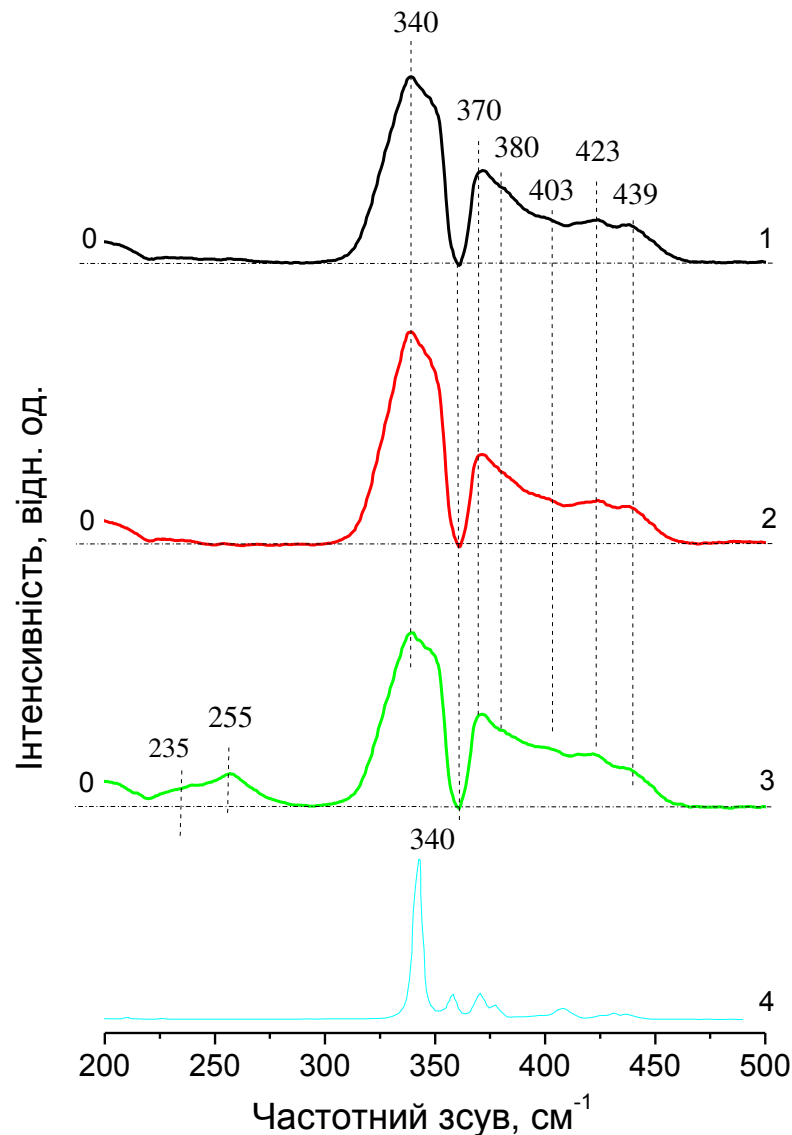


Рис.3.7. Різницеві спектри $\{I_R\text{GeS}_2 (T_iV_1) - I_R\beta\text{-GeS}_2\}$ та Раман спектр кристалу $\alpha\text{-GeS}_2$ [22].

При загартуванні від температур розплаву від T_2 і T_3 в різницевих спектрах все чіткіше і синхронно зростає інтенсивність коливних мод, характерних для «дефектних» 5-членних кластерів типу 8 і 10 (рис.3.6.) з гомополярними Ge-Ge (кластер 8) та S-S (кластер 9) зв'язками (рис.2.5). Так

для кластерів типу 8 з Ge-Ge зв'язками (рис.2.5) з ростом температури розплаву одночасно росте інтенсивність смуг $\sim 250 \text{ см}^{-1}$ і в околі 400 см^{-1} (рис.3.6.). Про наявність утворення S-S зв'язків в кільцевих кластерах типу 11 (рис.2.5) свідчить слабо інтенсивна смуга при 492 см^{-1} . Особливістю різницевого Раман спектра $\{I_R \text{GeS}_2(T_i V_1) - I_R \text{GeS}_2(T_2 V_1)\}$ є наявність смуги $\sim 339 \text{ см}^{-1}$ (див. рис.3.6), що є найбільш інтенсивною в Раман спектрі низькотемпературної кристалічної фази $\alpha\text{-GeS}_2$ (рис.3.5.) [22,24,25]. Для $T_3=1373 \text{ K}$ інтенсивність цієї смуги в різницевих спектрах $\{I_R \text{GeS}_2(T_i V_1) - I_R \text{GeS}_2(T_2 V_2)\}$ максимальна. Незначний низькочастотний зсув максимуму, характерного для низькотемпературної фази $\alpha\text{-GeS}_2$, спостерігався при високотемпературних спектроскопічних дослідженнях $c\text{-GeS}_2$ [25]. Експериментально виявлений зсув максимуму в область менших частот можна пов'язати з впливом температур розплаву, від якого велось загартування, що можливо приводило до розвалу кільцевих кластерів і спричинювало утворення ланцюгових кластерів. На користь такого припущення може свідчити той факт, що структура кристалу $\alpha\text{-GeS}_2$ містить два набори ланцюгів [7, 96] і формують складний тривимірний каркас. В цьому каркасі 24 зв'язані кутами тетраедри утворюють еліпсоїдально подібні пустоти, до яких примикають 6-членні кільця [7]. Виконані нами розрахунки коливань ланцюгів Ge_nS_m , в яких ребра тетраедрів продовжують один одного в ланцюгах, подібно до того як це спостерігається в $\alpha\text{-GeS}_2$ [7], показали, що в коротких ланцюгах Ge_3S_6 коливання зв'язків Ge-S спостерігаються при $\sim 330 \text{ см}^{-1}$.

Наявність в Раман спектрах коливної смуги при 340 см^{-1} , характерної для $\alpha\text{-GeS}_2$ в склоподібних зразках $c\text{-GeS}_2$, в різницевих спектрах $\{I_R \text{GeS}_2(T_i V_1) - I_R \beta\text{-GeS}_2\}$ та Раман спектрі $\alpha\text{-GeS}_2$ (рис. 3.7) може свідчити, що зародки, характерні для фази $\alpha\text{-GeS}_2$, формуються в склі в процесі гартування розплаву. Наявність в різницевого Раман спектрах $c\text{-GeS}_2 (T_i V_1)$ смуг, характерних для коливань кластерів як для 3-D так і для 2-D кристалічних фаз, може свідчити, що середній порядок в $c\text{-GeS}_2$ формується як

шаруватоподібними 2-*D* кластерами високотемпературної фази, так і 3-*D* кластерами низькотемпературної фази. Оскільки наявність кластерів в матриці структури стекел ототожнюється із середнім порядком [15], то в цьому сенсі можна говорити про його змішаний характер середнього порядку в стеклах $\text{GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_j)$ [97-99].

3.3. Дослідження структури ближнього порядку стекел $\text{GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_j)$ методом мікро-Раман спектроскопії при природному старінні

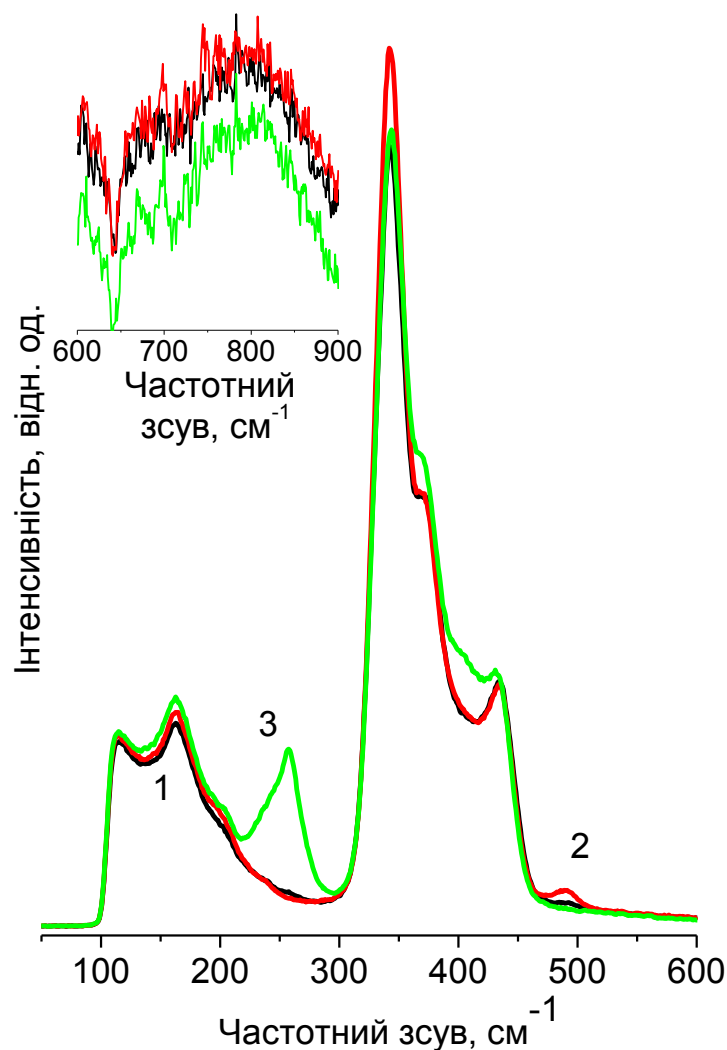


Рис. 3.8. Раман спектри поверхні стекел $c\text{-GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_j)$, зняті при довжині хвилі збудження $\lambda_{362}=750$ нм. На вставці - фрагмент спектру в області коливань диоксиду германію: 1 - T_1V_1 ; 2 - T_2V_2 ; 3 - T_3V_2 .

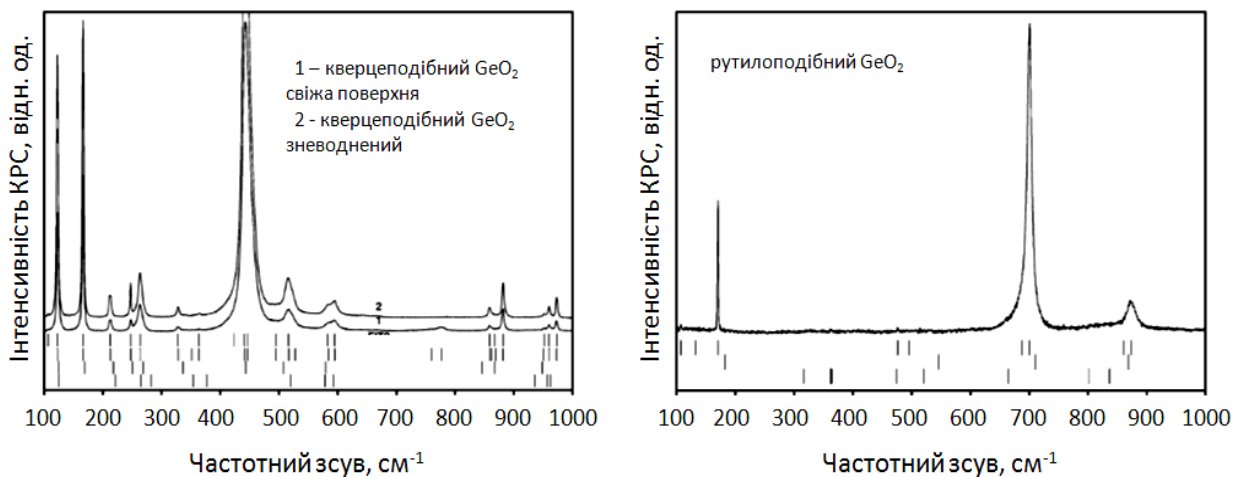


Рис. 3.9. Раман спектри кристалічного GeO_2 кверцподібного і рутилоподібного типів [86].

При 10 річному зберіганні стекло в Раман спектрах, представлених на (рис. 3.11), виявлено відмінності в порівнянні з макро-Раман з Фур'є трансформацією $c\text{-GeS}_2$ ($T_i V_j$) (рис.3.2). На вставці рис. 3.8. чітко видно, що в області коливань діоксиду германію [86] присутні слабоінтенсивні смуги від 650 до 900 cm^{-1} , типові для кверцподібної і аморфної фаз діоксиду германію (рис.3.9), що вказує на окисацію поверхні при тривалому зберіганні стекло (порядку 10 років). В диференційних спектрах (рис. 3.6) найбільш інтенсивна смуга валентних коливань $q\text{-GeO}_2$ при 440 cm^{-1} (рис.3.9) накладається на коливання атомів в кластерах на основі с.о. GeS_4 , зв'язаних по ребру (див. рис. 2.5), і не може бути виділена і однозначно інтерпретована.

Процес старіння з виділення в матриці структури стекло, більш щільних кластерів, характерних для низькотемпературної фази $\alpha\text{-GeS}_2$, не зафіксовано в Раман спектрах (рис.3.10.), одержаних шляхом віднімання кривої $c\text{-GeS}_2$ ($T_1 V_1$; $\lambda_{36}=1064$ нм), рис. 3.2, від кривої $c\text{-GeS}_2$ (T_1, V_1 ; $\lambda_{36}=750$ нм), рис. 3.10. З рис. 3.10 чітко видно, що в Раман спектрах стекло $c\text{-GeS}_2$ ($T_i V_j$) при природному старінні протягом 10 років та свіжосинтезованих не спостерігається суттєвих відмінностей між їх спектрами, які б свідчили про відмінність їх структури і змін в напрямку збільшення частки кластерів

низькотемпературної α -GeS₂, як це прогнозувалося в теорії наногетероморфного склоутворення. Особливістю мікро-Раман спектрів *c*-GeS₂ (T_iV_j) при природному старінні є наявність смуг в області 700 - 800 см⁻¹, характерних для GeO₂ (рис. 3.8) [86].

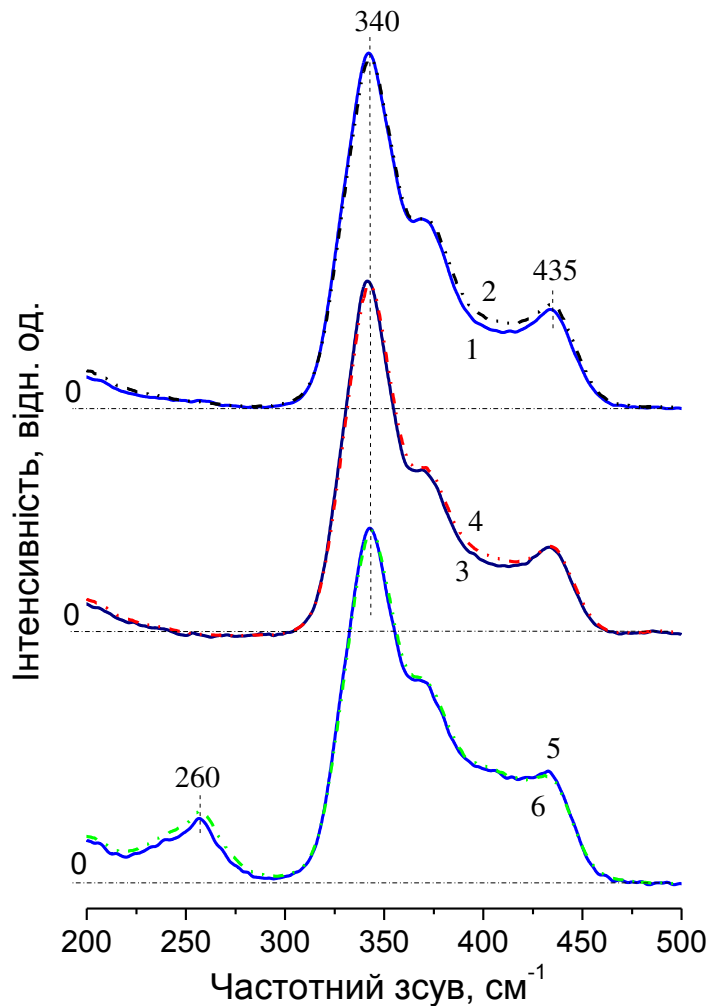


Рис 3.10. Раман спектри побудовані на основі об'єднання спектрів свіже синтезованих стекол та стекло після 10-річного зберігання:
 (1,2) - крива *c*-GeS₂ (T₁,V₁; λ₃₆=1064 нм) та *c*-GeS₂ (T₁,V₁; λ₃₆=750 нм);
 (3,4) – крива *c*-GeS₂ (T₂,V₂; λ₃₆=1064 нм) та крива *c*-GeS₂ (T₂,V₂; λ₃₆=750 нм);
 (5,6) - в крива *c*-GeS₂ (T₃,V₂; λ₃₆=1064 нм) та крива *c*-GeS₂ (T₃,V₂; λ₃₆=750 нм).

Одним із чутливих методів дослідження поверхні твердих тіл є методи рентгенофотоелектронної спектроскопії [100] та фотолюмінесценції [101-108], що додатково підтверджує проведенне віднесення смуг в Раман спектрах до коливань атомів в оксидних фазах, одержаного з поверхні стекл.

3.4. Спектри фотолюмінесценції технологічно модифікованого GeS₂ при температурі рідкого азоту

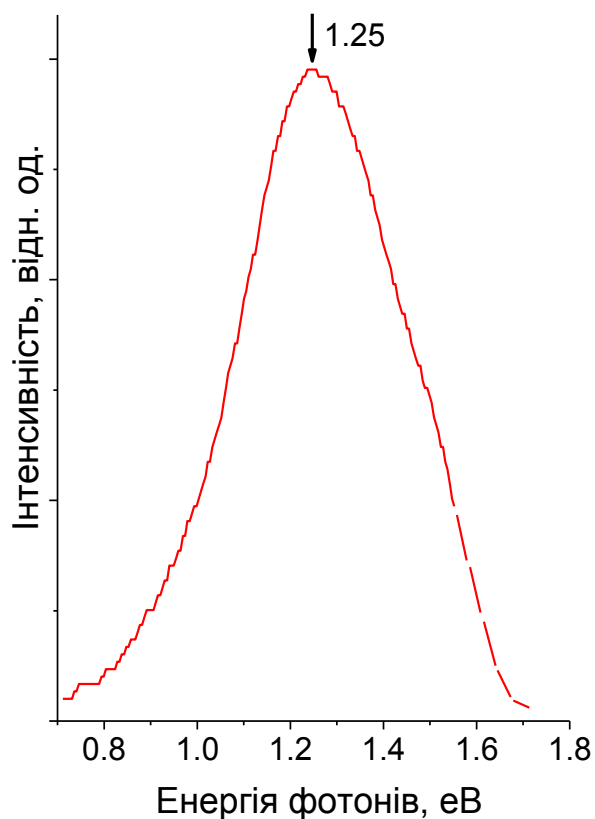


Рис. 3.11. Спектри фотолюмінесценції технологічно модифікованого GeS₂ (T₂V₂), зняті при температурі рідкого азоту.

На рис. 3.12 представлений спектр фотолюмінесценції *c*-GeS₂ (T₂V₂) при температурі рідкого азоту. Центр спектру ФЛ розташований при енергії, значно меншій оптичної ширини забороненої зони, і близький до значення половини ширини забороненої зони (енергії активації провідності на

постійному струмі). За даними по ФЛ склоподібного дисульфиду германію, синтезованого при найбільш описаній в світовій науковій літературі умовах T_2V_2 , ми визначали положення максимуму ($E_{\text{макс.}} = 1.25 \text{ eV}$) при температурі рідкого азоту. Положення максимуму ФЛ узгоджується з даними, приведеними в [29].

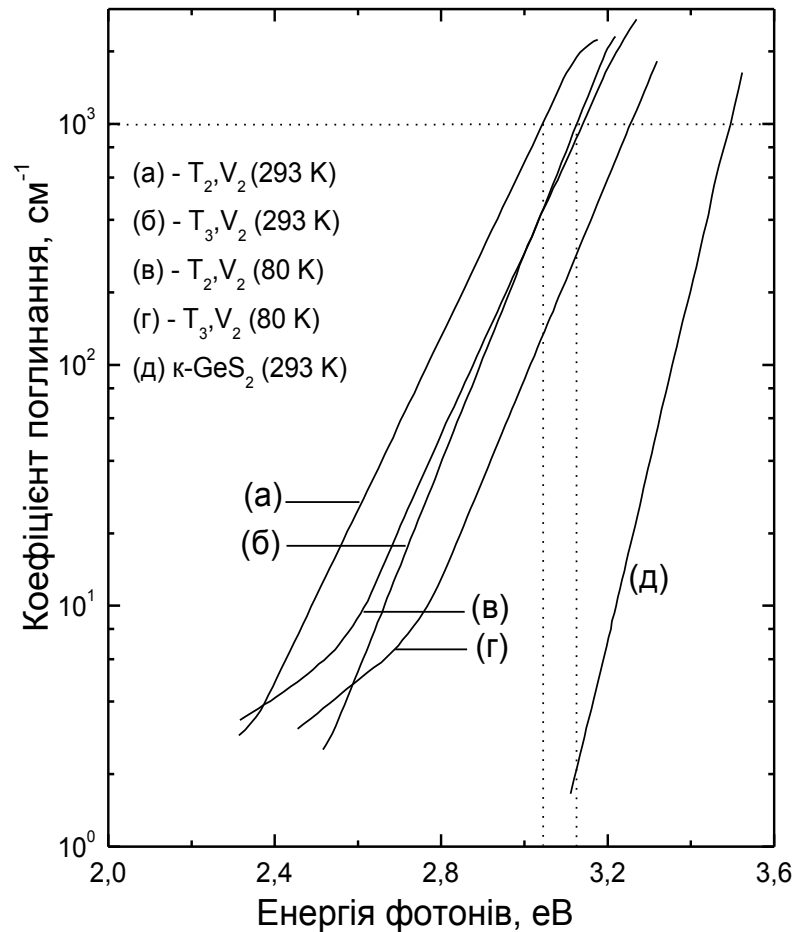


Рис. 3.12. Вплив умов синтезу на край власного поглинання $c\text{-GeS}_2$: а, в – (T_2V_2) і б, г – (T_3V_2) . Спектри зняті при кімнатній (293 К) і азотній (80 К) температурах. Край поглинання кристалічного $\beta\text{-GeS}_2$ (д) приведений для порівняння [63].

Спектр ФЛ має відносно широкий максимум (рис. 3.12). Чітко вираженою властивістю досліджуваного скла є те, що спектр люмінесценції лежать в області енергій, де поглинання відсутнє (рис. 3.13). Особливістю ФЛ є те, що інтенсивність рекомбінації, наростає і спадає поступово

внаслідок розмиття зонних країв . Очевидно, що надлишкові носії, перш ніж рекомбінувати, займають область локалізованих станів. При певному ступені локалізації і електрон-фононної взаємодії структурна сітка може деформуватись навколо вузла, зайнятого електроном (або діркою), що веде до зниження повної енергії. Така граткова релаксація є причиною стоксівського зсуву смуги люмінесценції відносно зонного краю. Порівнюючи результати за оптичним поглинанням (рис.3.13) та фотолюмінесценцією при азотній температурі (рис.3.12) видно, що поглинання в області смуги люмінесценції практично відсутнє, а спектр люмінесценції рівний приблизно половині ширини оптичної щілини $E_0(\text{GeS}_2) = 3.2$ еВ. Спектри ФЛ в ХСН пов'язують з переходами між хвостами густини станів в псевдозабороненій зоні (рис.3.13) [37].

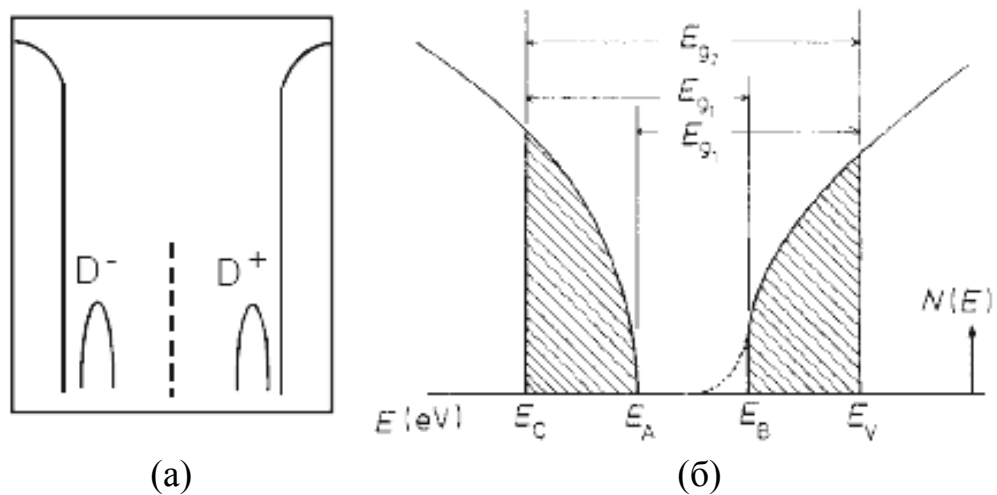


Рис. 3.13. Модельне представлення станів в забороненій зоні утворених зарядженими D^- і D^+ дефектами (а) та модель Мотта-Девіса для густини станів $N(E)$ аморфних матеріалів ($\Delta E_{g_2} = E_C - E_V$ – ширина забороненої зони кристалу, а $\Delta E_0 = E_A - E_B$ – псевдощілина аморфного матеріалу) [37].

Р. Стрітом і Н. Моттом [36] та М. Кастнером [35] були запропоновані моделі заряджених дефектів та недо- і пере-координованих пар (VAP – valence alternation pair). Такі локальні заряджені дефекти є діамагнітними парами з порушеною атомною координацією, яка передбачає порушення

повної ковалентної зв'язності сітки скла (тобто правила Юм-Розері) [37]. В рамках цієї моделі обірваний хімічний зв'язок у структурі неорганічного полімеру (D-центр) може знаходитись в нейтральному або зарядженому станах. Нейтральний D^0 -центр характеризується одним неспареним електроном і відповідальний за індукований електронний парамагнітний резонанс (ЕПР). Наявність двох спарених електронів визначає заряджений D^- -центр, а недостача валентного електрона – D^+ -центр. Ці дефекти можуть виникати при переключенні хімічних зв'язків попарно, зберігаючи загальну електронейтральність. Такі дефекти можуть формувати неперервний спектр локалізованих станів у псевдощільні XCH , пояснюючи її зменшення, порівняно з шириною забороненої зони відповідних кристалів [37,65]. Модель VAR є загальноприйнятою моделлю дефектів в XCH , яка з успіхом використовується для пояснення фотолюмінесценції у цих матеріалах [64]. Разом з тим, ця модель не пояснює ряд експериментальних фактів (зокрема завищене значення першого координаційного числа в аморфних матеріалах порівняно з відповідними кристалами) [64].

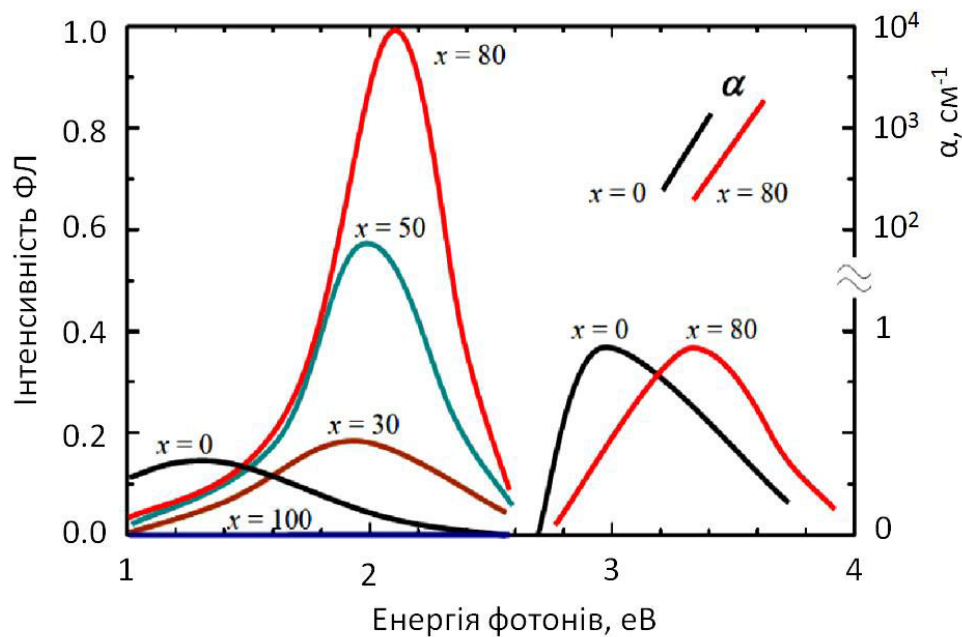


Рис. 3.14. Спектри фотолюмінесценції, край поглинання та спектри збудження фотолюмінесценції стекол розрізу $\text{GeS}_2\text{-GeO}_2$ [85].

В кластерному наближенні енергетична щілина кластерів Ge_nS_m в [65] була оцінена двома методами (табл. 3.2). В [65] приведена сумарна енергетична діаграма МО кластерів Ge_nS_m та схематична ілюстрація псевдощілини ($E_0 \approx 3.2$ eV) і густини локалізованих станів $\rho(E)$ для $c\text{-GeS}_2$. Густина станів $\rho(E)$ для стекол як у валентній зоні, так і у зоні провідності може бути змодельована шляхом варіації положень НОМО і LUMO рівнів при утворенні фрагментів з "неправильними" (Ge-Ge, S-S) зв'язками та при зміні типу з'єднання тетраедрів [65]. Зменшення значень енергетичної щілини спостерігається також при утворенні потрійно координованих структур, типу $\text{SGe}_{3/3}$. Енергетичне положення рівнів кластерів Ge_nS_m не проявляється у спектрах фотолюмінесценції $c\text{-GeS}_2$, представленого на рис. 3.11.

Таблиця 3.2

Значення енергетичної щілини кластерів Ge_nS_m , розраховані через енергії НОМО і LUMO станів (ΔE_{g1}) (BLYP/6-311G*) та як різниці між енергією основного і першого збудженого стану (ΔE_{g2}) (TD-BLYP/6-311G*) [65].

Кластер	ΔE_{g1} (eV)	ΔE_{g2} (eV)	Кластер	ΔE_{g1} (eV)	ΔE_{g2} (eV)
$\text{GeS}_{4/2}$	3.43	3.60	$\text{SGe}_3\text{-S}_{6/3}$	2.89	3.08
$\text{Ge}_2\text{S}_{1+6/2}$	3.15	3.23	$\text{GeS}_{3/3}$	3.96	4.46
$\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$	2.99	3.08	Ge_2S_6 (S-S)	1.71	1.74
			$\text{Ge}_2\text{S}_{2+6/2}$ (S-S)	2.99	3.16
$\text{Ge}_2\text{S}_{6/2}$	2.87	3.20	$\text{Ge}_3\text{S}_{3+6/2}$	2.97	3.01
$\text{SGe}_{3/3}$	2.72	2.89	$\text{Ge}_3\text{S}_{5+4/2}$ (S-S)	2.31	2.43

Як видно з рис. 3.14 формування окисної фази GeO_2 в матриці структури оксисульфідів германію $\text{GeS}_2\text{-GeO}_2$ призводить до появи додаткових смуг у спектрах фотолюмінесценції [28] при $x=30$. Для цього складу у спектрі ФЛ при збудженні енергією 3.03 еВ з'являється смуга при ~ 2.0 еВ. З ростом x цей максимум зсувається до 2.2 еВ ($x=80$). При $x=0$ для чистого GeS_2 положення максимуму рівне 1.3 еВ і цілком узгоджується з положенням максимуму у спектрах фотолюмінесценції GeS_2 (рис.3.11) при збудженні прожекторною лампою. Це означає, що при фотолюмінесценції з об'єму GeS_2 , смуги ФЛ характерні для окисної фази GeO_2 , як для зразків GeS_2 виміряних в даній роботі так і для зразків, описаних в літературі, не проявляються [101-108].

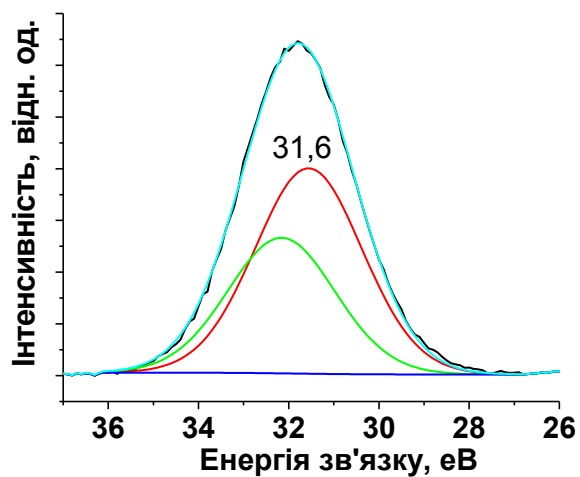
РОЗДІЛ 4.

РЕНТГЕНОФОТОЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ ТА СПЕКТРИ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ПРИ ЗМІНІ ЕНЕРГІЇ ЗБУДЖЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ ПОРОШКІВ pp-GeO_2 , КРИСТАЛІВ $\beta\text{-GeS}_2$ ТА GeS ТА ТЕХНОЛОГІЧНО МОДИФІКОВАНОГО СКЛА GeS_2

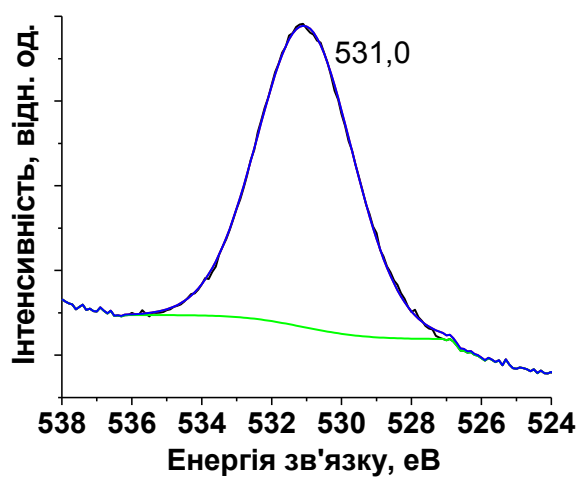
4.1. Рентгенофотоелектронні спектри та спектри фотолюмінесценції в інфрачервоній, видимій та ультрафіолетовій частинах спектру промислових порошків pp-GeO_2 , кристалів $\beta\text{-GeS}_2$ та GeS при зміні енергії збудження

4.1.1. Рентгенофотоелектронні спектри промислових порошків pp-GeO_2

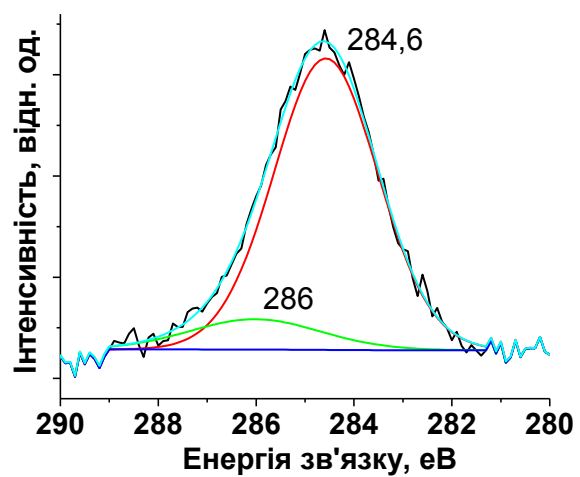
На рис. 4.1 показано як змінюється інтенсивність РФС сигналу в Ge3d , O1s , C1s спектрах промислових порошків GeO_2 . Аналіз складу приповерхневих шарів з глибини до 3 нм показав, що поверхня спресованих в таблетку порошків GeO_2 складається з 21.6 % Ge, 73.4 % O і 5% вуглецю. Дослідження спектрів C1s вуглецю (рис.4.1.) вказує, що у відсотковому співвідношенні в спектр дають вклад такі структурні одиниці як: C-C (енергія зв'язку 284.6 eV) та C-O (286.0 eV). Енергетичне положення максимуму O1s спектру (531 eV) вказує на те, що він займає положення характерне для енергії зв'язку O-H [95, 103,109]. Енергетичне положення максимуму Ge3d при 31.6 eV характерне для субстехіометричного оксиду GeO_x [93].



а)



б)



в)

Рис. 4.1. Ренгенофотоелектронні спектри: Ge3d (а) O1s (б) та C1s (в) пресованих порошків пп-GeO₂.

4.1.2. Спектри фотолюмінесценції промислових порошоків пп-GeO₂ при різних енергіях збудження

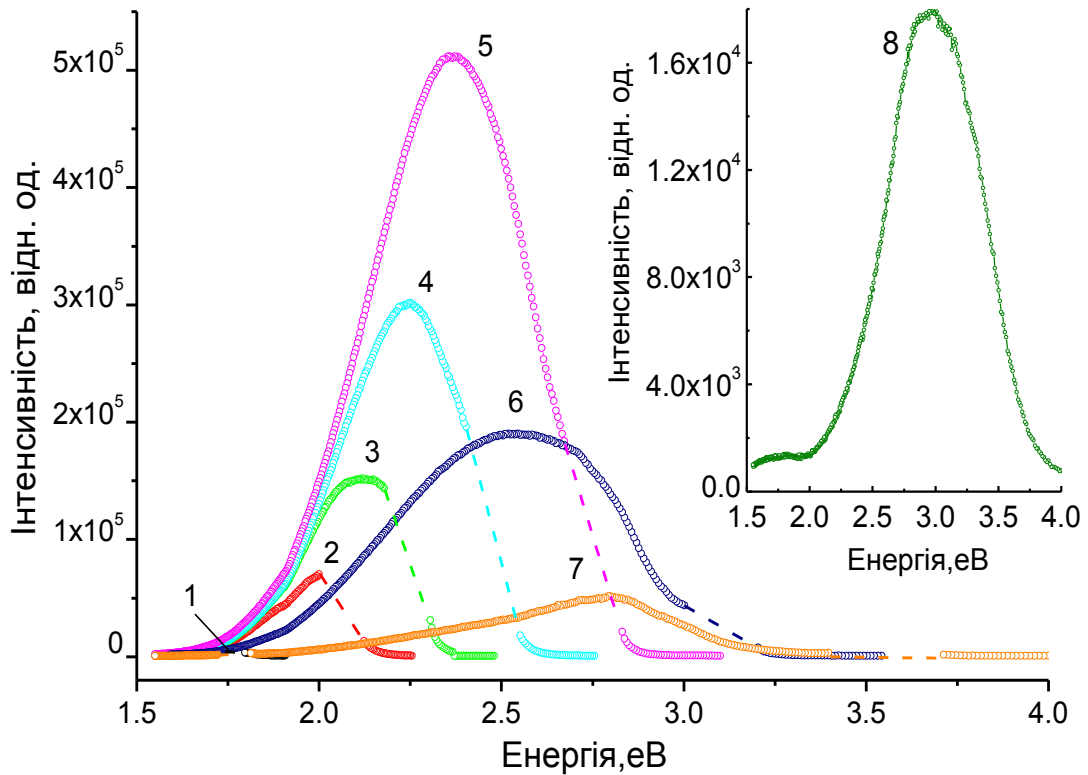


Рис. 4.2. Спектри фотолюмінесценції промислових порошоків пп-GeO₂ при різних енергіях (довжинах хвиль) збудження, знятих при однаковій інтенсивності збуджуючого випромінювання: 1 - $E_{зб.} = 1.77$ eV ($\lambda_{зб.} = 700$ нм); 2 - $E_{зб.} = 2.07$ eV ($\lambda_{зб.} = 600$ нм); 3 - $E_{зб.} = 2.25$ eV ($\lambda_{зб.} = 550$ нм); 4 - $E_{зб.} = 2.48$ eV ($\lambda_{зб.} = 500$ нм); 5 - $E_{зб.} = 2.75$ eV ($\lambda_{зб.} = 450$ нм); 6 - $E_{зб.} = 3.10$ eV ($\lambda_{зб.} = 400$ нм); 7 - $E_{зб.} = 3.54$ eV ($\lambda_{зб.} = 350$ нм); 8 - $E_{зб.} = 4.59$ eV ($\lambda_{зб.} = 270$ нм).

Для розширення відомостей і подальшого використання даних про положення максимумів у спектрах ФЛ q -GeO₂ при різних енергіях (довжинах хвиль) збудження вперше досліджені спектри ФЛ промислових порошоків пп-GeO₂, що містять кварцеподібну q -GeO₂ фазу (рис. 4.2). Виявлено початок росту ФЛ при ~ 1.60 eV при низькоенергетичному збудженні ($E_1 = 1.77$ eV, 700 нм). З ростом енергії збудження спостерігається подальше наростання

інтенсивності ФЛ при ~ 1.85 та 1.95 eV (рис.4.2). Виявлено добру узгодженість спектрального положення виявлених смуг при 1.6, 1.85 і 1.95 eV у спектрах ФЛ пп-GeO₂ [109] з результатами квантово-механічних розрахунків емісії дефектів -OGeX₃ (X=OGeH₃) [49].

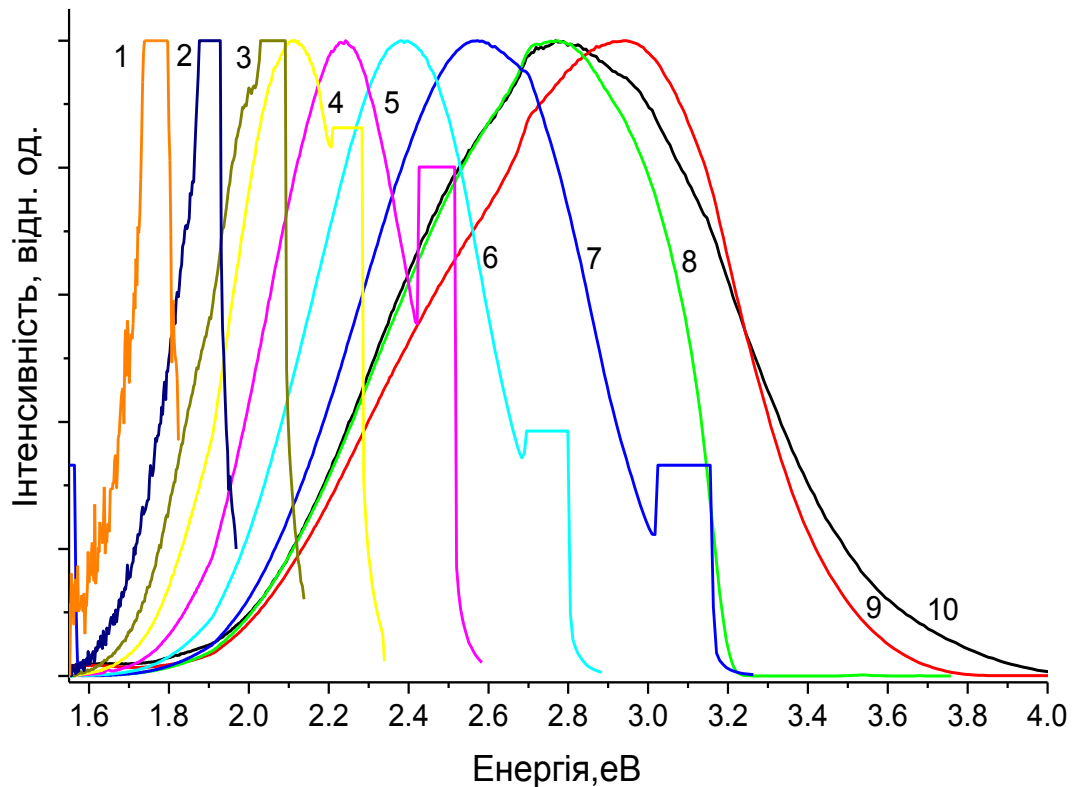


Рис. 4.3. Нормовані спектри фотолюмінесценції промислових порошоків GeO₂ при різних енергіях (довжинах хвиль) збудження, зняті при однаковій інтенсивності збуджуючого випромінювання: 1 - $E_{зб.} = 1.77$ eV ($\lambda_{зб.} = 700$ нм); 2 - $E_{зб.} = 1.90$ eV ($\lambda_{зб.} = 650$ нм); 3 - $E_{зб.} = 2.07$ eV ($\lambda_{зб.} = 600$ нм); 4 - $E_{зб.} = 2.25$ eV ($\lambda_{зб.} = 550$ нм); 5 - $E_{зб.} = 2.48$ eV ($\lambda_{зб.} = 500$ нм); 6 - $E_{зб.} = 2.75$ eV ($\lambda_{зб.} = 450$ нм); 7 - $E_{зб.} = 3.10$ eV ($\lambda_{зб.} = 400$ нм); 8 - $E_{зб.} = 3.54$ eV ($\lambda_{зб.} = 350$ нм); 9 - $E_{зб.} = 4.13$ eV ($\lambda_{зб.} = 300$ нм); 10 - $E_{зб.} = 4.59$ eV ($\lambda_{зб.} = 270$ нм).

Нормовані спектри фотолюмінесценції представлені на рис.4.3. Початок росту фотолюмінесценції було виявлено при ~ 1.6 , 1.85 , 1.95 eV (рис.4.2, рис. 4.3), а чіткі максимуми зафіксовано для смуг при 2.12, 2.25, 2.37, 2.55, 2.7,

2.8, 2.95 eV [108-111]. З представлення енергетичної залежності положення максимуму ФЛ від енергії збуджуючих фотонів (рис. 4.3) чітко видно, що всі максимуми від 2.12 до 2.8 eV лягають на пряму лінію. Чи може це свідчити про однакову природу цих смуг? Це питання потребує додаткового вичення.

Максимум ФЛ в області 2.1-2.5 eV (рис. 4.6) є типовим у спектрах ФЛ діоксиду германію з дефектами при енергіях збудження до 3.5 eV [85]. Необхідною умовою його виникнення в нанокристалічному Ge (nc-Ge) є наявність вологого середовища [49]. З ростом часу витримки nc-Ge у вологому середовищі інтенсивність ФЛ в області 2.2-2.3 eV зростає [84]. Результати моделювання [49] вказують на те, що максимум при 2.1 eV можна віднести до комбінованого дефекту на основі поверхневого E' - центру і кисневої вакансії (E'-OV) (рис. 4.8), в якому один з містків A-O-A замінений прямим зв'язком A-A (система X₃A-AX₂).

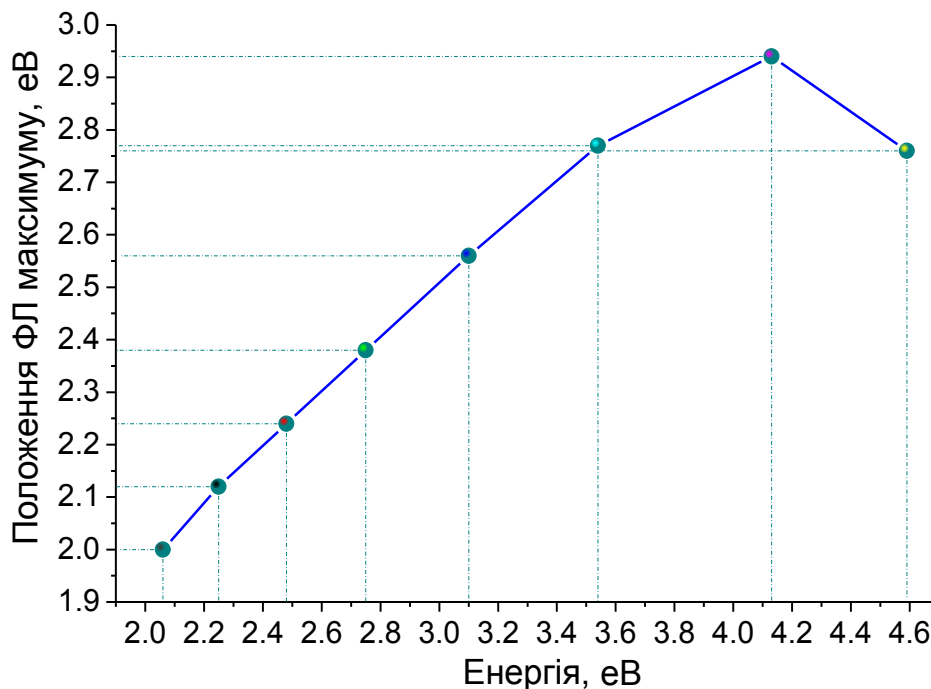


Рис. 4.4. Енергетична залежність положення максимуму ФЛ від енергії збуджуючих фотонів у спектрах ФЛ промислових порошоків GeO₂.

Такий дефект формує смуги поглинання в кристалі діоксиду германію в області 4 eV і трохи вище 5-ти eV [85]. В цілому кристалічна

решітка оксидів германію з близькою до кварцу структурою або відповідних стекол складається з зв'язаних через атоми кисню тетраедрів GeO_4 [86]. При розрушенні твердого тіла мостики $\equiv\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}\equiv$ розриваються, формуючи на поверхні дефекти з немостиковим киснем і поверхневі E' -центри, окиснення яких призводить до виникнення пероксидних радикалів (рис. 4.5). Крім того, на поверхні даних оксидів існують також дефекти з двократно координуваними атомами германію, які утворюють при окисненні структури $\text{O}_2\text{A}<$. Насамкінець, подвоєні поверхневі OH -групи при відпалі відщепляють воду з утворенням дефектів $\text{O}=\text{A}<$ (рис. 4.5.).

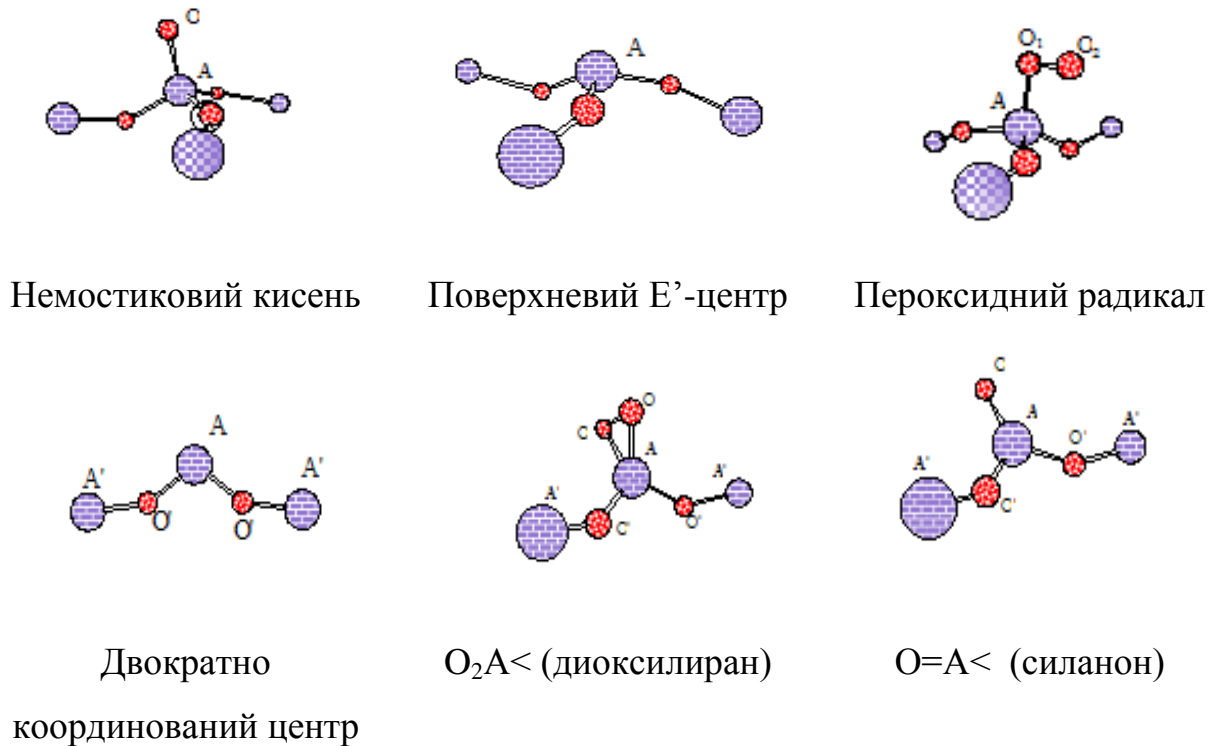


Рис. 4.5. Дефекти, що формуються в оксидах германію [48].

Таким чином, згідно [49], природа емісійних центрів у інфрачервоній та видимій частинах спектру від 1.5 до 2.0 еВ може бути віднесена до немостикового кисню та поверхневих E' -центрів, а з енергією ~ 2.1 еВ - до комбінованого дефекту на основі поверхневого E' - центру і кисневої вакансії

(E'-OV) (рис.4.5). В наших дослідженнях виявлена смуга при ~ 3.0 еВ (рис. 4.5), яка на енергетичній залежності положення максимумів ФЛ (рис. 4.7) в області високих енергій збудження відхиляється від лінійної залежності, що може свідчити про нетипову, в порівнянні з низько енергетичним збудженням, природу ФЛ. В рамках теоретичних розрахунків [49] одинарні кисневі вакансії $(\text{H}_3\text{Ge}'\text{O})_3\text{Ge}-\text{Ge}(\text{O}(\text{Ge}''\text{H}_3)_3)_3$ (табл.4.2) з початковим станом S_1 можуть давати емісію при 3.1 еВ, а з початковим станом S_2 – при 3.3 еВ. Також вважають, що двічі координований германій $\text{Ge} (= \text{Ge}^{\bullet\bullet})$ в структурі $q\text{-GeO}_2$ призводить до емісії при ~ 3.1 еВ з використанням енергії збудження 4.6 еВ [48]. Із зростанням енергії збудження положення цього максимуму зсувається в область більших значень енергій [48].

Таблиця 4.1

Енергії люмінесценції (в еВ) і сили осциляторів для низьких дублетних станів модельного кластера $-\text{OGeX}_3$ ($\text{X}=\text{OGeH}_3$). MRCI, базис B2 [48].

Початковий стан.	$1^2\text{A}''$	$1^2\text{A}'$	$2^2\text{A}'$	$2^2\text{A}''$
$4^2\text{A}'$	2.90, .015	2.86, .006	1.12, .075	1.59, .054
$3^2\text{A}'$	2.18, 10^{-4}	2.10, .002	0.55, .012	1.04, .102
$v3^2\text{A}''\text{a}$	1.98, .054	2.05, .014	0.20, .009	0.91, .001
$3^2\text{A}''\text{b}$	1.89, .010	1.44, .001	-0.45	0.65, .00005
$3^2\text{A}''\text{c}$	2.32, .001	2.84, 10^{-4}	0.93, 10^{-4}	0.73, .036
$2^2\text{A}''$	0.31, 10^{-5}	0.62, .017	-1.25	0.00
$2^2\text{A}'$ ($\text{D}_2 \Rightarrow \text{D}_0$)	1.84, 10^{-6}	1.81, 10^{-4}	0.00	-

Таблиця 4.2

Відносні енергії (E , eВ) і сили осцилятора (f , курсів) для нижчих синглетних станів дефектів OV и DOV з геометричними параметрами, оптимізованими для збуджених станів [48].

Дефект, кластер, метод	початковий стан,	$E(S_n)$, $f(0-n)$
OV, $(H_3Ge'O)_3Ge-Ge(O(Ge''H_3)_3)_3$, CCSD	S_1 , CIS(D);	2.72, <i>0.80</i> ; 3.08
OV, $(H_3Ge'O)_3Ge-Ge(O(Ge''H_3)_3)_3$, CCSD	S_2 , CIS(D);	2.98, <i>0.10</i> ; 3.31
DOV, $(H_3Ge'O)_3Ge-Ge(OGe''H_3)_2-Ge(OGe'''H_3)_3$,	S_2 , CIS(D);	2.19, <i>0.45</i>
DOV, $(H_3Ge'O)_3Ge-Ge(OGe''H_3)_2-Ge(OH)_3$, CCSD	S_2 , CIS(D);	2.17, <i>0.43</i> ; 2.63

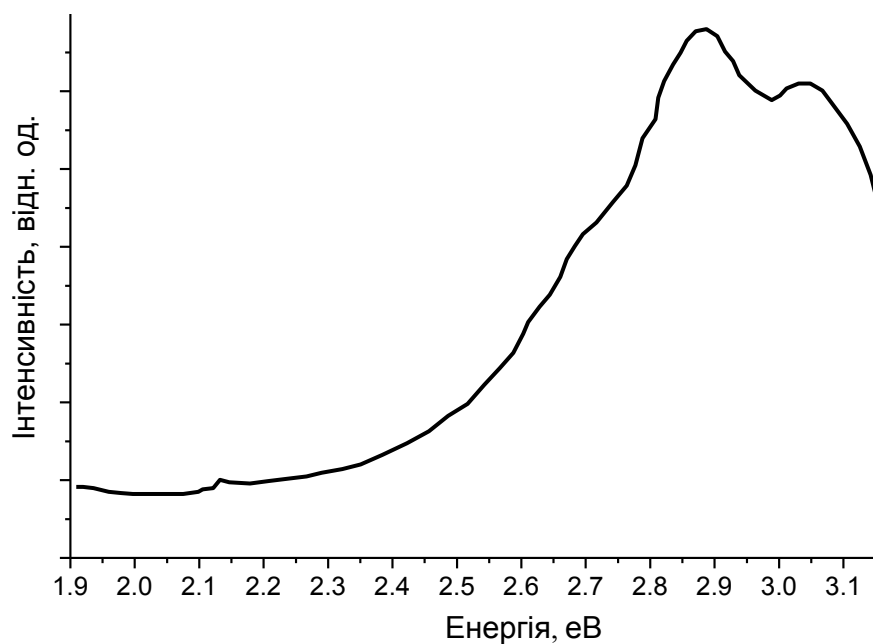


Рис.4.6. Фотолюмінесценція водного розчину
квращеподібного q-GeO₂ у воді [107].

Найбільш інтенсивна смуга у спектрах ФЛ промислових порошоків β - GeO_2 при 2.6 eV (рис. 4.8) по своєму енергетичному положенню добре узгоджується з прогнозованою в [48] смугою для гідратованого GeO_2 , кластер $\text{H}_3\text{Ge}'\text{O})_3\text{Ge}-\text{Ge}(\text{OGe}''\text{H}_3)_2-\text{Ge}(\text{OH})_3$ (табл.4.2). Розчин GeO_2 у воді проявляє емісійні властивості при ~ 2.8 eV (рис. 4.2.) при енергії збудження 3.54 eV (350 нм) [109]. Цікаво відзначити, що в енергетичній залежності інтенсивності смуг ФЛ GeO_2 (рис.4.5), смуга з максимумом при ~ 2.6 eV, як «конверт», вміщає себе всі нижче лежачі смуги ФЛ.

4.2. Раман, рентгенофотоелектронні спектри та фотолюмінесценція при різних енергіях збудження полікристалічного β - GeS_2 при природному старінні

4.2.1. Раман та рентгенофотоелектронні спектри полікристалічного β - GeS_2 при природному старінні

На рис. 4.7. представлений Раман спектр полікристалічного β - GeS_2 при старінні в природних умовах. Основні коливні смуги коливань зв'язків Ge-S в області від 100 до 500 cm^{-1} вже аналізувалися в розділі 3. Однак поряд з смугами, відповідальними за коливання зв'язків Ge-S, в Раман спектрі присутня слабоінтенсивна смуга при ~ 600 cm^{-1} , характерна для коливань зв'язків Ge-O в кварцеподібному та склоподібному GeO_2 (див.розділ 1). Для більш достовірної ідентифікації окисних фаз на поверхні полікристалічного β - GeS_2 в якості доповнюючих було знято рентгенофотоелектронні спектри [111]. На рис. 4.8 та рис. 4.9. представлені. $\text{Ge}3d$, $\text{O}1s$, $\text{C}1s$ та $\text{O}1s$ рентгенофотоелектронні спектри полікристалічного β - GeS_2 [108]. Обробка спектрів з врахуванням чутливості кожного з елементів показала, що вміст компонентів на поверхні полікристалу наступний: 23 % Ge, 44 % S, 23 % O та 10 % C.

Тобто як і у випадку порошоків пп-GeO₂ (рис.4.5.) поверхня полікристалічного частково окисдована і крабонізована.

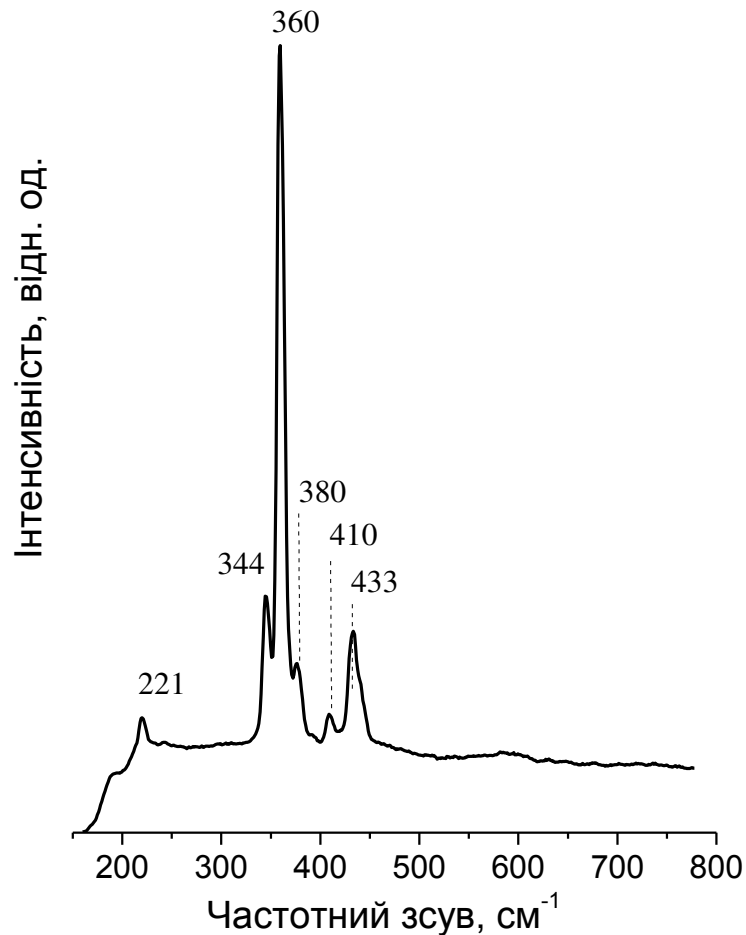
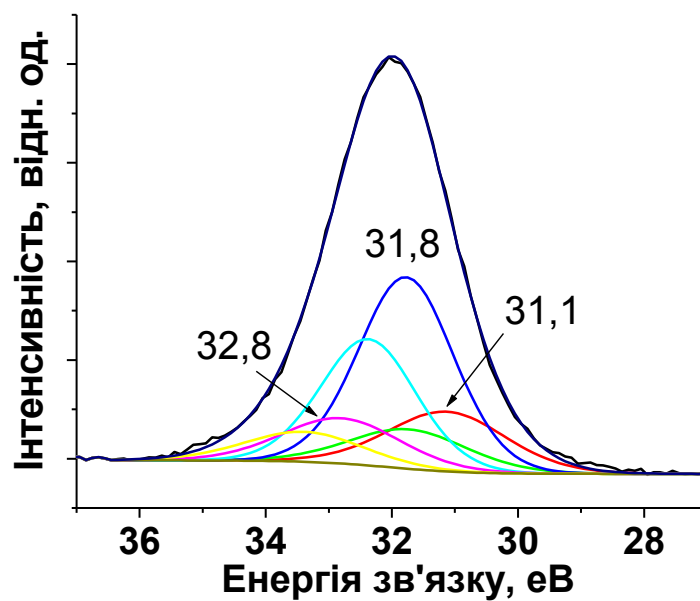
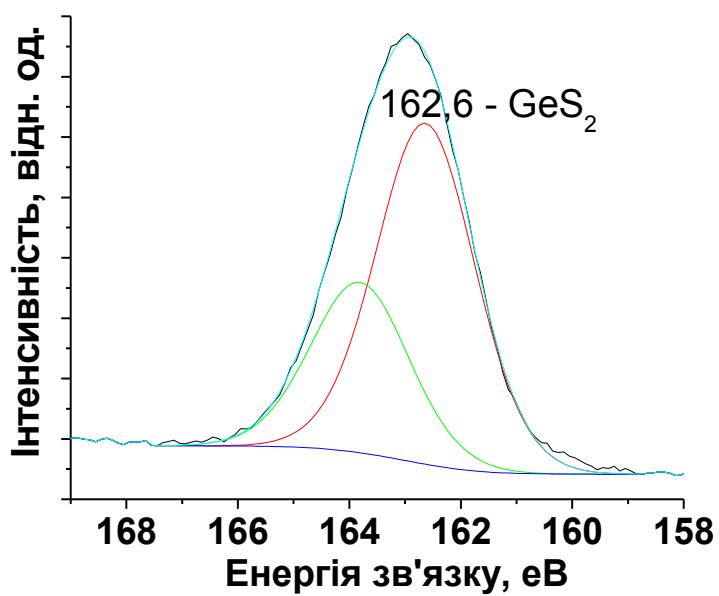


Рис. 4.7. Раман спектри полікристалічного β -GeS₂, знятих при довжині лазерного випромінювання 785 нм.

Виконуючи процедуру фітінгу Ge3d рентгенофотоелектронного спектру (рис.4.8) було виявлено, що широка смуга може бути розбита на три смуги з максимумами при 32.8, 31.8 та 31.1 еВ. Перші два максимуми можна віднести до енергії зв'язку германію з четверною і подвійною координацією германію по кисню [109], тобто GeO₂ та кисневодефіцитного центру GeO_x.

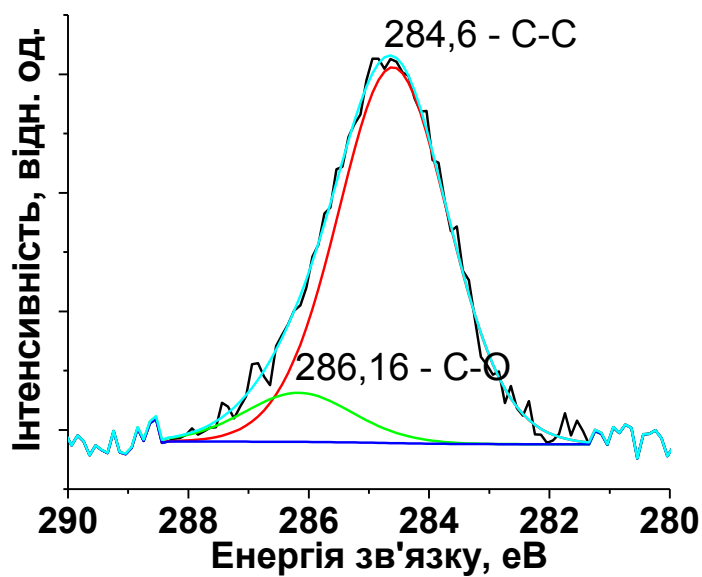


а)

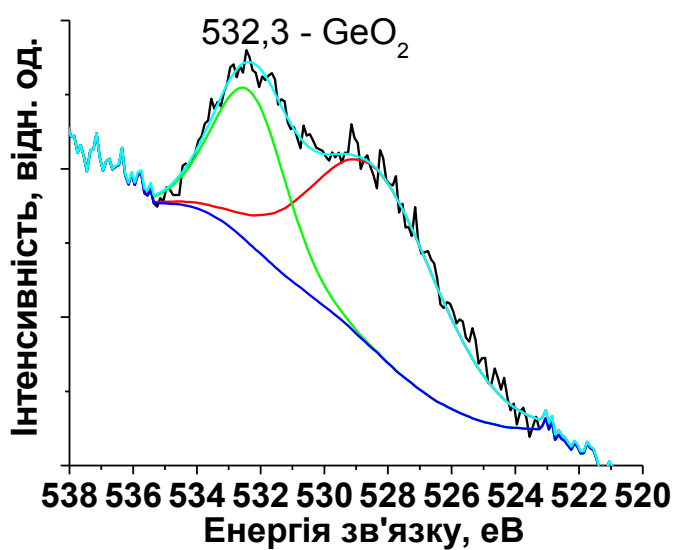


б)

Рис.4.8. а – Ge 3d; б – S 2p ренгено-фотоелектронні спектри полікристалічного β -GeS₂.



а)



б)

Рис. 4.9. C1s (а) та O1s (б) рентгено-фотоелектронні спектри полікристалічного β -GeS₂ при тривалому зберіганні в природних умовах.

Третій максимум при 31.1 еВ характерний для енергії зв'язку Ge-S в склоподібному GeS_2 [103,105]. Підтвердженням цього висновку є положення максимуму сірки в S_{2p} рентгенофотоелектронному спектрі (рис.4.8.), що характерне для енергії зв'язку Ge-S в $c\text{-GeS}_2$ [106]. У C_{1s} РФС спектрі вуглецю (рис.4.9), подібно як для випадку GeO_2 , дають вклад C-C (енергія зв'язку 284.6 еВ) та C-O і/або C-S (286.0 еВ). O_{1s} спектр (532.3 еВ) займає положення, характерне для енергії зв'язку Ge-O [105-109].

4.2.2. Спектри фотолумінесценції при зміні енергії збудження полікристалічного $\beta\text{-GeS}_2$ при природному старінні

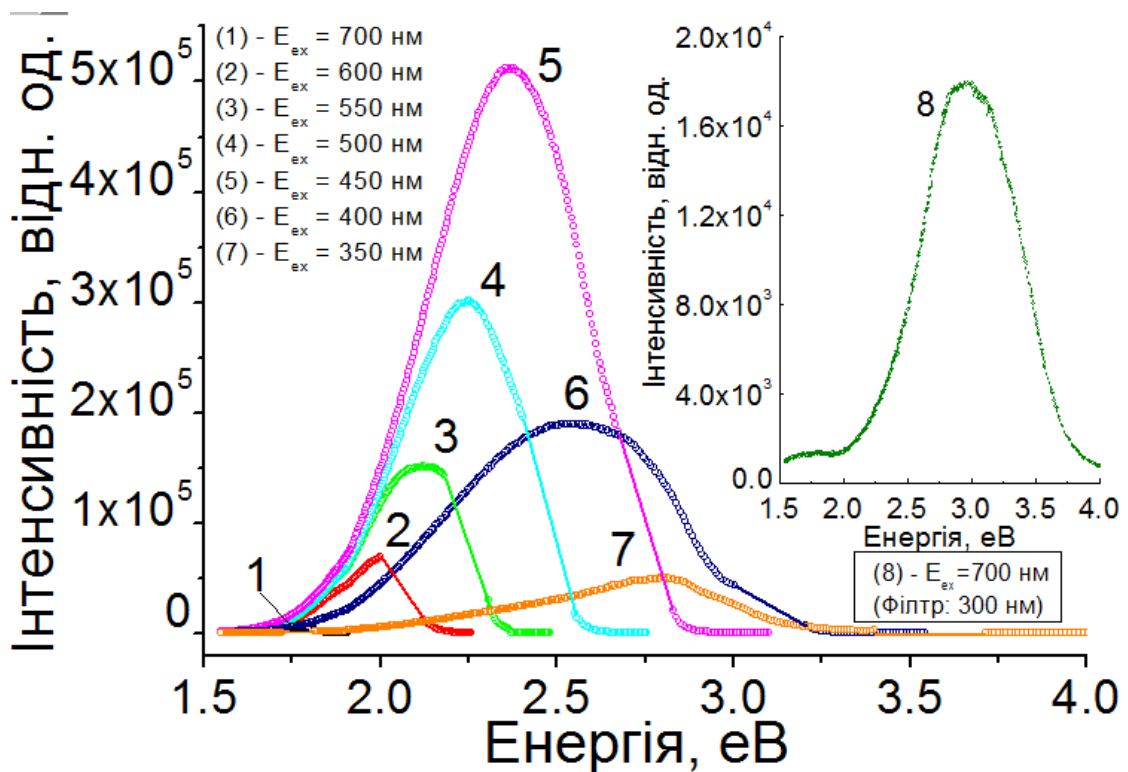


Рис. 4.10. Спектри фотолумінесценції полікристалічного $\beta\text{-GeS}_2$ при різних енергіях (довжинах хвиль) збудження, знятих при однаковій інтенсивності збуджуючого випромінювання.

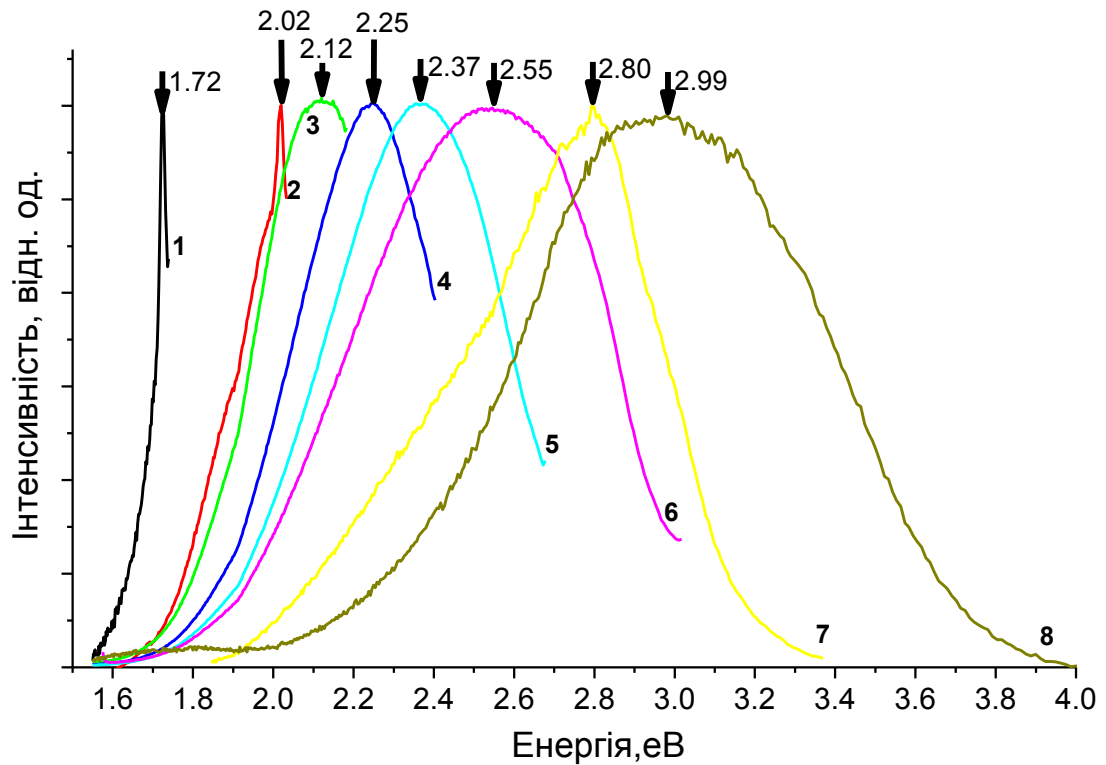


Рис.4.11. Нормалізовані спектри фотолюмінесценції полікристалічного β -GeS₂ при знятих різних енергіях збудження і при однаковій інтенсивності збуджуючого випромінювання: 1 - 1.77 eV; 2 - 2.06 eV; 3 - 2.25 eV; 4 - 2.48 eV; 5 - 2.75 eV; 6 - 3.1 eV; 7 - 3.51 eV; 8 - 4.13 eV.

При зміні енергії збуджуючих фотонів нами виявлені максимуми при 1.72, 2.02, 2.12, 2.25, 2.37, 2.55, 2.80 та 2.99 eV (рис. 4.10, рис. 4.11). Порівнюючи положення знайдених максимумів у спектрах фотолюмінесценції полікристалічного β -GeS₂ при різних енергіях (довжинах хвиль) збудження зі спектрами ФЛ промислових порошоків пп-GeO₂ (рис.4.2) при тих же енергіях (довжинах хвиль) можна бачити їх добре узгодження. Як вже відмічалось, смуги при енергіях 1.72 та 2.02 eV близькі до розрахованих [49] значень енергії люмінесценції для низьких дублетних станів модельного кластера -OGeX₃ (X=OGeH₃) і характеризують дефекти, що формуються на поверхні оксидів (немостикового кисню та поверхневих E'-центрів). Для енергій збудження від 2.25 eV (550 нм) до 3.54 eV (350 нм) спостерігається

лінійна залежність положення максимуму у спектрах ФЛ від енергії збуджуючих фотонів (рис.4.12). Єдина відмінність між спектрами ФЛ β -GeS₂ (рис. 4.10) та GeO₂ (рис.4.6) полягає в тому, що максимальна інтенсивність ФЛ для β -GeS₂ (енергія збудження 2.75 еВ) спостерігається для зеленого свічення при 2.37 еВ з перегином при 2.55 еВ, тоді як в максимальна інтенсивність ФЛ в GeO₂ (рис.4.6.) спостерігається при 2.57 еВ (енергія збудження 3.1 еВ). У високочистому монокристалічному кварцеподібному нанодроті GeO₂ при енергії збудження 3.05 еВ спостерігалось зелене свічення з максимумом у спектрі ФЛ при ~2.3 еВ [113] (див. розділ 1).

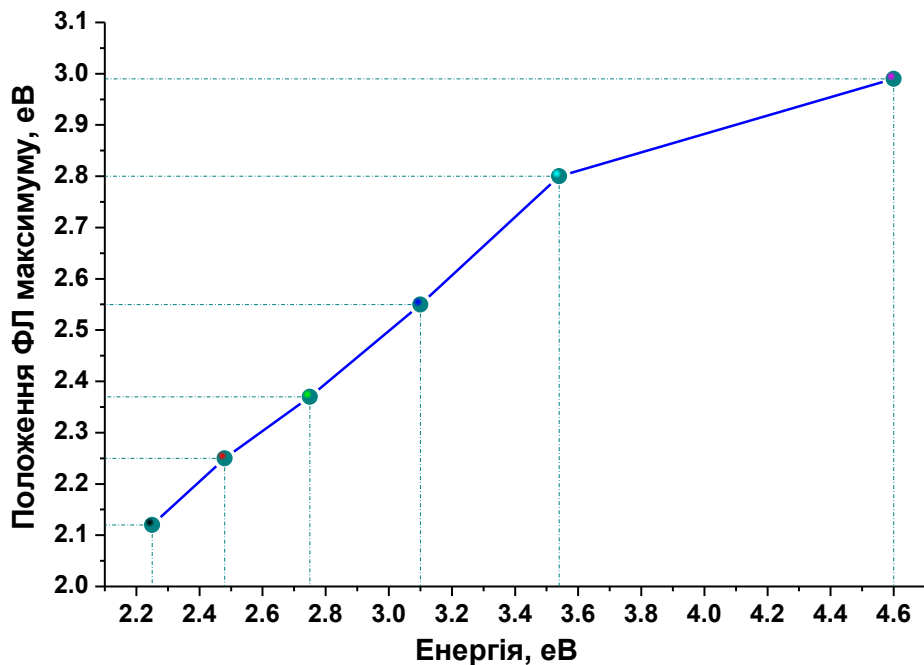


Рис. 4.12. Енергетична залежність положення максимуму ФЛ від енергії збуджуючих фотонів у спектрах ФЛ полікристалічного β -GeS₂.

При дослідженні люмінесцентних характеристик, збуджених синхротронним випромінюванням (XEOL, X-ray Excited Optical Luminescence) при енергії 536.5 еВ, що відповідає енергетичному O K-краю (O K-edge) атомів кисню, в нанодротах була виявлена збуджена синхротронним випромінюванням люмінесценція близька до

фотолюмінесценції, збудженої в нанодротах германію (GeONWs) лазерним джерелом при енергії збудження $E_{зб.} = 3.05$ еВ. Природа спектрів випромінювання, як у спектрах стимульованої синхротронним випромінюванням фотолюмінесценції, так і у спектрах фотолюмінесценції (рис. 4.10) подібна і пов'язана з дефіцитом атомів кисню [44].

Перерозподіл інтенсивності у спектрах ФЛ β -GeS₂ при однакових енергіях збудження (2.75 еВ) в порівнянні з спектрами ФЛ pp-GeO₂ вказує на те, що подібно до процесів на поверхні германію [110], на поверхні β -GeS₂ при старінні внаслідок конденсації води відбувається розрив енергетично менш вигідних зв'язків Ge-S в 4- та 6-ти членних кільцях, формування гідроокису Ge(OH)₄ і виділення твердої фази GeO₂ внаслідок реверсивної кристалізації із розчину ближче до поверхні кристалу, згідно реакції:



4.3. Раман спектри та фотолюмінесценція при різних енергіях збудження монокристалічного GeS при природному старінні

4.3.1. Раман спектри монокристалічного k-GeS при природному старінні

На рис. 4.13. наведений Раман спектр монокристалічного (к) k-GeS. Положення ліній Раман спектру зведено в таблицю 4.3. Було одержано добре узгодження з положенням смуг, приведених в [111] (рис.4.14). Базуючись на даних [111], було проведено віднесення ліній в Раман спектрі c-GeS до різних типів коливань (табл. 4.3). На відміну від Раман спектру полікристалічного β -GeS₂ (рис. 4.7), в Раман спектрі c-GeS (рис.4.13.) крім смуг, властивих монокристалічному c-GeS, чітко проявляються смуги при ~ 440 , 520 та 590 cm^{-1} , характерні для склоподібного GeO₂ (див. розділ 1). Ці смуги не фіксувалися іншими авторами в свіжосинтезованих зразках k-GeS [111]. Тому їх появу в Раман спектрі (рис.4.13) можна віднести за рахунок оксидації при природному старінні k-GeS [106].

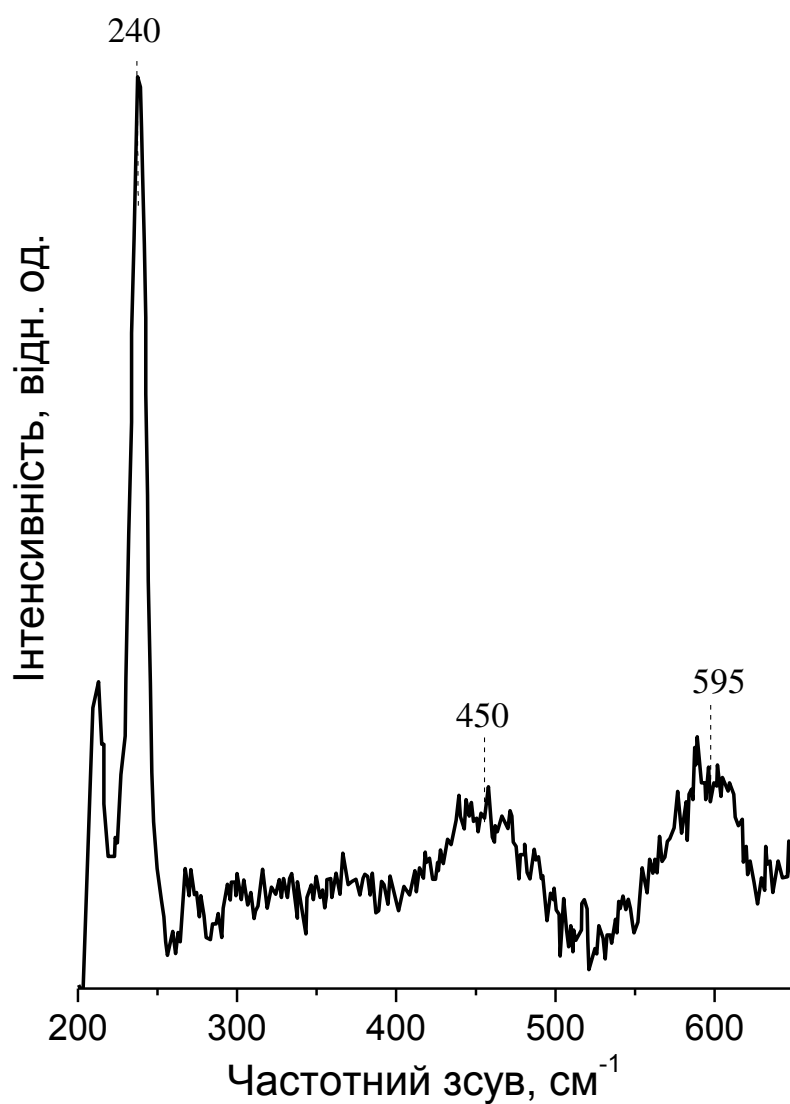


Рис. 4.13. Неполаризований Раман спектр монокристалічного *c*-GeS збуджений при $E_{зб.} = 1.58$ eВ.

Ширина забороненої зони *k*-GeS, виміряна із досліджень краю власного поглинання (рис.4.15), складає 1.6 eВ. Значення положення краю буде надалі необхідне при аналізі люмінесцентних властивостей *k*-GeS.

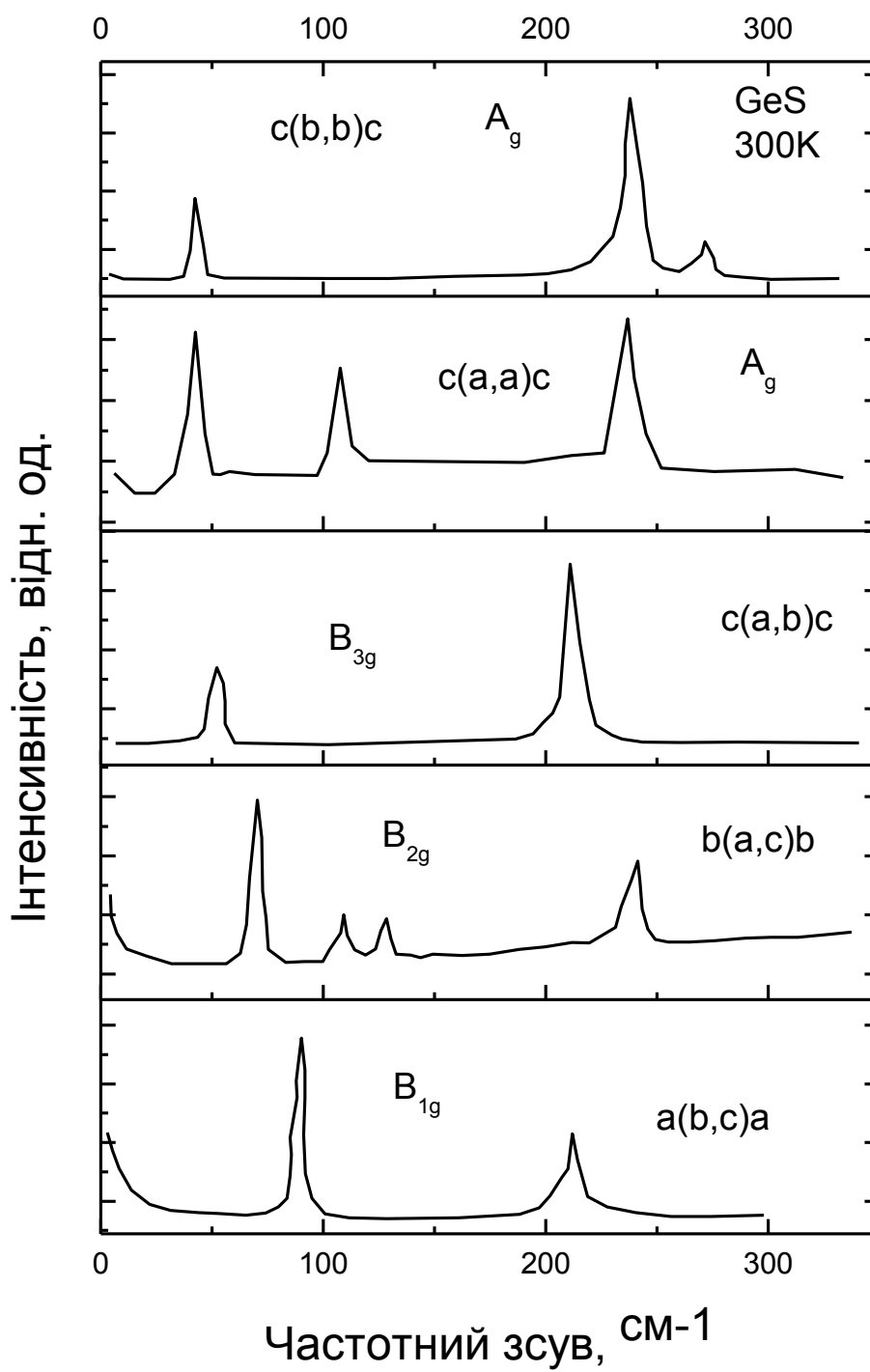


Рис. 4.14. Поляризаційні Раман спектри κ -GeS [115].

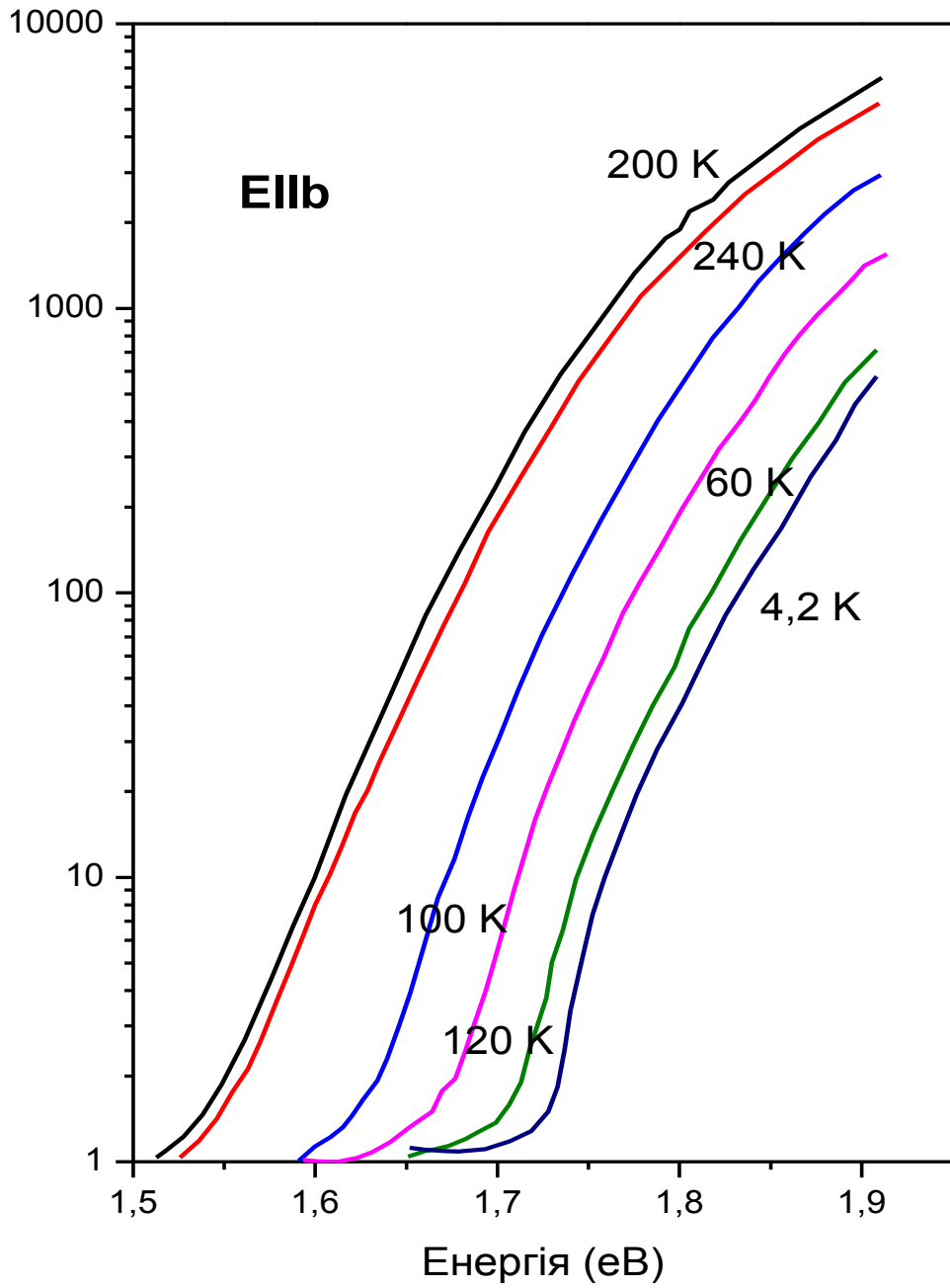


Рис. 4.15. Край власного поглинання к-GeS для поляризації E||b та різних температур (позначення наведені на рисунку) [112].

Таблиця 4.3

Частоти коливань в k-GeS та їх віднесення.

$\lambda_{36}=785\text{нм}$ наші дані	$\lambda_{36}=676/4\text{нм}$ [112]	Віднесення [112]
212	212, 213, 212	B_{3g}
240	238, 239, 298 242, 281	A_g B_{2g}
268	269 215,245	A_g B_{1g}
290		B_{2g}
312		B_{2g}
329	329	

4.3.2. Фотолюмінесценція при різних енергіях [збудження монокристалічного c-GeS при природному старінні

Як видно із нормованих даних на основний, найбільш інтенсивний максимум (3.15 eV), інтенсивність фотолюмінесценції при низьких енергіях збудження незначна (рис.4.16). Більш чітко це видно на енергетичній залежності інтенсивності спектрів ФЛ c-GeS (рис.4.17). Спектр катодолюмінісценції плівок GeO_2 товщиною 80 нм, одержаних анодуванням оксидною плазмою поверхні кристалічного Ge [113], має вигляд, подібний до спектру ФЛ на рис. 4.16., крива 8. В рамках розрахунків [48] високоенергетичні емісійні центри при 3.1 та 3.3 eV можуть бути віднесені до дефектів типу $(\text{H}_3\text{Ge}'\text{O})_3\text{Ge}-\text{Ge}(\text{O}(\text{Ge}''\text{H}_3)_3)_3$, смуги при 2.66 та 2.84 eV (рис. 4.16,4.17) - до центрів $(\text{H}_3\text{Ge}'\text{O})_3\text{Ge}-\text{Ge}(\text{OGe}''\text{H}_3)_2-\text{Ge}(\text{OH})_3$ [49],

випромінювання з енергією ~ 2.1 eV - до комбінованого дефекту на основі поверхневого E' - центру і кисневої вакансії (E' -OV) (рис. 4.8.), в якому один з містків Ge-O-Ge замінений прямим зв'язком Ge-Ge (система $X_3\text{Ge-GeX}_2$) [49]. Про можливість утворення випромінювальних центрів різної природи свідчить нелінійна залежність положення максимумів у спектрах ФЛ GeS в залежності від енергії збудження (рис.4.18) [108].

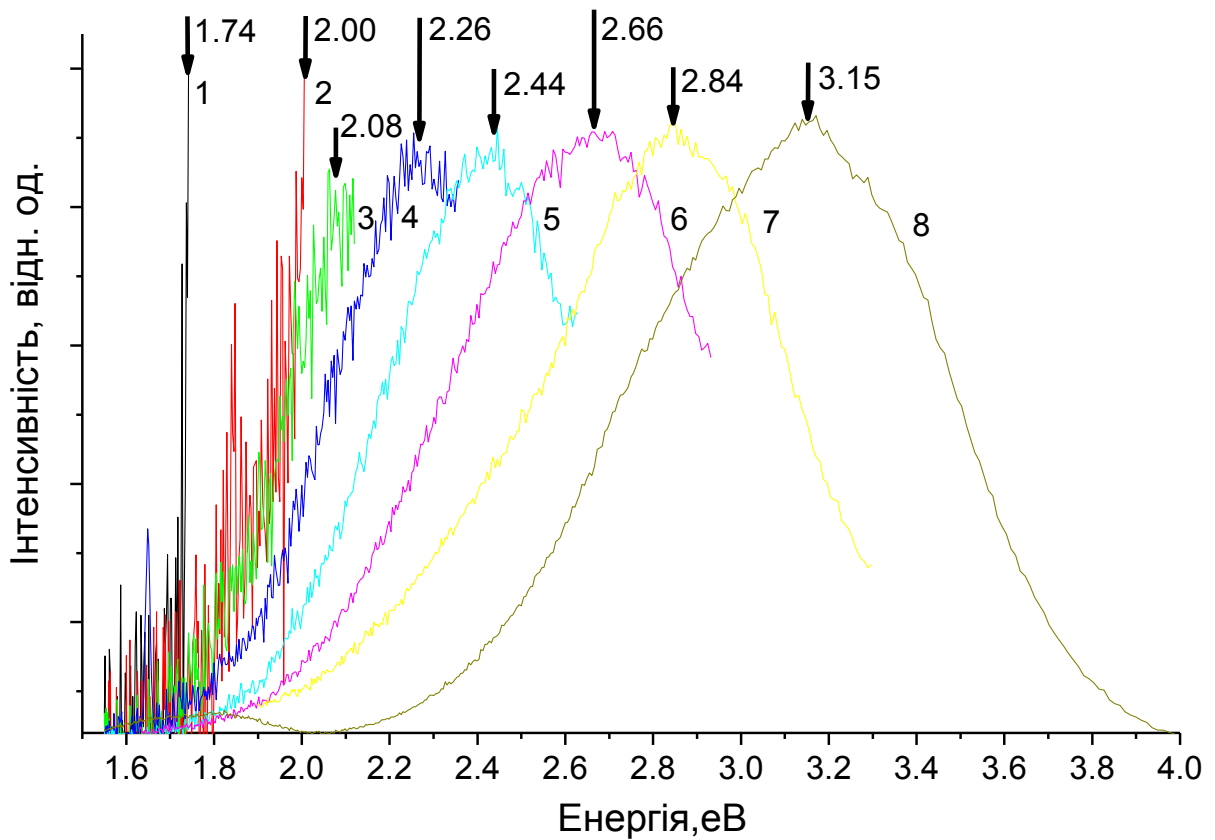


Рис. 4.16. Фотолюмінесценція при різних енергіях збудження монокристалічного κ -GeS: 1 - 1.77 eV, 2 - 2.06 eV, 3 - 2.25 eV, 4 - 2.48 eV, 5 - 2.75 eV, 6 - 3.1 eV, 7 - 3.51 eV, 8 - 4.13 eV.

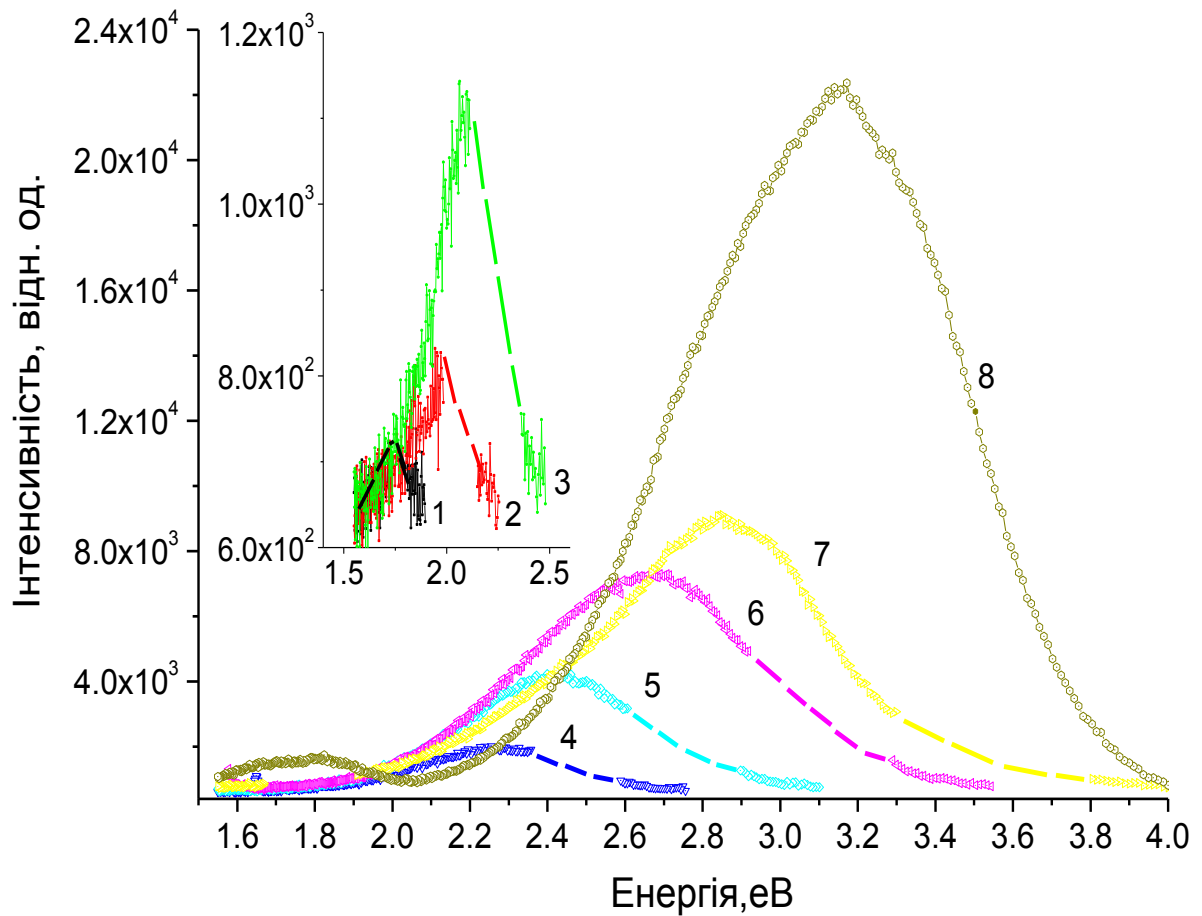


Рис.4.17. Спектри фотолумінесценції кристалічного c-GeS при різних енергіях (довжинах хвиль) збудження, знятих при однаковій інтенсивності збуджуючого випромінювання:

- 1 - $E_{зб.} = 1.77$ eV ($\lambda_{зб.} = 700$ нм);
- 2 - $E_{зб.} = 2.07$ eV ($\lambda_{зб.} = 600$ нм);
- 3 - $E_{зб.} = 2.25$ eV ($\lambda_{зб.} = 550$ нм);
- 4 - $E_{зб.} = 2.48$ eV ($\lambda_{зб.} = 500$ нм);
- 5 - $E_{зб.} = 2.75$ eV ($\lambda_{зб.} = 450$ нм);
- 6 - $E_{зб.} = 3.10$ eV ($\lambda_{зб.} = 400$ нм);
- 7 - $E_{зб.} = 3.54$ eV ($\lambda_{зб.} = 350$ нм);
- 8 - $E_{зб.} = 4.59$ eV ($\lambda_{зб.} = 270$ нм).

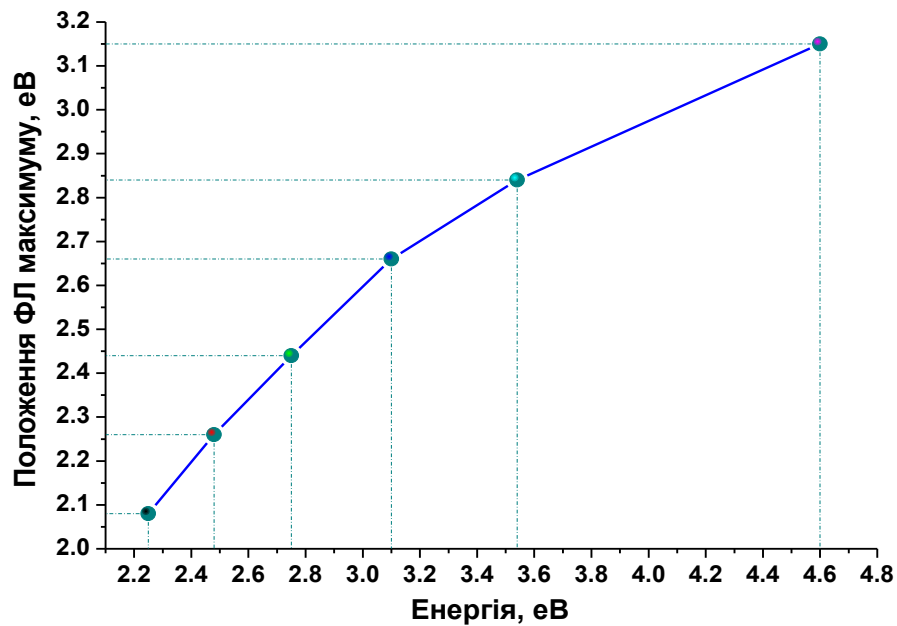


Рис. 4.18. Залежність положення максимумів у спектрах ФЛ с-GeS в залежності від енергії збудження.

4.4. Рентгенофотоелектронні спектри та спектри фотолюмінесценції с-GeS₂ (T_iV_j) при природному старінні

4.4.1. Рентгенофотоелектронні спектри полірованої поверхні GeS₂ (T₂V₂) при природному старінні

Положення максимумів рентгенофотоелектронних спектрів Ge3d та O1s (рис.4.10 та рис 4.20) добре узгоджується з їх положенням в рентгенофотоелектронних спектрах пп-GeO₂ [118]. Рентгенофотоелектронний S2р спектр сірки можна розбити на дві складові (рис. 4.20, а). Найбільш інтенсивний максимум розбиття при 161.8 еВ відповідає локальній координації германію по сірці, подібній в моносулфіді германію [111]. Другий максимум при 163.4 еВ відповідає структурним одиницям Ge-S-S [119]. Визначений із спектрів склад є таким: Ge - 2.3 %; S -

1.2%; O - 32.8%; C - 63.7%. Тобто полірована поверхня при 10-ти річному зберіганні є карбонізованою і оксидизованою.

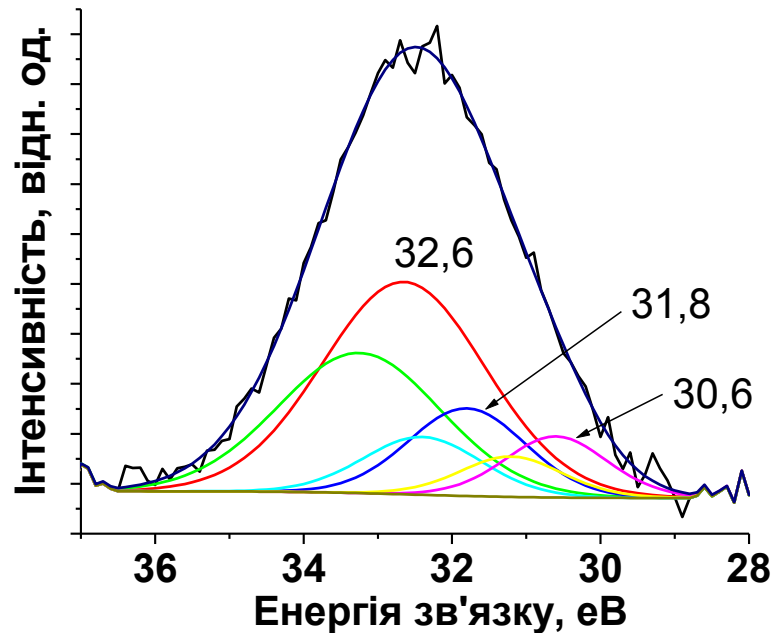
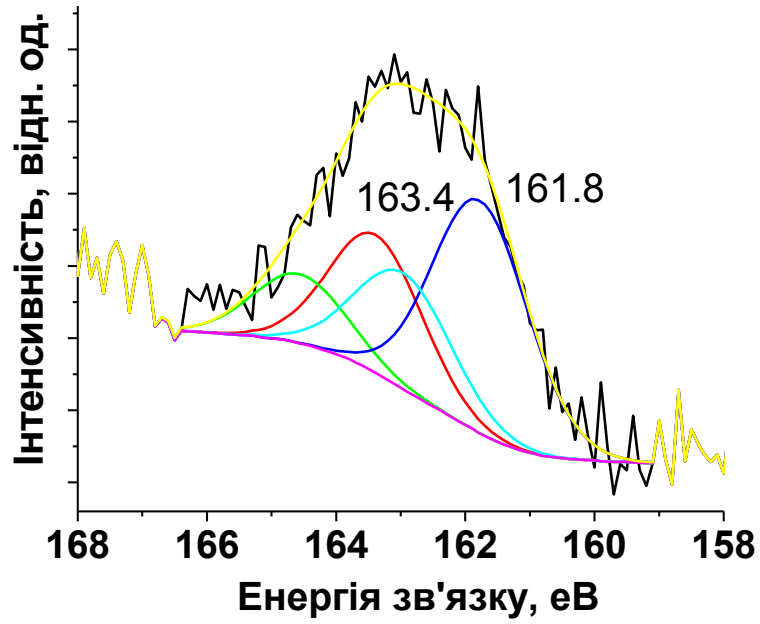
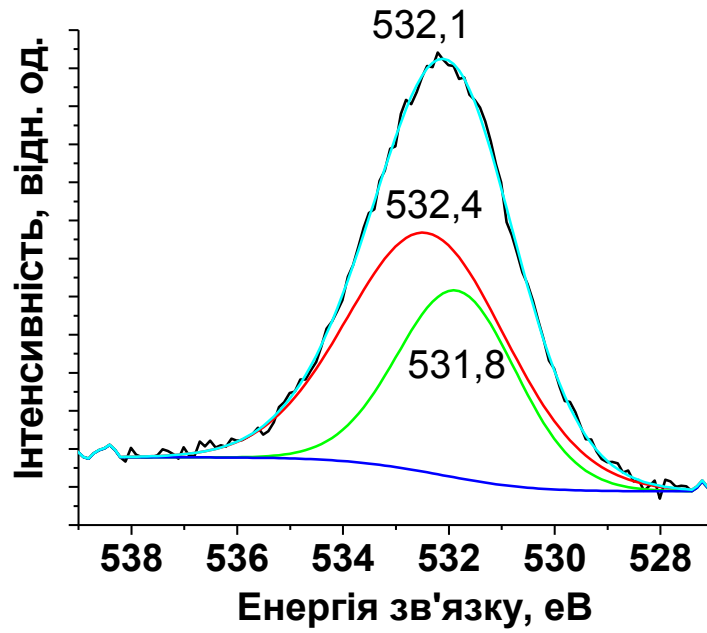


Рис. 4.19. Ge3d рентгенофотоелектронний спектр полірованої поверхні $c\text{-GeS}_2$ (T_2V_2) при 10-річному зберіганні.

Положення максимумів Ge3d та S2p в рентгенофотоелектронних спектрах (рис.4.20) добре узгоджується з їх положенням в рентгенофотоелектронних спектрах GeO_x та GeS [108]. Положення максимуму в рентгенофотоелектронному спектрі O1s при 531.3 eV характерне для положення OH груп [110]. Другий максимум при 163.4 eV відповідає структурним одиницям Ge-S-S [114-118]. Визначений із спектрів склад є таким: Ge - 13.0 %; S - 13.5%; O - 62.8%; C - 11.5%. Вимірювання товщини ступеньки, одержаної при травленні іонами в аргоновій плазмі, виявилось рівним 30 нм.

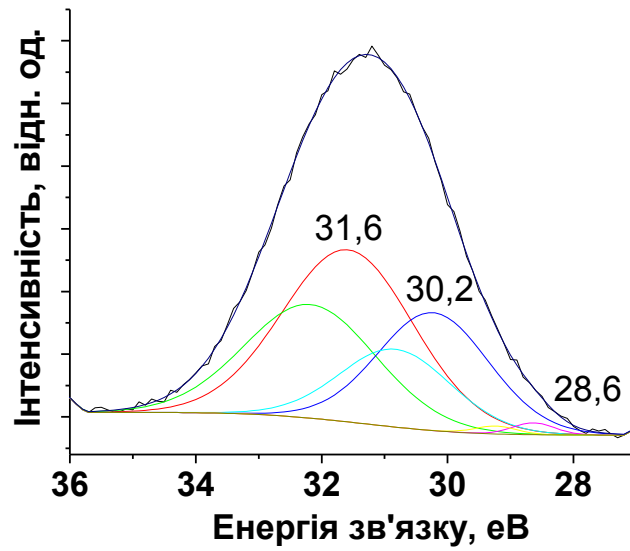


а)

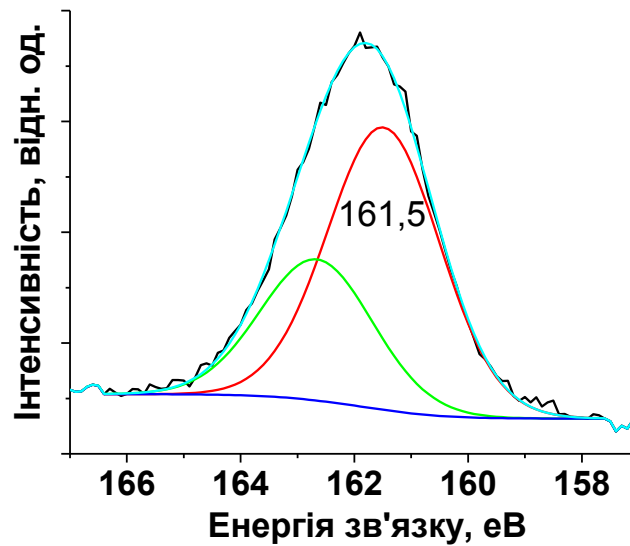


б)

Рис.4.20. S2p (а) та O1s (б) рентгено-фотоелектронні спектри полірованої поверхні c-GeS₂ (T₂V₂) при 10-ти річному зберіганні.



а)



б)

Рис. 4.21. Ge3d (а) та S2р (б) рентгено-фотоелектронні спектри полірованої поверхні с-GeS₂ (T₂V₂) після 5-ти хвилинної аргонової очистки.

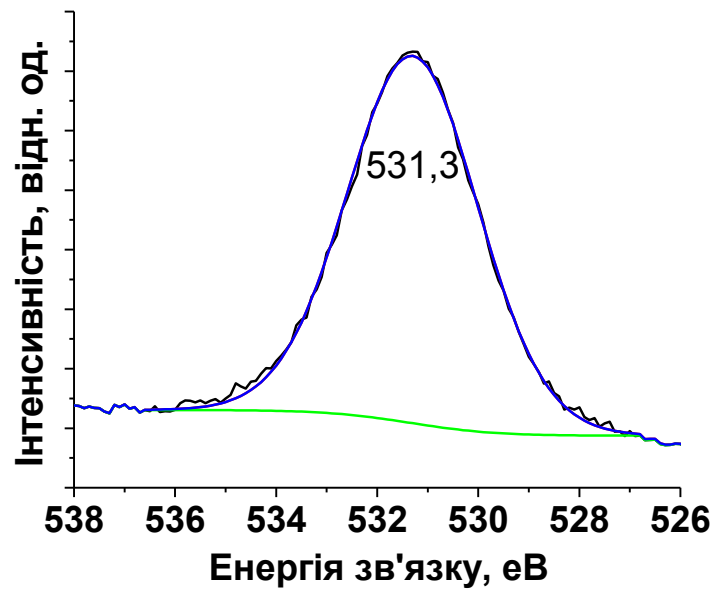


Рис. 4.22. O1s рентгенофотоелектронний спектр полірованої поверхні c-GeS₂ (T₂V₂) після 5-хвилининої аргонової очистки.

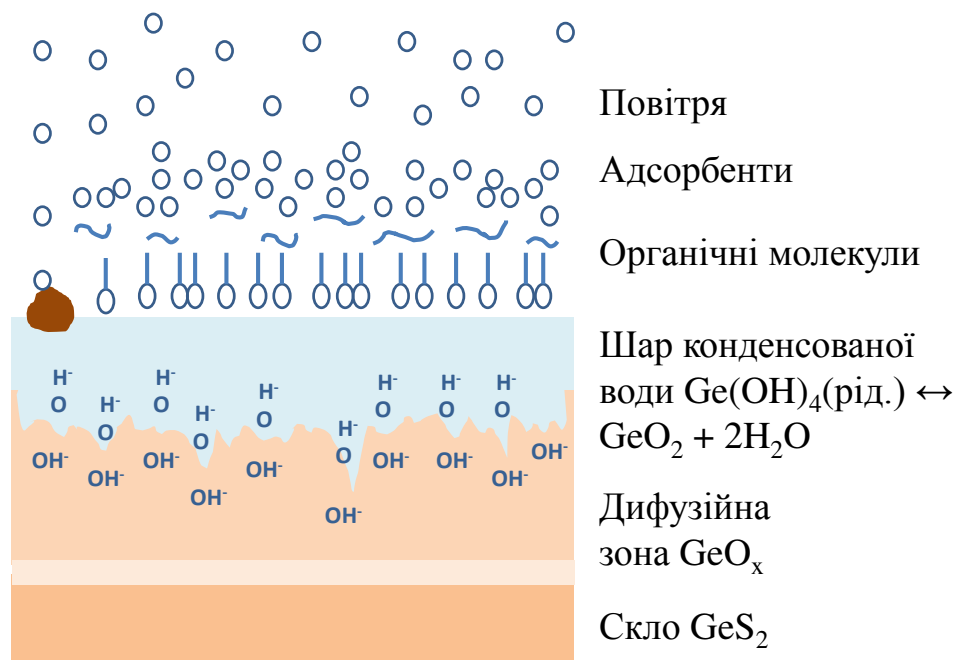


Рис. 4.23. Процес деградації поверхні скла c-GeS₂ в природних умовах з врахуванням можливої реакції утворення окислу германію на поверхні монокристалічного германію [110].

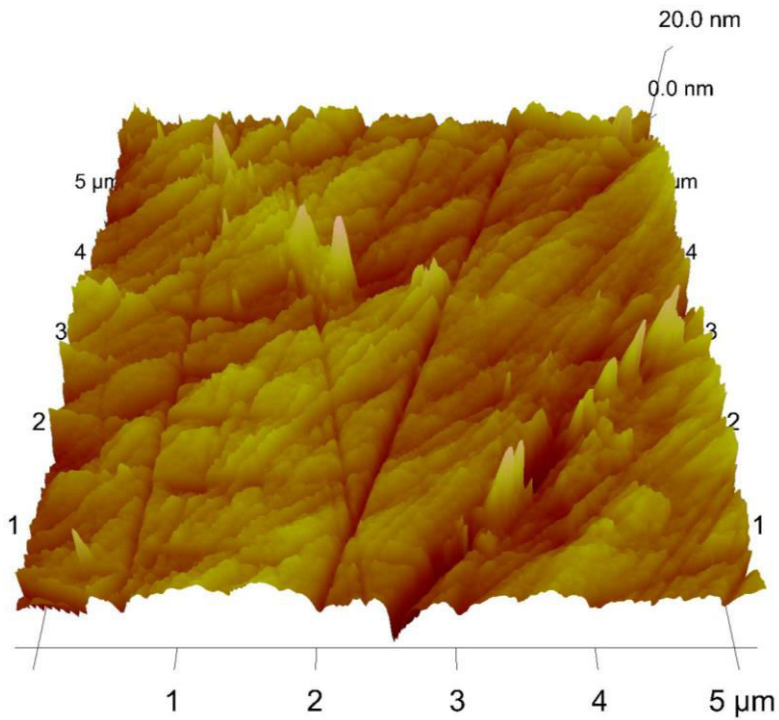


Рис. 4.24. Зображення в атомно-силовому мікроскопі полірованої поверхні GeS_2 (T_3V_2) при природному старінні на проязі 10 років.

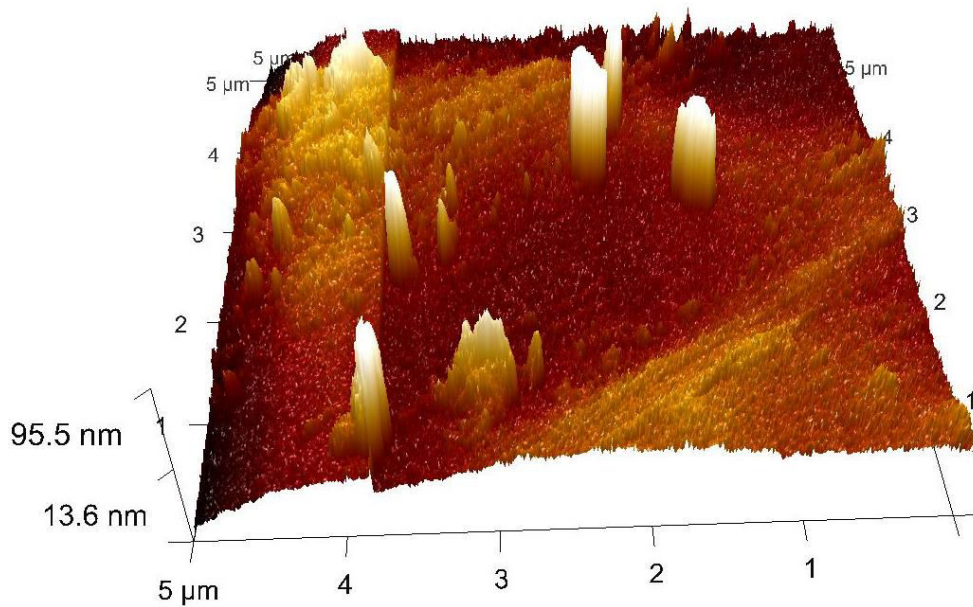


Рис. 4.25. Зображення в атомно-силовому мікроскопі полірованої поверхні GeS_2 (T_3V_2) після 12 годинного перебуванні у травнику (морфін).

Процес деградації поверхні скла в природних умовах з врахуванням можливої реакції на поверхні монокристалічного германію [110] умовно можна зобразити на рис. 4.23. Зображення в атомно-силовому мікроскопі полірованої поверхні $c\text{-GeS}_2$ (T_3V_2) при природному старінні на проязі 10-ти років представлено на рис. 4.24, а протравленої – на рис. 4.25.

4.4.2. Спектри фотолюмінесценції сколу $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j) при старінні в природних умовах, зняті при енергії збудження 2.48 еВ

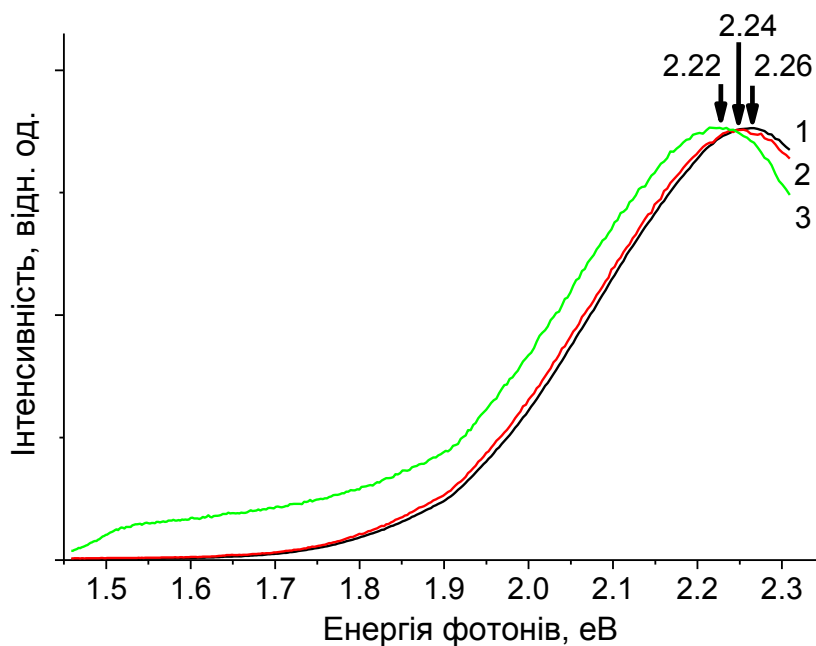


Рис. 4.26. Спектри фотолюмінесценції $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j), зняті при енергії збудження 2.48 еВ : 1 - T_1V_1 ; 2 - T_2V_2 ; 3 - T_3V_2 .

Нами було виявлено [117-120], що з ростом температури розплаву від T_2 до T_3 росте інтенсивність смуг у спектрах фотолюмінесценції при ~ 1.59 і 1.86 еВ (рис. 4.26.). Зростання інтенсивності фотолюмінесценції при ~ 1.59 і 1.86 еВ корелює із ростом смуг в Раман спектрі $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j) при ~ 250 cm^{-1} і в околі 400 cm^{-1} (рис. 3.7) характерних відповідно для коливань Ge-Ge і Ge-S зв'язків в «дефектних» 5-членних кластерах типу 8 і з гомополярними зв'язками (кластер 8, рис. 2.7). Подібна ситуація з ростом інтенсивності ФЛ в

області 1.5-2.0 eV спостерігалася при малій і високій інтенсивності коливань зв'язків Ge-Ge при 300 cm^{-1} в Раман спектрі травленої германійової підкладки (див. розділ 1) [89]. Т.з. червона емісія в спектрі ФЛ при 1.85 eV була виявлена у спектрі ФЛ γ -опроміненого кристалічного кварцеподібного $q\text{-GeO}_2$ [49] і віднесена до наявності дефекту типу немостикового кисню в GeO_2 . Результати моделювання [48] вказують на те, що дефектами, які можуть викликати фотолюмінесценцію в цій області, є кластери типу $-\text{OGeX}_3$ ($\text{X}=\text{OGeH}_3$). Максимум ФЛ в області 2.2 - 2.3 eV (рис. 4.26.) є типовим у спектрах ФЛ діоксиду германію з дефектами при енергіях збудження до 3.5 eV [49]. Необхідною умовою його виникнення в нанокристалічному Ge (nc-Ge) є наявність вологого середовища [48]. З ростом часу витримки nc-Ge у вологому середовищі інтенсивність ФЛ в області 2.2 - 2.3 eV зростає [48].

4.4.3. Спектри фотолюмінесценції сколу $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j) при старінні в природних умовах, зняті при енергії збудження 3.1 eV

На рис. 4.27 представлені спектри фотолюмінесценції $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j), зняті при енергії збудження 3.1 eV. Спільний розгляд спектрів ФЛ, знятих при 2.48 і 3.1 eV показує, що спектри ФЛ, зняті при енергії збудження 3.1 eV (рис. 4.26) можна представити як накладання смуг при 2.12, 2.25, 2.37, 2.55 і 2.7 eV [114-118]. Згідно теоретичних розрахунків [48] максимум ФЛ в області 2.6 eV, виявлений для зразка $c\text{-GeS}_2$ (T_1V_1) (рис.4.26.), характерний для дефектів з подвійними кисневими вакансіями (DOV) $(\text{H}_3\text{Ge}'\text{O})_3\text{Ge-Ge}(\text{OGe}''\text{H}_3)_2\text{-Ge}(\text{OH})_3$. Положення найбільш інтенсивного максимуму у спектрах фотолюмінесценції $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j) (рис. 4.27.) добре узгоджується з даними досліджень спектру ФЛ нанодротів субстехіометричного $q\text{-GeO}_2$ [90], (рис. 1.14.) Однак з ростом числа «неправильних» зв'язків у структурі скла $c\text{-GeS}_2$ (T_3, V_2) спостерігається перерозподіл інтенсивності, максимум ФЛ зміщується від 2.6 до 2.7 eV (рис. 4.27). Виявлено (рис. 4.27.) ще більше зміщення

максимуму до 2.83 еВ для зразка з мінімальним числом «неправильних» зв'язків $c\text{-GeS}_2$ (T_2V_2).

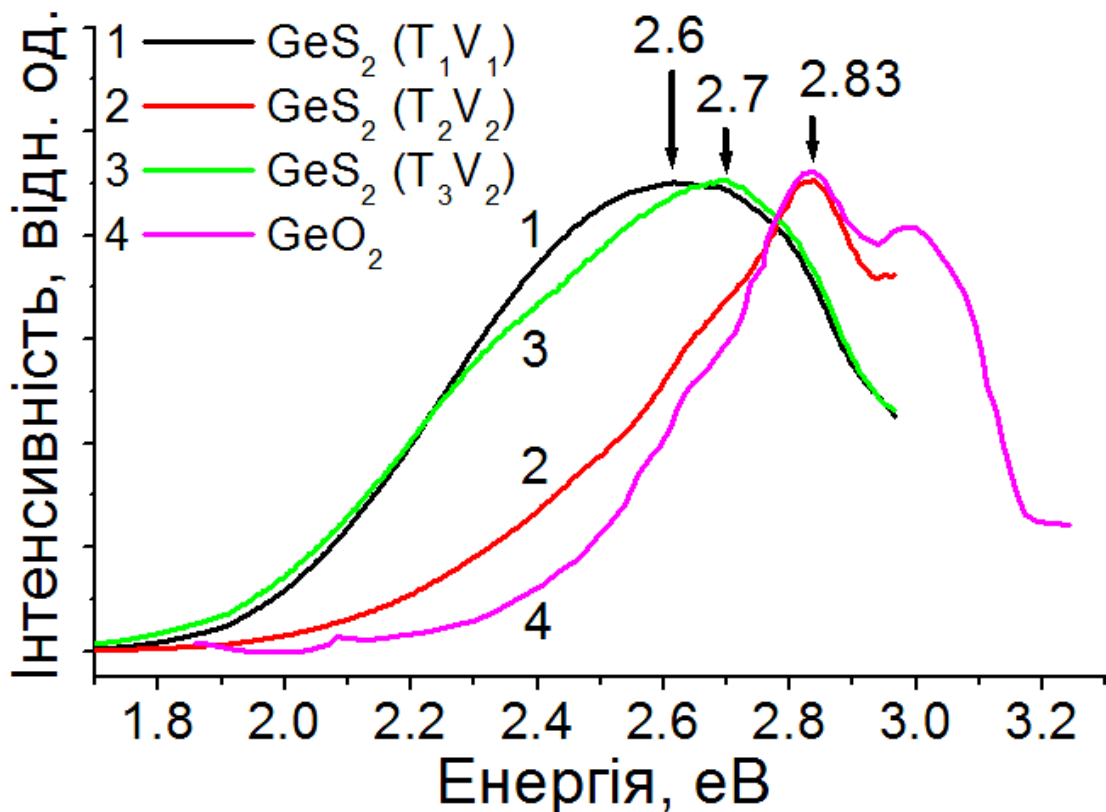


Рис.4.27. Нормовані спектри фотолюмінесценції $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j), зняті при енергії збудження 3.1 еВ: 1 - T_1V_1 ; 2 - T_2V_2 ; 3 - T_3V_2 ; 4 - розчину GeO_2 у воді [69].

Таке положення максимумів характерне для спектрів фотолюмінесценції розчину кварцеподібного GeO_2 у воді [69] і може свідчити, що на поверхні зразка $c\text{-GeS}_2$ (T_2V_2) міститься водний розчин кварцеподібного $q\text{-GeO}_2$. Це чітко видно на різницевому спектрі ФЛ (рис.4.28).

В нормованому спектрі ФЛ (рис.4.27), чітко видно, що мінімальне число «неправильних» зв'язків в $c\text{-GeS}_2$ (T_2V_2) призводить до зменшення інтенсивності смуг у спектрі ФЛ при 2.12, 2.25, 2.37, 2.55 і 2.7 еВ (характерних для нанодроту GeO_2 (рис. 4.28), в порівнянні з інтенсивностями при цих енергіях у спектрах ФЛ зразків $c\text{-GeS}_2$ (T_1V_1) та $c\text{-GeS}_2$ (T_3V_2), де такі зв'язки є (рис. 4.27).

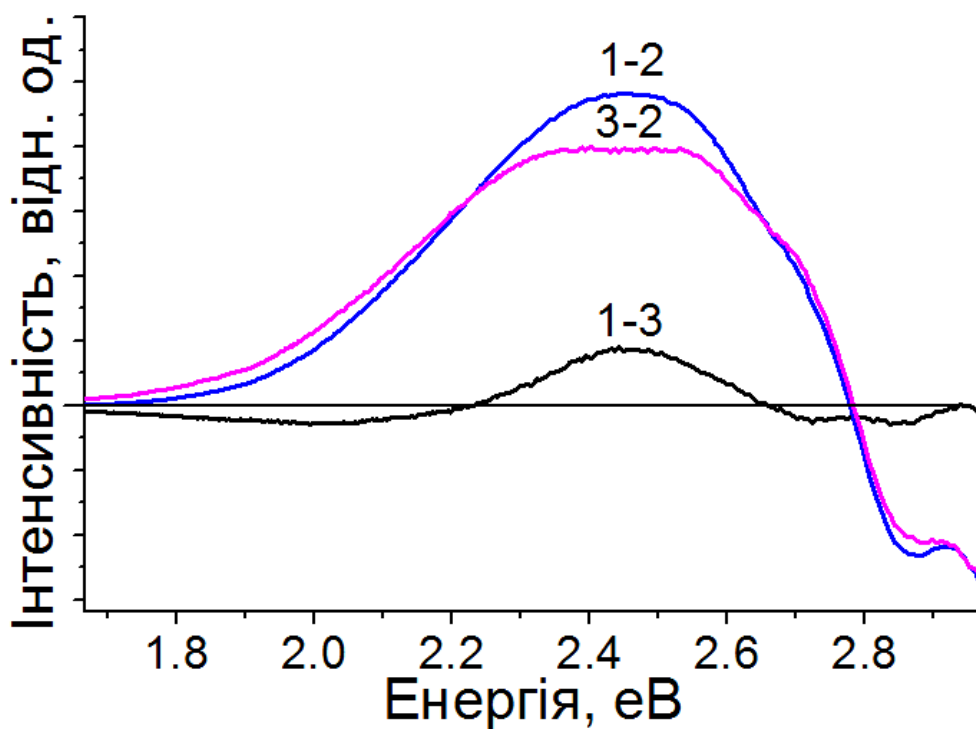


Рис. 4.28. Різницеві спектри ФЛ кривих, представлених на рис. 4.27.

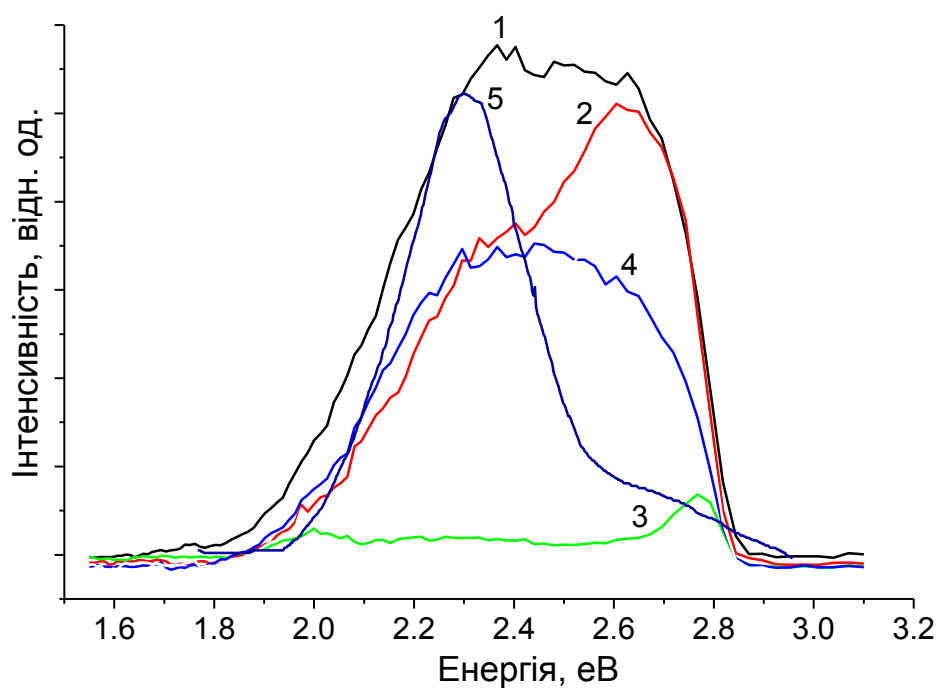
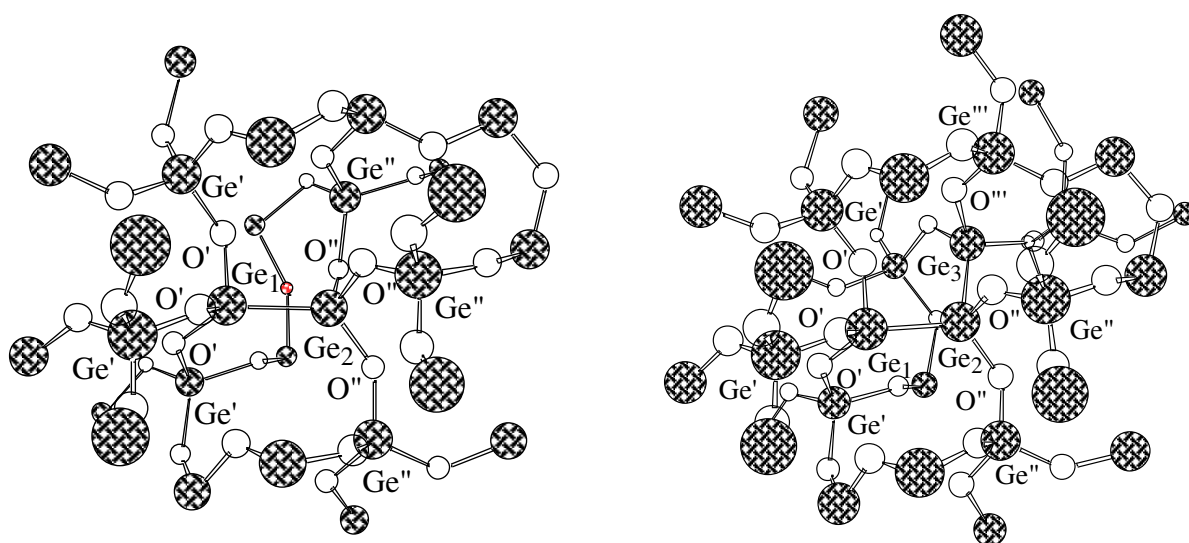


Рис. 4.29. Спектр фотолюмінесценції нанодоту $q\text{-GeO}_2$, крива 5 [41] та спектри ФЛ стекл $c\text{-GeS}_2(\text{TiV}_1)$, зняті при енергії збудження 3.05 еВ:

- 1 – $T_1 = 900 \text{ C}^\circ$; 2 – $T_2 = 1000 \text{ C}^\circ$; 3 – $T_3 = 1100 \text{ C}^\circ$, свіжий злом;
4 – $T_3 = 1100 \text{ C}^\circ$,



одинарні кисневі вакансії, OV,
основний синглет

подвійні кисневі вакансії, DOV,
основний синглет

Рис. 4.30. Одинарні (OV) кисневі вакансії, основний синглет; подвійні кисневі вакансії (DOV), основний синглет [48].

Спільний розгляд біляпорогової тонкої структури рентгенівських спектрів поглинання та люмінесцентних характеристик збуджених синхротронним випромінюванням біля ОК-краю вказує на те, що природа спектрів випромінювання як у спектрах стимульованої фотолюмінесценції так і у спектрах фотолюмінесценції подібна і зв'язана з дефіцитом атомів кисню в нанодротах [90]. Тому можна вважати, що виявлені нами смуги у спектрах фотолюмінесценції при 1.55; 1.8; 2.12; 2.37, 2.55 і 2.7 позв'язані з дефектами на поверхні (рис.4.29) зумовленими киснево-дефіцитними центрами в окислі, а на поверхні зразка присутні моношари розчину GeO_2 у воді (максимум ФЛ при 2.83 eV).

4.4.4. Спектри фотолюмінесценції сколу $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j) при старінні в природних умовах, зняті при енергії збудження 4.6 еВ

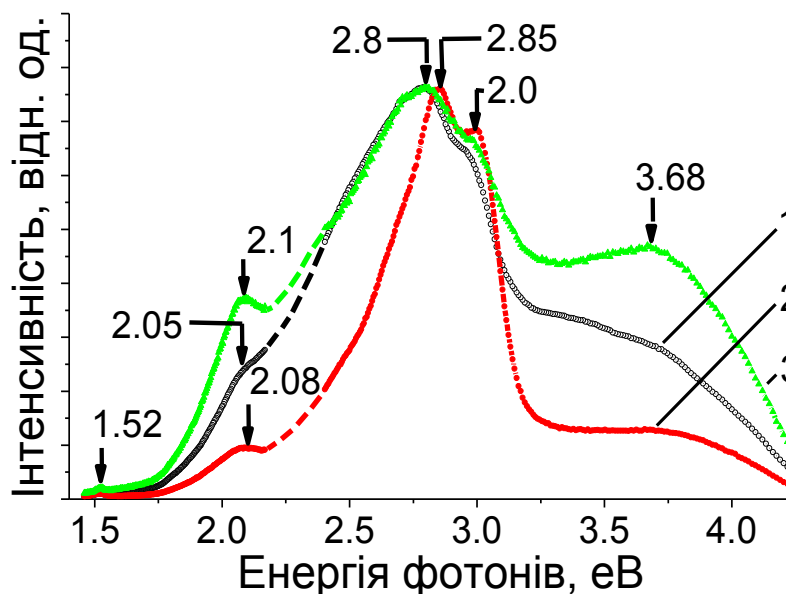


Рис. 4.31. Спектри фотолюмінесценції $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j), зняті при енергії збудження 4.6 еВ: 1 - T_1V_1 ; 2 - T_2V_2 ; 3 - T_3V_2 .

Спектри фотолюмінесценції $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j) (рис. 4.31), зняті при енергії збудження 4.6 еВ, подібні до спектрів блакитно-фіолетової ФЛ нанодротів Ge з окислом на поверхні, знятих в [87] при енергії збудження 3.81 еВ. Якщо в [90] методом фітінгу у спектрі ФЛ Ge нанодроту виявлені смуги ~387 нм (3.2 еВ), 402 нм (3.1 еВ), 433 нм (2.9 еВ) і 483 нм (2.6 еВ), то положення максимумів і перегинів в дослідженому нами спектрі ФЛ (рис. 4.30.) містить особливості при 1.55, 2.05, 2.7, 2.95, 3.0, 3.2, 3.4, 4.2 еВ [102-109,114-117]. Особливості в блакитно-фіолетовій частині спектру при 2.7, 2.95, 3.0, 3.2, 3.4, 4.2 еВ були також виявлені у спектрах катодолюмінесценції з окисненої поверхні кристалічного германію (орієнтація $\langle 111 \rangle$) [116]. Водний розчин мікрокристалів $q\text{-GeO}_2$ має максимальне поглинання при 4.6 еВ (268 нм), а при збудженні фотолюмінесценції джерелом з енергією 3.49 еВ (довжиною хвилі 355 нм) у спектрах фотолюмінесценції демонструє смугу при 2.82 еВ (438 нм) [118].

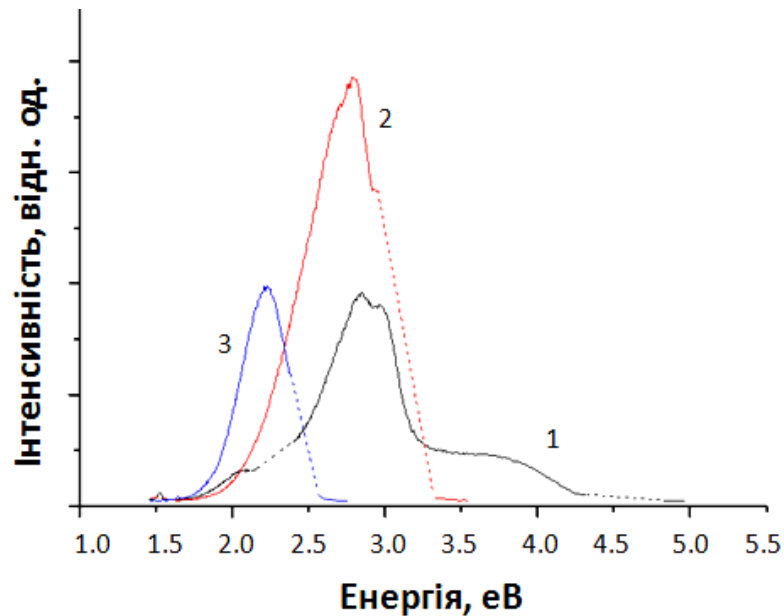


Рис. 4.32. Спектри фотолюмінесценції свіжого сколу $c\text{-GeS}_2$ (T_1V_1) зняті при енергіях збудження: 3 - 2.48, 2 - 3.1 і 1 - 4.6 еВ.

Як вже відмічалось, можна припустити, що спостережувана нами смуга при ~ 2.8 еВ зв'язана з гідроокисом германію. Як видно з рис. 4.29, у спектрі фотолюмінесценції монокристалічних нанодротів GeO_2 в цій області фотолюмінесценція є слабоінтенсивна. Легко бачити, що при енергії збудження фотолюмінесценції 4.6 еВ у спектрах ФЛ стекол $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j) (рис. 4.31) з ростом числа дефектів в зростає інтенсивність смуги при ~ 2.0 еВ. Ця смуга не виділяється у спектрі фотолюмінесценцій із загального континуума при енергії збудження 3.1 еВ (рис. 4.31). Можна допустити, що зростання інтенсивності цієї смуги при ультрафіолетовому збудженні пов'язано з УФ-стимульованими процесами на поверхні стекол $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j), що містять велике число «неправильних» Ge-Ge зв'язків. Їх окиснення, стимульоване УФ випромінюванням, може приводити до утворення $X_3\text{Ge-GeX}_2$ ($X = -\text{O-GeH}_3$) дефектів, які можуть давати випромінювання в області 2.0 - 2.1 еВ. Вплив УФ випромінювання при енергії 4,6 еВ на край поглинання $c\text{-GeO}_2$ було виявлено в [85]. Згідно теоретичних розрахунків [84] природа емісійних центрів у інфрачервоній та видимій частинах від 1.5 до 2.0 еВ, знятих при енергії збудження 4.6 еВ $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j), може бути

віднесена до немостикового кисню та поверхневих E'-центрів. Одинарні кисневі вакансії $(\text{H}_3\text{Ge}'\text{O})_3\text{Ge}-\text{Ge}(\text{O}(\text{Ge}''\text{H}_3)_3)_3$ (табл.4.2) з початковим станом S_1 можуть давати емісію при 3.1 еВ, а з початковим станом S_2 – при 3.3 еВ. Також вважають, що двічі координований германій $\text{Ge} (= \text{Ge}^{\bullet\bullet})$ в структурі $c\text{-GeO}_2$ призводить до емісії ~3.1 еВ при енергії збудження 4.6 еВ [84]. Із зростанням енергії збудження положення цього максимуму зсувається в область більших значень енергій [84].

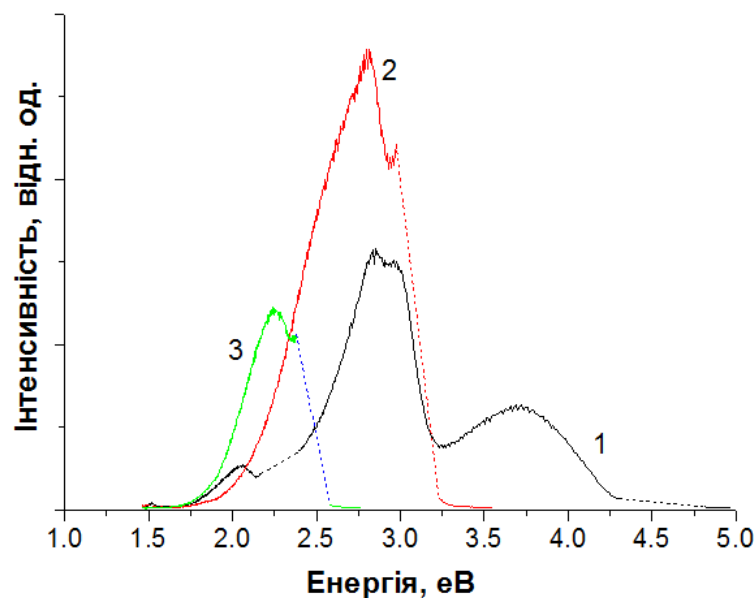


Рис. 4.33. Спектри фотолумінесценції свіжого сколу $c\text{-GeS}_2$ (T_2V_2), зняті при енергіях збудження: 3 - 2.48 еВ; 2 - 3.1 еВ; 1 - 4.6 еВ.

На рис. 4.32 представлена енергетична залежність спектрів фотолумінесценції свіжого сколу $c\text{-GeS}_2$ (T_1V_1 , T_2V_2). Легко бачити, що домінуючою є інтенсивність спектру з максимумом при 2.83 еВ, характерного для розчину GeO_2 у воді [69]. На зведених спектрах фотолумінесценції свіжого сколу $c\text{-GeS}_2$ (T_1V_1 , T_2V_2 , T_3V_2), знятих при енергіях збудження 4.6 еВ, чітко видно (рис.4.34), що для всіх трьох свіжесколотих поверхонь проявляється максимум, характерний для розчину $q\text{-GeO}_2$ у воді [69]. Можна допустити, що за декілька хвилин після злому на

його поверхні осідає моношар води, який викликає деградацію поверхні з утворенням гідратованого окису $\text{Ge}(\text{OH})_4$.

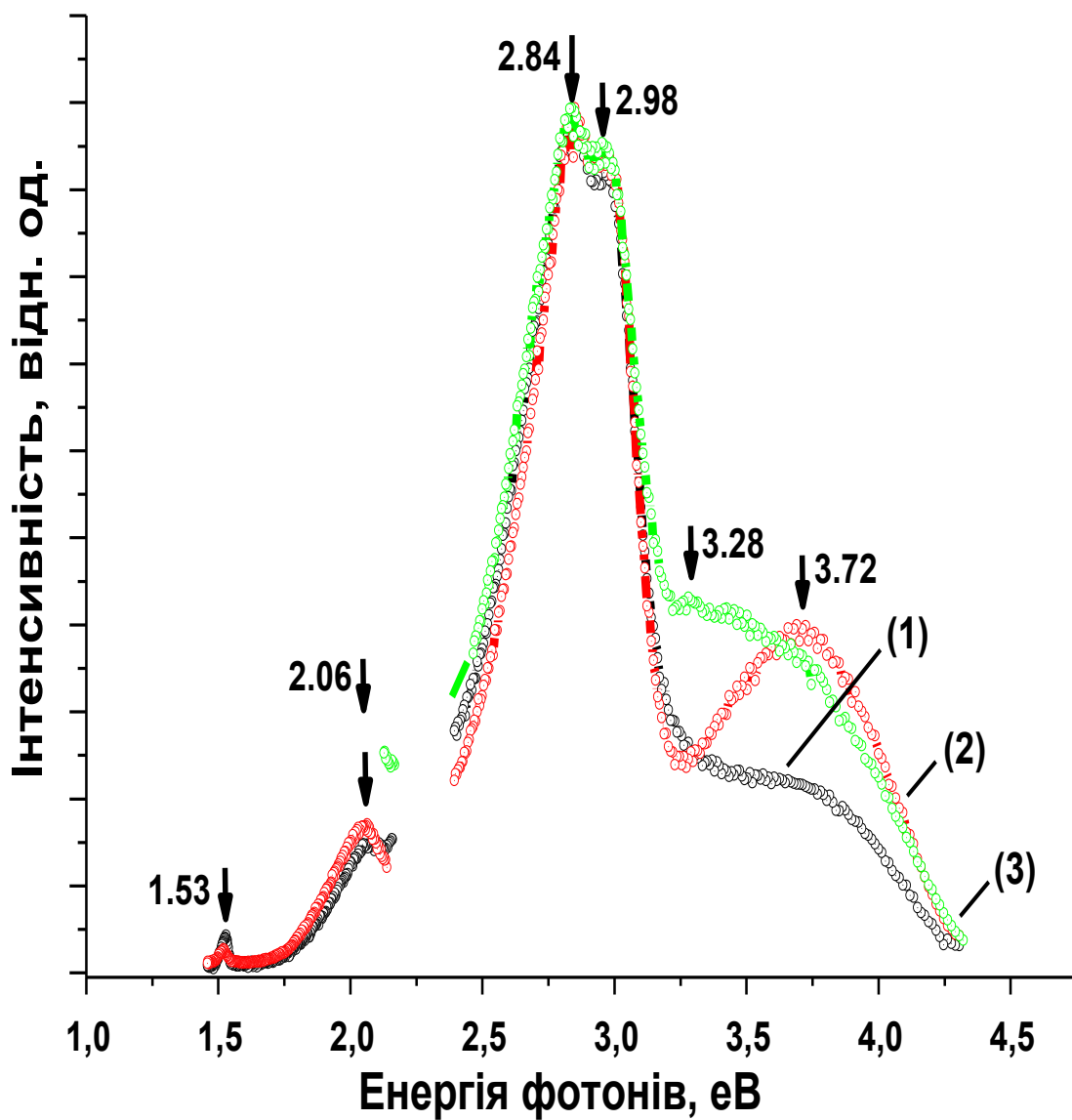


Рис. 4.34. Зведені спектри фотолюмінесценції свіжого сколу $c\text{-GeS}_2$ (1- T_1V_1 , 2- T_2V_2 , 3- T_3V_2), зняті при енергії збудження 4.6 eВ.

4.4.6. Край власного поглинання і фотолюмінесценція сколів стекол розрізу $\text{GeS}_2\text{-As}_2\text{S}_3$

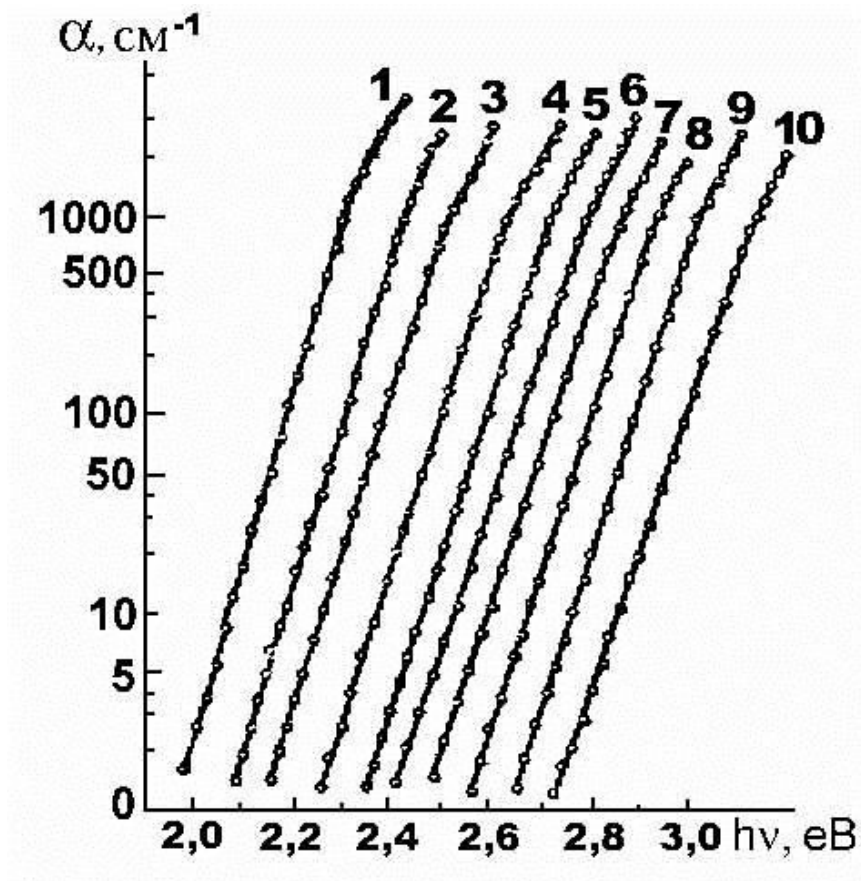


Рис. 4.35. Край поглинання стекол $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$: 1 - $x = 0$; 2 - $x = 10$; 3 - $x = 20$; 4 - $x = 30$; 5 - $x = 40$; 6 - $x = 50$; 7 - $x = 70$; 8 - $x = 90$; 10 - $x = 100$ [119].

Як видно з рис. 4.35 і даних, узагальнених в табл. 4.3, з ростом вмісту GeS_2 край поглинання на рівні 10^3 cm^{-1} зсувається від 2.3 eV ($x = 0$) до 3.12 eV ($x = 100$) [119].

Природа спектрів ФЛ з окисненої поверхні при природному старінні $\text{s-As}_2\text{S}_3$, його низькотемпературна теплопровідність та процеси масо-переносу при освітленні розглядаються в [120-129]. При вимірюванні спектрів фотолюмінесценції сколів стекол $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{GeS}_2)_x$ (рис. 4.36) при

збудженні джерелом когерентного випромінювання з енергією 4.03 еВ, з ростом вмісту GeS_2 у спектрі ФЛ зростає інтенсивність максимуму в області 2.2 - 2.3 еВ, що характерно для ФЛ $q\text{-GeO}_x$ [38]. Поява цієї смуги додатково свідчить, що природа ФЛ в області 2.2 - 2.3 еВ пов'язана з наявністю германію. Незмінне положення смуги у спектрі ФЛ і зростання її інтенсивності при збільшенні вмісту GeS_2 вказує на те, що її природа однакова для стекол $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{GeS}_2)_x$ і для $c\text{-GeS}_2$ (T_1V_1 , T_2V_2 , T_3V_2) і може бути віднесена до формування на поверхні зразків GeO_x в процесі їх природного старіння.

Таблиця 4.3

Концентраційна залежність ширини псевдо-забороненої зони E_0 , стекол розрізу $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{As}_2\text{S}_3)_x$ [119].

Номер зразка	E_0 , еВ	x
1	2.30	1.0
2	2.42	0.8
3	2.50	0.75
4	2.62	0.6
5	2.71	0.5
6	2.78	0.4
7	2.85	0.3
8	2.92	0.2
9	3.01	0.1
10	3.12	0.0

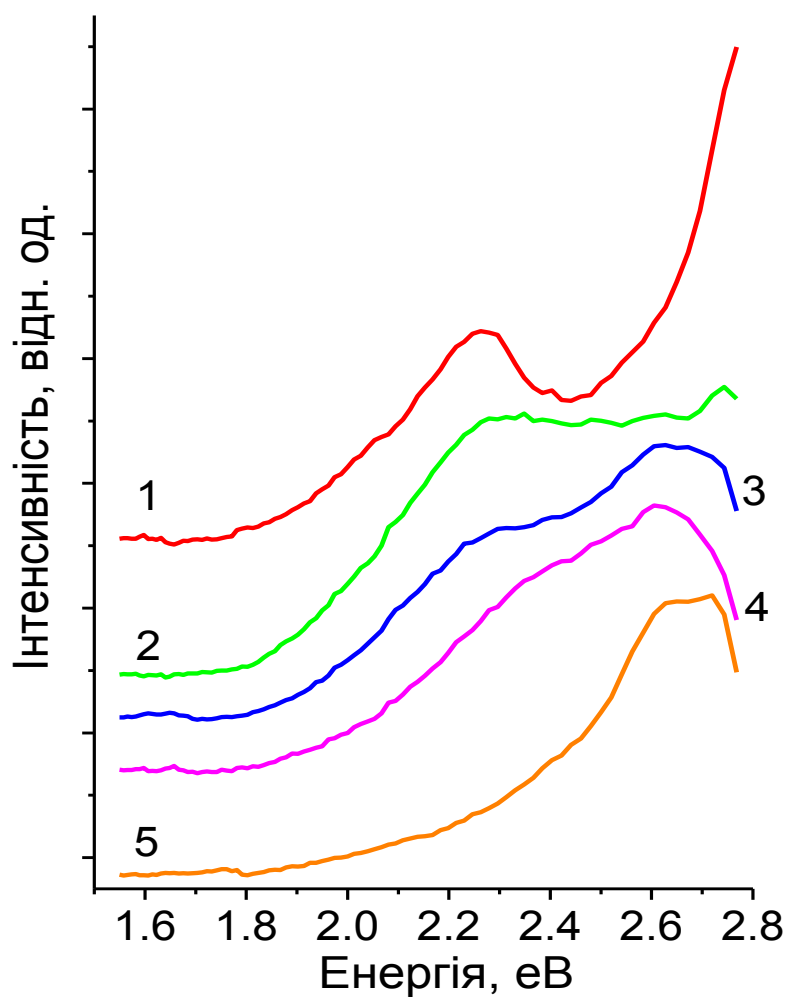


Рис. 4.36. Спектри ФЛ стекол розрізу $(\text{GeS}_2)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ при $E_{\text{зб.}} = 3.03$ eV: 1 - $x = 20$; 2 - $x = 30$; 3 - $x = 40$; 4 - $x = 60$; 5 - $x = 70$.

ВИСНОВКИ

1. Пояснено природу експериментально виявленого зростання інтенсивності смуг при 360, 370 і 433 cm^{-1} в різницевих Раман спектрах $\{I_R\text{GeS}_2(T_1V_1, T_2V_2) - I_R\text{GeS}_2(T_2V_2)\}$. Смуга при 360 cm^{-1} зумовлена коливаннями Ge-S зв'язків у шестичленних кільцях, утворених тетраедрами, зв'язаними кутами. Водночас смуги при 370 і 433 cm^{-1} віднесено до коливань Ge-S зв'язків в чотиричленних кільцях $\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$, утворених ребрами із тетраедрів GeS_4 і які зв'язують 6-членні кільця в шаруватий 2-D кластер високотемпературної фази $\beta\text{-GeS}_2$.

2. Виявлено, що в різницевих Раман спектрах $\{I_R\text{GeS}_2(T_1V_1, T_2V_2) - I_R\text{GeS}_2(T_2V_1)\}$ поряд зі смугами, характерними для коливань шаруватих 2-D кластерів (360, 370 і 433 cm^{-1}), проявляється смуга при 339 cm^{-1} , яка є найбільш інтенсивна в Раман спектрі низькотемпературної 3-D кристалічної $\alpha\text{-GeS}_2$ фази. Такий характер поведінки різницевих Раман спектрів $\{I_R\text{GeS}_2(T_1V_1, T_2V_2) - I_R\text{GeS}_2(T_2V_1)\}$ підтверджує положення теорії наногетероморфного склоутворення про змішаний характер формування середнього порядку в $c\text{-GeS}_2$.

3. Встановлено, що в Раман спектрах свіжосинтезованих $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j) та при їх природному старінні протягом 10 років не спостерігається суттєвих відмінностей, які б свідчили про зміни їхньої структури у бік збільшення частки кластерів низькотемпературної $\alpha\text{-GeS}_2$, як це прогнозувалося в теорії наногетероморфного склоутворення. Особливістю мікро-Раман спектрів $c\text{-GeS}_2$ (T_iV_j) при їх природному старінні є наявність смуг в області 700-800 cm^{-1} , характерних для кварцеподібного $q\text{-GeO}_2$.

4. При загартуванні розплаву стекол від температур T_1 та T_3 в різницевих Раман спектрах одержаних стекол $\{I_R\text{GeS}_2(T_1V_1, T_3V_2) - I_R\text{GeS}_2(T_2V_2)\}$ виникають коливні моди при 255 cm^{-1} і при 410 cm^{-1} , властиві «дефектним» 5-членним кільцевим кластерам зі слабкими гомополярними Ge-Ge зв'язками. Виявлено, що інтенсивність таких коливань, значно зростає в різницевому спектрі $\{I_R\text{GeS}_2(T_3V_2) - I_R\text{GeS}_2(T_2V_2)\}$. Природа появи

великого числа зв'язків Ge-Ge в структурі $c\text{-GeS}_2$ (T_3V_2) може бути пояснена розривом зв'язків Ge-S в розплаві при максимально можливій для ампульного методу температурі (T_3) і формуванням слабких Ge-Ge зв'язків при наноструктуруванні в процесі гартування.

5. При природному старінні скла $c\text{-GeS}_2(T_3V_2)$ з найбільшою часткою «дефектних» 5-членних кластерів, в його спектрах ФЛ виявлено максимальну інтенсивність смуг, характерних для емісії дефекту $-\text{OGeX}_3$ ($X=\text{OGeH}_3$) при ~ 1.50 , 1.86 та 1.98 еВ. Мінімальна інтенсивність ФЛ з окисненої поверхні, характерної для емісії такого дефекту, виявлена в дисульфіді германію, загартованого від $T_2=1273$ К зі швидкістю гартування $V_2 = 1,5 \cdot 10^2$ К/с, і в Раман спектрі якого смуги, характерні для «дефектних» кластерів з Ge-Ge зв'язками, не проявляються.

6. При деградації поверхні дисульфиду германію, одержаного при T_1V_1 та T_3V_2 , з перевагою в матриці структури 2-D кластерів $\beta\text{-GeS}_2$ та присутністю «дефектних» кластерів зі слабкими Ge-Ge зв'язками, в їх спектрах ФЛ домінує емісія з максимумами при 2.60 (T_1V_1) і 2.70 (T_3V_2) еВ. Ці широкі смуги ФЛ можна представити як накладання емісії в зеленій області спектра при 2.30 еВ твердої фази кисневодефіцитного окису GeO_x і емісії гідратованого кластера при 2.60 еВ.

7. При природному старінні $c\text{-GeS}_2$ (T_2V_2), в структурній матриці якого переважають кластери $\alpha\text{-GeS}_2$ з еліпсоїдальними пустотами та відсутні «дефектні» кластери, у спектрі фотолюмінесценції зі сколу домінує «фіолетова» емісія при 2.82 та 3.0 еВ, характерна для емісії модельного гідратованого кластера і ФЛ розчину кварцеподібного $q\text{-GeO}_2$ у воді.

8. Незмінне положення смуги у спектрі ФЛ в області $2.20 - 2.30$ еВ і зростання її інтенсивності при збільшенні вмісту GeS_2 в стеклах $(\text{GeS}_2)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ показує на те, що її природа однакова як для стекол $(\text{GeS}_2)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$, так і для $c\text{-GeS}_2$ (T_1V_1 , T_2V_2 , T_3V_2) і може бути віднесена до формування на поверхні зразків твердої кисневодефіцитної фази GeO_x в процесі природного старіння.

ЛІТЕРАТУРА

1. Коломиец Б.Т. Свойства и структура тройных полупроводниковых систем/ Б.Т.Коломиец, Н.А. Горюнова // Журнал технической физики. – 1955. – Т.25, № 6. – С. 984–994.
2. Ioffe A.F. Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors/ A.F. Ioffe, A.R. Regel. // Progress in semiconductors London. – 1960. - Vol.4, №20 .- Pp. 25-30.
3. Мюллер Р.Л. Химия твердого тела и стеклообразное состояние/ Р.Л. Мюллер // Химия твердого тела. – 1965. – Л.: Изд. ЛГУ.- С. 9–63.
4. Свечников С.В. Некристаллические халькогениды и халькогалогениды в опто – и микроэлектронике/ С.В. Свечников, В.В. Химинец, Н.И. Довгошей // К.: Наукова думка, – 1992. – 292 с.
5. Фотоструктурні взаємодії в структурах метал–напівпровідник / І.З.Індутний, М.Т.Костишин, О.П.Касярум і ін. // Київ: Наукова думка, – 1992. – 240 с.
6. Nemkristalyos szilard anyagok szerkezete es spektroszkopiai vizsgalata / I.Beszeda, T. Hadhazy, S. Kokenyesi, V. Mitsa. // Nyiregyhaza–Ungvar. Patent. Uzhgorod – 1994 . – 102 о .
7. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе: Монография / Д.И. Блецкан // – Ужгород: ВАТ Видавництво „Закарпаття“, – 2004. – 292 с.
8. Неорганічна фотолітографія / В. В. Петров, А. А. Крючин, С. О. Костюкевич, В. М. Рубіш; Ін-т пробл. реєстрації інформації, Ін-т фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України. - К. : ІМФ НАНУ, 2007. - 195 с.
9. Mitsa V. Non-linear optical properties and structure of wide band gap non-crystalline semiconductors/ V. Mitsa, R. Holomb, M. Veres, A. Marton, I. Rosola, I. Fekeshgazi, M. Koós. // Phys. Stat. Sol. – 2011. – Vol.8, №9.- Pp. 2696-2700.

10. Surface of glassy GeS₂: A model based on a first-principles approach/ G. Ori, C. Massobrio, A. Bouzid, M. Boero, B. Coasne/ /Phys. Rev. B -2014.- Vol. 90. – Pp. 045423-10
11. Second-harmonic generation in IR-transparent-GeS₂ crystallized glasses/ Changgui Lin, Haizheng Tao, Xiaolin Zheng, Ruikun Pan, Haochun Zang, and Xiujian Zhao1. // Optics Letters, – 2009. – Vol. 34, No. 4. - Pp. 437-439.
12. Yi-Fan Niu. Aqueous corrosion of the GeSe₄ chalcogenide glass: surface properties and corrosion mechanism /Yi-Fan Niu, Jean-Pierre Guin, Tanguy Rouxel// J. Am. Ceram. Soc.- 2009.-Vol. 92. -Pp . 1779–1787 .
13. Microscopic origin of the companion A₁ Raman line in glassy Ge(S,Se)₂/ P.M. Bridenbaugh, G.P. Espinosa, J.E. Griffiths, J.C. Phillips, and J.P. Remeika. // Phys. Rev. B., – 1979. –Vol.20, №10- Pp. 4140-4144.
14. Configuration of chemically ordered continuous random network to describe the structure of GeSe₂ glass/ R.J. Nemanich , F.L. Galeener, I.C. Mikkelsen G.A.N. Connel. // Phisica B., –1983. – Vol.117–118- P. 959–961.
15. Vibrational properties of glasses: intermediate range order/ G. Lucovsky, C.K. Wong, W.B. Pollard. // J. Non–Cryst. Sol, – 1983. – Vol. 59–60, №2. - Pp. 839–846.
16. Structure of GeS₂ glass: spectroscopic evidence for broken chemical order/ P. Boolchand, J. Grothaus, M. Tenhaver, M. Halze, R.K. Grasseli. // Phys. Rev. B., – 1986. – Vol. 33.- Pp. 5421-5434.
17. Local structure of technologically modified g-GeS₂: resonant Raman and absorption edge spectroscopy combined with ab initio calculations/ R. Holomb, P. Johansson, V. Mitsa and I. Rosola. // Phil. Mag., –2005. – Vol. 85. - Pp. 2947–2960.
18. Crewitt C.T. Germanium and silicon disulfides: structure and synthesis/ C.T. Crewitt, H.S. Young. // Science, –1965. – Vol. 149. - Pp. 535-537.
19. Nano-heteromorphism, structure and relaxation in glassforming Ge-S system Part I. Structure and relaxation in condensed germanium disulfide GeS₂/ V.V.Kalugin, V. S.Minaev , S. P.Timoshenkov, E. N. Markova // Journal of

- Optoelectronics and Advanced materials -2006.- Vol. 8, No. 6, -Pp. 2086 – 2092.
20. Zhao X. Structural analysis of GeS₂ glass by means of reverse Monte Carlo simulation/ X. Zhao, H. Higuchi, Y. Kawamoto. // Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B, – 1998. – Vol. 39. -Pp. 98-100.
 21. Structural study of GeS₂ glasses permanently densified under high pressures up to 9 GPa/ K. Miyauchi, J. Qiu, M. Shojiya, Y. Kawamoto, N. Kitamura. // Journal of Non-Crystalline Solids, – 2001. – Vol. 279.- Pp. 186-195.
 22. Raman scattering in GeS₂ glass and its crystalline polymorphs compared/ Z. Černošek, E. Černošková, L. Beneš. // Journal of Molecular Structure, – 1997. –Vol. 435. - Pp. 193–198.
 23. Kinetics of crystal growth of germanium disulfide in Ge₄₂S₅₈ chalcogenide glass/ J. Shanelova, J. Malek, M. Alcala, J.Criado. // Journal of Non-Crystalline Solids. –2005. – Vol. 351.- Pp. 557-567.
 24. Inoue K. Raman spectra of tetrahedral vibrations in crystalline germanium dichalcogenides, GeS₂ and GeSe₂, in high and low temperature forms/ K. Inoue, O. Matsuda, K. Murase. // Solid State Commun. – 1991. – vol. 79. - Pp. 905–910.
 25. Kotsalas I.P. Structural Raman studies of Ge_xS_{1-x} chalcogenide glasses/ I.P. Kotsalas, C. Raptis. // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2001. – Vol. 3. - Pp. 675–684.
 26. Salmon P.S. Topological versus chemical ordering in network glasses at intermediate and extended length scales/ P.S.Salmon, R.A.Martin, P.E. Mason // Nature. – 2005. – Vol.435. – Pp. 75–78.
 27. Petkov V. Atomic-scale structure of GeSe₂ glass revisited: a continuous or broken network of Ge–(Se_{1/2})₄ tetrahedra?/ V. Petkov, D. Le Messurier. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – Vol. 22. -Pp.115402-115408.
 28. Roux S.Le. Influence of the cooling-rate on the glass transition temperature and the structural properties of glassy GeS₂:an ab initio molecular dynamics

- study/ S. Le Roux, P. Jund //Journal of Physics: Condensed Matter. -2007. - Vol 19. –Pp. 196102-196112.
29. Bletskan I.D. Raman and photoluminescence spectra of crystalline and glassy $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ solid solutions/ I.D.Bletskan, E. M. Hryha, V. N. Kabatsii.// Inorganic Materials. -2007. Vol. 43, No. 2. - Pp. 105–111.
 30. Arai K. Photoluminescence in Ge-S glasses/ K.Arai, U.Itoh, H.Hamikawa. // Jap. J. Appl. Phys. –1974. – Vol.13. -Pp.1305-1306.
 31. Radiative recombination in the vitreous semiconductors Ge_2S_3 , Ge_2Se_3 , and Ge-Pb-S /V. A.Vasil'ev, B. T. Kolomiets, T. N.Mamontova, I. G. Khr // ZhETF, Pisma v Redaktsiiu. –1975. – Vol. 21 - Pp.183-185.
 32. Murayama K. Radiative recombination in crystalline As_2S_3 / K.Murayama, M. A.Bösch. // Physical Review B. –1981. – Vol. 23. -Pp.6810-6812.
 33. Comperison of optically induced localized states in chalcogenide glasses and their crystalline counterparts/ S.G. Bishop, B.V. Shanabrook, U. Strom, P.C. Taylor. // J. De Phisique E.– 1981. –Vol.42. -P.C4-383-C4-386.
 34. Photoluminescence in $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{S}_{1-x-y}$ glasses by varying the average coordination number. / V.Mitsa, Y.Babinets, Y.Gvardionov and I.Yermolovich. // J. of Non-Crystalline Solids. –1991. – Vol.137&138. - Pp.959-962.
 35. Kastner M. Compositional trends in the optical properties of amorphous lone-pair semiconductors/ Kastner M. // Phys. Rev. B. – 1973. – Vol.7, №12. – Pp. 5237-5252.
 36. Street R. A. States in the gap in glassy semiconductors/ R. A. Street, N.F.Mott // Phys. Rev. Lett. – 1975. – Vol.35, №19. – Pp. 1293-1296.
 37. Mott N.F. States in the gap and recombination in amorphous semiconductors/ Mott N.F., Davis E.A., Street R.A. // Phil. Mag. – 1975. – Vol.32, №5. – Pp. 961-996.

38. Kastner M. Valence-alternation model for localized gap states in lone-pair semiconductors/ M.Kastner, D. Adler, and H. Fritzsche // *Phys. Rev. Lett.* – 1976. – Vol.37, №22. – Pp. 1504-1507.
39. Wilson B. A. Super-band gap radiation in a-Si/ B. A. Wilson // *AIP Conf. Proc.* – 1981. – Vol.73. - P. 273-277.
40. Nakanishi T. Temperature dependence of the photoinduced fatigue-recovery phenomena of photoluminescence under prolonged irradiation in GeS₂ chalcogenide glass/ T.Nakanishi, Y. Tomii, K.Hachiya. // *J. of Non-Crystalline Solids.* –2008. – Vol.354. -Pp.1627-1632.
41. Electronic Structure and Photoluminescence Origin of Single-Crystalline Germanium Oxide Nanowires with Green Light Emission/ Mingfa Peng, Yang Li, Jing Gao, Duo Zhang, Zheng Jiang, Xuhui Sun. // *J. Phys. Chem. C.* –2011. –Vol.115.- Pp.11420–11426.
42. Sun K.W. Visible luminescence from Ge quantum dots/ K.W.Sun, S.H.Sue, C.W.Liu. // *Physica E.* –2005. – Vol.28. -Pp.525-530.
43. Batra Y. Development of Ge nanoparticles embedded in GeO₂ matrix/ Y Batra , D Kabiraj, D Kanjilal. // *J. Nanosciens Nanotechnol.* – 2008. –Vol.2.- Pp.4081-4085.
44. On the origin of the 2.2-2.3 photoluminescence from chemically etched germanium/ G.Kartopu, S.C.Bayliss, V.A.Karavanskii, R.J.Curry, R.Turan, A.V.Sapelkin. // *J. of Luminescence.* –2003. – Vol.101. - Pp.275-283.
45. Visible cathodoluminescence from mechanically milled germanium/ E.Nogales, A.Montone, F.Cardellini, B.Mendez, J. Piqueras. // *Semicond. Sci. Technol.* – 2002. – Vol.17. - Pp. 1267-1271.
46. Phase transformation and optical characteristics of porous germanium thin films/ T.S.Ko, J.Shieh, M.C.Yang, T.C.Lu, H.C.Kuo, S.C.Wang. // *This Solid Films.* –2008. – Vol.516.- Pp. 2934-2938.
47. Visible luminescence from Ge quantum dots/ K.W.Sun, S.H.Sue, C.W.Liu. // *Physica E.* –2005. – Vol.28.- Pp.525-530.

48. Zyubin A. S. Photoluminescence of oxygen-deficient defects in germanium oxides: A quantum chemical study/ A. S. Zyubin, A. M. Mebel, S.H. Lin. // The Journal of Chemical Physics. – 2006. – Vol. 125. - Pp. 064701-0647011.
49. Frerichs Rudolf. New optical glasses with good transparency in the infrared/ Rudolf Frerichs// J. Opt. Soc. Amer. -1953. –Vol.43.- Pp. 1153-1156.
50. Fraser V. A . Arsenic trisulfide: A new infrared transmitting glass /V. A. Fraser and J . Jerger//Opt. Soc. Amer. -1953.-Vol.43. -P322 A-325A.
51. Properties of Arsenic Sulfide Glass / Francis W. Glaze, Douglas H. Blackburn, Jerome S. Osmalov, Donald Hubbard Mason // Journal of Research of the National Bureau of Standard. – 1957. – Vol. 59, No.2. – Pp. 2774-2776.
52. Intrinsic and impurity infrared absorption in As_2Se_3 glass / C. T. Moynihan, P. B. Macedo, M. S. Maklad, R. K. Mohr, and R. E. Howard // J. Non-Cryst. Solids. – 1975. – vol. 17, No.3. – Pp. 369-358.
53. Optical parameters of modulation elements based on glassy Hg-As-S system / V. Mitsa, V. Gerasimenko, I. Oleksejuk, F. Sopko, M. Dovhoshej, L. Kesler, L. Lohina // J. Quantum electronics. – 1977. – Vol. 13. – Pp. 96-99.
54. Fairman R. Applications of chalcogenide glasses / R. Fairman, B. Ushkov. – Oxford // Elsevier. – 2004. –258 P.
55. Девярых Г. Г. Высокочистые халькогены: Монография / Г. Г. Девярых, М. Ф. Чурбанов. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского университета. – 1997. – 244 с.
56. On the compositional trends in ir impurity absorption of Ge–As(Sb)–S glasses. / T. Kavetskyu, R. Golovchak, O. Shpotyuk, J. Filipecki, J. Swiatek. // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – 2004. – Vol. 6. – Pp. 1141-1146.
57. Курганова А.Е. Очистка расплавов стекол системы As-Se вакуумной дистилляцией / А.Е. Курганова, Г.Е. Снопатин, М.Ф. Чурбанов // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 3. – С. 363-370.

58. A Comparative Study of Purification Routes for As_2Se_3 Chalcogenide Glass / Sylvain Danto, Daniel Thompson, Peter Wachtel, Jonathan D. Musgraves, Kathleen Richardson // International Journal of Applied Glass Science. – 2013. – Vol. 4. – Pp. 31-41.
59. Recent developments in As-S glass fibers / Devyatikh G.G., Dianov E.M., Plotnichenko V.G., Churbanov M.F., Snopatin G.E. Scripachev I.V. // Journal of Non-Cryst. Sol. – 1999. – Vol. 256-257. – Pp. 318-322.
60. High-purity arsenic-sulfide glasses and optical fibers with minimum attenuation of 12 dB/km. / G. E. Snopatin, M. F. Churbanov, A. A. Pushkin, V. V. Gerasimenko, E. M. Dianov, V. G. Plotnichenko // J. of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2009. – vol. 3. – No. 7. – Pp. 889-671.
61. Durability of an As_2S_3 chalcogenide glass: Optical properties and dissolution kinetics / Yi-Fan Niu, Jean-Pierre Guin, Abdesselam Abdelouas, Tanguy Rouxel, Johann Troles // Journal of Non-Crystalline Solids – 2011. – Vol. 357. – Pp. 932-938.
62. New ring-like models and ab initio DFT study of the medium-range structures, energy and electronic properties of GeSe_2 glass / R. Holomb, V. Mitsa, S. Akyuz, E. Akalin // Philosophical Magazine. – 2013. – Vol. 93, No. 19. – Pp. 2549-2562.
63. Local structure of technologically modified g- GeS_2 : resonant Raman and absorption edge spectroscopy combined with ab initio calculations / R. Holomb, P. Johansson, V. Mitsa and Rosola I. // Phil. Mag. – 2005. – Vol. 85. – No. 25. – Pp. 2947-2960.
64. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц. – М.: Мир, – 1986. – 556 с.
65. Holomb R. Localized states model of GeS_2 glasses based on electronic states of Ge_nS_m clusters calculated by using TD-DFT method / R. Holomb, V. Mitsa, P. Johansson // J. Optoelect. Adv. Mat. – 2005. – Vol. 7. – Pp. 1881-1888.

66. Фізичні основи електронної техніки: Підручник / З.Ю. Готра, І.Є. Лопатинський, Б.А. Лукіянець, З.М. Микитюк, І.В. Петрович; за ред. З.Ю. Готри // Львів: Бескид Біт. – 2004. – 880 с.
67. Wilk G.D. High- k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations / G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 89, No. 10. – Pp. 5243-5275.
68. GeO₂ nanotubes and nanorods synthesized by vapor phase reactions/ Z. Jiang, T. Xie, G.Z. Wang, X.Y. Yuan, C.H. Ye, W.P. Cai, G.W. Meng, G.H. Li, L.D. Zhang . // *Materials Letters* . – 2005. – Vol. 59. – Pp. 416-419.
69. Satish Laxman Shindea. Thermal oxidation strategy for the synthesis of phase-controlled GeO₂ and photoluminescence characterization / Satish Laxman Shindea, Karuna Kar Nanda // *CrystEngComm*. – 2013. – Vol. 15. – Pp. 1043-1046.
70. J. Al-Sadah. Pressure effect on the growth of oxide layers on germanium / J. Al-Sadah, N. Tabet, M. Salim // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2001. – Vol. 114-116. – Pp. 409-414.
71. Dutta A.K. Visible photoluminescence from Ge nanocrystal embedded into a SiO₂ matrix fabricated by atmospheric pressure chemical vapor deposition / A.K. Dutta // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 68. – No. 9. – Pp. 1189-1191.
72. Zacharias M. Blue luminescence in films containing Ge and GeO₂ nanocrystals: The role of defects / M. Zacharias, P.M. Fauchet // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol.71, No. 3. – Pp. 380-382.
73. A comparative study of Ge nanocrystals in Si_xGe_yO_z alloys and SiO_x/GeO_y multilayers / M. Zacharias, R. Weigand, B. Dietrich, F. Stolze, J. Blasing, P. Veit, T. Drusedau, J. Christen // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 81. – No. 5. – Pp. 2384-2390.
74. Growth of Ge, Si, and SiGe nanocrystals in SiO₂ matrices / J.G. Zhu, C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, Y. Chen // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 78. – No. 7. – Pp. 4386-4389.

75. Trupke T. Optical gain in materials with indirect transitions / T. Trupke, M.A. Green, P. Würfel // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93, No. 11. – Pp. 9058-9061.
76. Blue and red photoluminescence from Ge⁺ implanted SiO₂ films and its multiplex mechanism / J.-Y. Zhang, X.-M. Bao, Y.-H. Ye, X.-L. Tan // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 73. № 13. – P. 1790-1792.
77. Kanemitsu Y. Resonantly excited photoluminescence from porous silicon: Effects of surface oxidation on resonant luminescence spectra / Y. Kanemitsu, S. Okamoto // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 56. – No. 4. – Pp. R1696-R1699.
78. Size-dependent near-infrared photoluminescence from Ge nanocrystals embedded in SiO₂ matrices / S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 58. – No. 12. – Pp. 7921-7925.
79. Zhao J. High-efficiency optical emission, detection, and coupling using silicon diodes / J. Zhao, M. A. Green, A. Wang // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 92, No. 6. – Pp. 2977-2979.
80. An efficient room-temperature silicon-based light-emitting diode / Wai Lek Ng, M. A. Lourenco, R. M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao, K. P. Homewood // *Nature.* – 2001. – Vol. 410. – Pp. 192-194.
81. Role of surface defect states in visible luminescence from oxidized hydrogenated amorphous Si/hydrogenated amorphous Ge multilayers/ Jun Xu, Zhen Hong He, Kunji Chen, Xinfan Huang, Duan Feng Hexiang Han, Zhaoping Wang, Guohua Li. // *Applied Physics Letters* . – 1999. – Vol.74, No. 25.- Pp. 3773-3776.
82. Zacharias M. Blue luminescence in films containing Ge and GeO₂ nanocrystals: The role of defects / M. Zacharias, P. M. Fauchet // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 71, No. 3. – Pp. 380-382.
83. Size-dependent near-infrared photoluminescence from Ge nanocrystals embedded in SiO₂ matrices / S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 58, No. 12. – Pp. 7921-7925.

84. Cathodoluminescence of crystalline and amorphous SiO₂ and GeO₂ / Squja H.-J. Fitting, T. Barfels, A.N. Trukhin, B. Schmidt // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – Vol. 279, – Pp. 51-59.
85. Terakado N. Photo-induced phenomena in GeO₂ glass / N.Terakado, K. Tanaka // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2005. – Vol. 352. – Pp. 3815-3822.
86. Micoulaut M. The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO₂ / M. Micoulaut, L. Cormier, G.S. Henderson. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2006. – Vol. 18, – Pp. R753-R784.
87. Characteristics of Ge/GeO_x nanowires and evidence of oxygen ion migration / Amit Prakash, Siddheswar Maikap, Sheikh Ziaur Rahaman, Sandip Majumdar, Santanu Manna, Samit K Ray // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – Vol. 8, – Pp. 220-225.
88. Манойлов Д. В. . Низькорозмірні структури кремнію та германію: екситонні стани, способи формування та фотолюмінесцентні властивості / Д. В. Манойлов, А. В. Саченко, О.М. Среселі // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2009. – Т. 10. № 3. – С. 547-554.
89. T. S. Ko. Phase transformation and optical characteristics of porous germanium thin film / T. S. Ko , J. Shieh , M. C. Yang , T. C. Lu , H. C. Kuo, S. C. Wang // *Thin Solid Films*. – 2008.– Vol. 516. – Pp.2934-2938.
90. Visible Emission from GeO₂ Nanowires: Site-Specific Insights via X-ray Excited Optical Luminescence / Lidia Armelao, Franziskus Heigl, Pil-Sook Grace Kim, Richard A. Rosenberg, Tom Z. Regier, and Tsun-Kong Sham // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – Vol. 116, No.26. – Pp. 14163-14169.
91. XANES and photoluminescence studies of crystalline GeO₂ (Tb) nanowires / Franziskus Heigl, Lidia Armelao, X H Jeff Sun, Candice Didychuk, Xing-Tai Zhou, Tom Regier, Robert I R Blyth, P S Grace Kim, Richard A Rosenberg, Tsun-Kong Sham // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2009. – Vol. 190. -Pp. 012130-012134.

92. Structural studies of flash evaporated a-Ge₂S₃ thin film nanolayers by high resolution X-ray- and synchrotron radiation photoelectron spectroscopy / S. Petreckiy, R. Holomb, V. Mitsa, O. Kondrat, N. Popovych, G. Lovas, V. Loja. // *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics.* – Issue 35. – 201. – Pp. 80-85.
93. Synchrotron XPS studies of illuminated and annealed flash evaporated a-Ge₂S₃ films / Vladimir Mitsa, Roman Holomb, Oleksandr Kondrat, Nataliya Popovych, Nataliya Tsud, Vladimír Matolín, Kevin C. Prince, Gabor Lovas, Stepan Petretskiy, Sára Tóth // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2014. – Vol. 401 – Pp. 258-262.
94. Munetoshi S. Photoluminescence excitation process and optical absorption in Ge–S chalcogenide glasses / Munetoshi Seki, Kan Hachiya, Katsukuni Yoshida // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2003. – Vol. 324. – Pp. 127-132.
95. Голомб Р.М. Квантово-хімічні розрахунки частотного спектру кластерів Ge_nS_m (n=2, m=3,5-7; n=4, m=3) / Р.М. Голомб // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2003. – Т. 4. № 4. – С. 711-715.
96. Полиморфизм дисульфида германія/ Блецкан Д.И., Стефанович В.А., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю. // *Кристаллография.* – 1987. – Т. 32. № 2. – С. 385-393.
97. Spectroscopic evidence of coexistence of clusters based on low (α) and high temperature (β) GeS₂ crystalline phases in glassy germanium disulfide matrix/ V. Mitsa, R. Holomb, G. Lovas, M. Veres, M. Ivanda, T. Kovach // *Proceedings of the 37th International convention on information and communication technology. Electronics and microelectronics.* – 2014. – Pp. 13-16.
98. Effect of fragments of low-and high-temperature crystalline phases in germanium disulfide formation of mixed middle order in the technologically modified glassy c-GeS₂: difference Raman spectra and first principle calculations (Ukrainian) / Mitsa V., Golomb R., Lovas G., Veresh M.,

- Borkach E., Kovacs T., Rigo I. // Science and Education a New Dimension: Natural and Technical Sciences. – 2013. – Issue 15. – Pp. 62-66.
99. Lovász G. Effect of fragments of low- and high-temperature germanium disulfide crystalline phases in formation of structural matrix in the technologically modified glassy GeS_2 / Lovász G. // Proc. Int. Conference of young scientists of the Carpathian region – 2014. – Pp. 131-140.
100. Structural studies on nanolevel of flash evaporated $\alpha\text{-Ge}_2\text{S}_3$ films by high resolution synchrotron XPS / S. Petreckiy, R. Holomb, V. Mitsa, O. Kondrat, N. Popovych, G. Lovas, V. Loja // Матеріали Міжнародної конференції молодих учених і аспірантів. – Ужгород. – 2013. – 20-23 травня. – С. 240-241.
101. The room temperature visible photoluminescence in $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ and Ge-based glasses / G. Lovas, V. Mitsa, R. Holomb, I. Rosola, E. Borkach // Uzhhorod University Scientific Herald Series Physics.– 2013. – Issue 34. – P. 54-58.
102. Room temperature visible luminescence in wide band gap chalcogenide glasses / V.M. Mitsa, R.M. Holomb, G.J. Lovas, G.Yu. Rudyko, E.G. Gule and I.V. Fekeshgazi // Proc. 35th Jubilee international convention on information and communication technology. Electronics and microelectronics, Proceedings of the 35th International Convention. – 2012. – Pp. 21-22.
103. Photoluminescence, Raman and synchrotron XPS study of amorphous Ge_2S_3 based films / V. Mitsa, M.Ivanda, O. Gamulin, R. Holomb, O. Kondrat, N. Popovych, G. Lovas, S. Petreckiy, N. Tsud, V. Matolín, K.C. Prince // 36th International convention on information and communication technology. Electronics and microelectronics, Proceedings of the 36th International Convention. – 2013. – Pp. 34-39.
104. Visible luminescence in nanostructured chalcogenide glasses at ambient condition / Mitsa V., Holomb R., Rosola I., Lovas G., Rigo I., Rudyko G., Gule E., Fekeshgazi I. // Int.Conf. „Clusters and nanostructured materials“. – Uzhgorod. – 2012, October 14-17. – P. 61.

105. Synchrotron XPS studies of illuminated and annealed flash evaporated a-Ge₂S₃ films / Vladimir Mitsa, Roman Holomb, Olexander Kondrat, Nataliya Popovych, Nataliya Tsud, Vladimir Matolín, Kavin Prince, Gabor Lovas, Stapan Petreckiy, Sara Tóth / Materials of 12th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, Riva-del-Garda-Trento, Italy. – 2013. – July 7-12. – P. 16.
106. Oxidized surfaces studied by energy dependent luminescence in graphen-like two dimensional GeS, β -GeS₂ crystals and glassy GeS₂ after long-term ageing / V. Mitsa, R. Holomb, M. Veres, G. Lovas, S. Tóth, L. Himics. // 7th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides. Abstract Book, Cluj – Napoca, Romania. – 2015, July 5-10. – P.19.
107. Shindea S. Towards the understanding of formation of micro/nano holes of Ge/GeO₂ through phase mapping / Satish Laxman Shindea, Karuna Kar Nanda // Cryst. Eng. Comm. – 2013. – Vol.15 – Pp. 4049-4053.
108. Different behavior of energy dependent luminescence in graphen-like two dimensional GeS and β -GeS₂ crystals surface after long-term ageing / Mitsa V., Holomb R., Veres M., Rigo I., Lovas G., Toth S., Himics L. // Матеріали 6-ї Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології». – Одеса. – 2014. – 29 вересня - 4 жовтня. – С. 242.
109. Спектри люмінесценції промислових порошків пп-GeO₂ при різних енергіях збудження / І.В. Фекашгазі, Д.В. Корбутяк, Г.Й. Ловас, В.М. Міца, Р.М. Голомб, М. Вереш, А. Цитровський, Ш. Тюс, Л. Хіміч, А.М. Соломон. // VII українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-7), 26 - 30 вересня 2016, Дніпро, Україна. - С. 53-54 .
110. Pokrovski S. Thermodynamic Properties of Aqueous Ge(IV) Gydroxide Complexes from 25 to 350 °C: Implications for the Behavior of Germanium and the Ge/Si Ratio in Hydrothermal Fluids / S. Pokrovski and J. Schott // Geochim. Cosmochim Acta. – 1998. – Vol. 62. – Pp. 1631-1642.

111. Vorlíček V. Raman scattering in GeS single crystals at low temperatures. *Physica status solidi (b)* / V. Vorlíček, I. Gregora, D. Chvostová // *Journal Physica Status Solidi*. – 1983. -Vol. 116. – Pp. 639–643.
112. Elkorashy A.M. The indirect forbidden fundamental absorption edge in single-crystal germanium sulphide / A.M. Elkorashy // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1988. – Vol. 21. – Pp. 2595-607.
113. Xiao-Liang Xu. Optical transitions in germanium dioxide / Xiao-Liang Xu, Li-Xin Zhu, T.P. Chen, S. Fung, Shu-Min Li // *Thin Solid Films*. – 1996. – Vol. 283. – Pp. 290-298.
114. Energy dependent IR, visible and UV luminescence from aged and freshly fractured surfaces of g-GeS₂ / G. Lovas, V. Mitsa, R. Holomb, M. Veres, S. Toth, L. Himics. // *Proceedings of the International Conference of young scientist and post-graduates (IEP-2015)*, Uzhhorod, Ukraine, 18-22 May 2015. – Pp. 109-110.
115. Surface characterization of wide band non-crystalline semiconductors with high resolution synchrotron photoelectron spectroscopy (SRPES) and surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) / Mitsa V., Holomb R., Veres M., Kondrat O., Popovych N., Lovas G., Petreckiy S., Tsud N. // *Матеріали VI Української наукової конференція з фізики напівпровідників*. – Чернівці. – 2013. – 30 вересня - 4 жовтня. – С. 23-24.
116. The visible photoluminescence from aged and freshly fractured surfaces of chalcogenide glasses / Mitsa V., Borkach E., Lovas G., Holomb R., Rosola I., Rudyko G., Gule E., Fekeshgazi I. // *Science and Education a New Dimension: Natural and Technical Science*. – 2013. – Vol. 8. – Pp. 61-64.
117. Near UV excited the room temperature visible photoluminescence in aged Ge(As)-based sulfide glasses / I. V. Fekeshgazi, V. Mitsa, R. Holomb, G. Lovas, H. Rudko, E. Gule, A. Stronski // *Materials of VI Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (USCPS-6)*, September 30 - October 4, 2013. – Chernivtsi, Ukraine. – Pp. 199-2000.

118. Рентгенофотоелектронні спектри та спектри фотолюмінесценції нанопористого $c\text{-GeS}_2$ (T_i, V_j) при природному старінні / О. Кондрат, Р. Голомб, Г. Ловас, В. Міца, А. Чік, М. Вереш. // VII українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-7), 26 - 30 вересня 2016, Дніпро, Україна. – С. 74-75 .
119. Оптические свойства и химическая связь в стеклах разреза $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ / И.И.Росола, П.П.Пуга, В.М.Мица, Д.В.Чепур, В.В.Химинец, В.С. Герасименко // Украинский физический журнал. – 1981. – Т.26, №10. – С. 1665–1669.
120. Investigation of atmospheric corrosion by photon energy dependent luminescence and Raman spectroscopy in aged and freshly fractured $g\text{-}c\text{-As}_2\text{S}_3$ with photosensitive realgar inclusions / V. Mitsa, R. Holomb, A. Marton, M. Veres, S. Tóth, L. Himics, A. Lorinczi, M. Popescu. // J. Non-Cryst. Sol. - 2016. - Vol. 453. – Pp. 23–27.
121. Atmospheric corrosion in aged bulk and fiber amorphous $\text{As}_{2\text{S}3}$ with photosensitive realgar inclusions / V. Mitsa, I. Culeac, M. Iovu, R. Holomb, A. Marton, M. Veres, S. Tóth, L. Himics. // 8th International conference on materials science and condensed matter physics (MSCMP 2016), September 12-16 2016, Chisinau, Moldova.-P. 231.
122. Coherent light photo-modification, mass transport effect, and surface relief formation in $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ nanolayer absorption edge, XPS, and Raman spectroscopy combined with profilometry study/ О. Kondrat, R. Holomb, A. Csik, V. Takáts, M. Veres, V. Mitsa// Nanoscale Research Letters. -2017.- Vol. 12.- Pp.149-153.
123. Склад та локальне оточення атомів в плівках As_2Se_3 та їх зміна при дії когерентного випромінювання /О.Б.Кондрат, , А.Чік, М.Вереш, В.М.Міца. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика.- Випуск 40. – 2016 – С. 71-76.
124. Низькотемпературна теплопровідність і бозонний пік в склоподібному $c\text{-As}_2\text{S}_3$ / В.Міца, О. Фегер, С. Петрецький, В. Ткач. // Науковий вісник

Ужгородського університету. Серія Фізика. – Випуск 40. – 2016 – С. 31-36.

125. Hysteresis of low temperature thermal conductivity and Boson peak in glassy (g) As_2S_3 : nanocluster contribution / V.Mitsa, S. Petretskij, A. Feher, R. Holomb, V. Tkach // International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials», 24-27 August 2016, Lviv, Ukraine.- P. 550.
126. Modeling and *ab initio* DFT studies of As_4S_m ($m=0-6$) cage-like nanoclusters and 12-membered As-S ring conformers /P. Ihnatolia, R. Holomb, A. Mitsa, V. Mitsa, A. Feher. // International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials», 24-27 August 2016, Lviv, Ukraine. - P. 534.
127. Holomb Roman M. Light stimulated mass transport in As-S chalcogenide nanolayers studied *in-situ* using synchrotron photoelectron spectroscopy // 8th International conference on materials science and condensed matter physics (MSCMP 2016), September 12-16 2016, Chisinau, Moldova. -P. 236.
128. Laser induced mass transport in As-S chalcogenide nanolayers as a basis for novel active functional optics and ultrafast photonics / R. Holomb, M. Veres, A. Czitrovszky, O. Kondrat, V. Mitsa, A. Csik, M. Vondráček, N. Tsud, V. Matolín, K.C. Prince. // The 24th Annual International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'16), 12-16 September 2016, Galway, Ireland. - P. LDS-P-9.
129. Arsenic chalcogenides: from painting in ancient Egypt to all-optical processing chalcogenide glass chip / V. Mitsa, A. Stronski, I. Fekeshgazi, R. Holomb, M. Veres, A. Czitrovszky, S. Tóth, L. Himics. // VII українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-7), 26 - 30 вересня. 2016, Дніпро, Україна. – С . 37-38.