

Мица В., Голомб Р., Ловас Г., Вереш М., Боркач Є., Ковач Т., Піго І.

Вплив фрагментів низько- та високотемпературних кристалічних фаз дисульфиду германію на формування змішаного середнього порядку в технологічно модифікованому склоподібному $c\text{-GeS}_2$: різницеві Раман спектри та першопринципні розрахунки

Мица В., Голомб Р., Ловас Г., Ковач Т., Піго І. Ужгородський національний університет, Україна
Вереш М. Науково-дослідний центр фізики імені Вігнера Угорської академії наук, м. Будапешт, Угорщина
Боркач Є. Закарпатський угорський інститут ім. Ференца Ракоці ІІ, м. Берегово, Україна

Анотація. У порівнянні зі звичайним Раман спектром, в різницевих Раман спектрах $\{I_R\text{GeS}_2(T_1V_1)\text{-}I_R\text{GeS}_2(T_2V_1)\}$ технологічно модифікованого склоподібного $c\text{-GeS}_2(T_iV_j)$, виявлено розчеплення найбільш інтенсивної коливної моди біля 340cm^{-1} . Частотне положення максимумів смуг, знайдених в різницевих Раман спектрах $c\text{-GeS}_2(T_iV_j)$ біля 340 і 360cm^{-1} та найбільш інтенсивних коливних мод в Раман спектрах відповідно низько- та високотемпературних кристалічних фаз α -, $\beta\text{-GeS}_2$ показало їх добру узгодженість. На основі 4-6, 6 і 4- членних кільцевих фрагментів, вирізаних із кристалічної фази $\beta\text{-GeS}_2$, виконаний розрахунок їх коливного спектру. В кільцевому наближенні, в термінах коливань тетраєдрів GeS_4 , зв'язаних кутами і по ребру, проведена структурна інтерпретація коливних мод при 360 , 370 і 433cm^{-1} Раман спектрів $c\text{-GeS}_2(T_iV_j)$. Наявність коливань «дефектних» гомополярних Ge-Ge та S-S зв'язків віднесена до утворення 5-ти членних кілець в матриці структури склоподібного дисульфиду германію. Утворення в структурі $c\text{-GeS}_2(T_iV_j)$ фрагментів низько- та високотемпературних кристалічних фаз дисульфиду германію свідчить про формування змішаного середнього порядку в технологічно модифікованому склоподібному $c\text{-GeS}_2$

Ключові слова: Раман спектроскопія, халькогенідне скло, середній порядок, структура стекел, кільцеві фрагменти

І. Вступ. Різноманітні методи дослідження ближнього порядку склоподібних і кристалічних дихалькогенідів германію (електроно-, нейтроно-, рентгенодифракція [1,2]; коливна спектроскопія [3,4]) свідчать про збереження ближнього порядку при переході кристал-скло. Згідно дифракційних даних, локальне оточення атомів Ge в склоподібному (c) $c\text{-GeS}_2$, подібне до оточення атомів Ge в кристалічній високотемпературній фазі $\beta\text{-GeS}_2$ [5-7]. В цьому кристалі атоми Ge знаходяться в правильному тетраєдричному положенні ($4\text{Ge-S} = 2.22\text{\AA}$). В подальшому, на основі аналізу структури $\beta\text{-GeS}_2$, було запропоновано шарувато-ланцюгову структурну модель стехіометричного бінарного скла $c\text{-GeS}_2$, відому як «модель хімічно-упорядкованої фази» [7,8]. Двохмірна 2D кристалічна структура $\beta\text{-GeS}_2$ побудована з $[\text{GeS}_3]_n$ ланцюгів з тетраєдрів GeS_4 , зв'язаних кутами [5,6]. Ці ланцюги зв'язуються в шари за допомогою тетраєдрів, зв'язаних ребрами. Однак, поряд зі стабільною 2D кристалічною фазою, в системі Ge-S існує трьохмірна, 3D низькотемпературна фаза $\alpha\text{-GeS}_2$, структура якої побудована виключно із тетраєдрів GeS_4 , зв'язаних кутами [6]. В рамках теорії наногетероморфного склоутворення в [9] вважають, що при формуванні склоподібного стану із розплаву, в структурі $c\text{-GeS}_2$ повинні утворюватися фрагменти структури характерні як для $\alpha\text{-GeS}_2$, так і для $\beta\text{-GeS}_2$.

При проведенні спектроскопічних досліджень, в Раман спектрі $c\text{-GeS}_2$, крім найбільш інтенсивної смуги при 340cm^{-1} , було виявлено перегин біля 375cm^{-1} і максимум біля 435cm^{-1} [3,4,7,10]. В рамках моделі «хімічно-упорядкованої фази», максимумами при 375cm^{-1} і 435cm^{-1} віднесені до коливань кластерів GeS_4 , зв'язаних ребрами і частота їх коливань близька до частотного положення коливних мод в кристалічному $\beta\text{-GeS}_2$ [11]. Все ще вважають, що найбільш інтенсивна смуга в Раман спектрі $c\text{-GeS}_2$ з максимумом при 340cm^{-1} зв'язана з коливаннями зв'язків Ge-S в фрагментах структури $\beta\text{-GeS}_2$, де тетраедри GeS_4 , зв'язані кутами [12-14]. По даним рентгеноструктурних досліджень [15] встановлено, що при утворенні $c\text{-GeS}_2$ з

розплаву, відбувається часткова деполімерізація шарувато-ланцюгових фрагментів $\beta\text{-GeS}_2$ і в склі присутні близько 40% фрагментів із тетраєдрів, що зв'язані кутами і приблизно така ж кількість фрагментів із тетраєдрів, що зв'язані ребрами. Методом Раман спектроскопії в структурі $c\text{-GeS}_2$ також було виявлено наявність «дефектних», гомополярних Ge-Ge та S-S зв'язків [10,13]. В той же час, при використанні методу нейтронної спектроскопії в [16] доказано існування таких зв'язків в $c\text{-GeS}_2$ не знайдено. Щоб зняти це протиріччя в [17] проведено комп'ютерне моделювання впливу умов одержання на структуру і температуру розм'якшення $c\text{-GeS}_2$ 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. З метою проведення достовірної і однозначної інтерпретації спостережуваних смуг на рівні локальних структурних угруповань в стеклах, нами проведені експериментальні та теоретичні спектроскопічні дослідження склоподібного $c\text{-GeS}_2$, синтезованого від різних температур розплаву

ІІ. Матеріали і методи. Синтез склоподібних матеріалів GeS_2 здійснювався із елементарних компонент чистоти «ОСЧ» В-5 в кварцових ампулах. Вихідні компоненти зважувались з точністю до 10^{-7} кг і насипались у відпалені кварцові ампули, які попередньо оброблялись концентрованою азотною кислотою і промивались дистильованою водою. Наповнені шихтою ампули за допомогою газокисневого пальника прогрівались до температури $400\text{-}450\text{K}$ для усунення парів води і запаювались під вакуумом порядку 10^{-4} торр. Спочатку ампула з шихтою нагрівалась з швидкістю 250K/год. до температури 800K і витримувалась в такому стані протягом 5 годин. Це дозволило зменшити тиск парів сірки у ампулах і запобігти їх розриву в процесі синтезу. Потім температура синтезу підвищувалась до 1200K з швидкістю порядку 100K/год. Розплав при цій температурі витримувалась протягом 10 год., а потім охолоджувався з швидкістю $1.5 \times 10^2\text{K/с}$ (охолодження у воді). Отримані зразки

були однорідними і не містили включень кристалічної фази. Після такого попереднього синтезу зразок c -GeS₂ розділявся на три рівні частини, які знову завантажувались у кварцеві контейнери, відкачувались до 10^{-4} торр, і запалювались. Кожна з цих трьох ампул згодом нагрівалась з швидкістю $V_1=100$ K/c до трьох різних температур синтезу T_i ($i=1-3$), відповідно 1173, 1273, і 1473 K. При досягненні вказаних температур розплав витримувався на протязі 10 год. і охолоджувався з швидкістю 1.5×10^2 K/c. Для вимірювань високороздільних спектрів КРС використовувався Bruker IFS-66 інтерферометр з CCD-детектором приєднаний до Bruker FRA 106 КРС модуля. В якості джерела збудження використовувався Nd:YAG лазер з потужністю більше 500 мВт і довжиною хвилі $\lambda_{36.1}=1064$ нм ($E_{36.1}=1.17$ eВ). При дослідженні КРС стекло вихідна потужність лазерного випромінювання складала 90 мВт. Вимірювання проводились при кімнатній температурі з використанням 180° конфігурації. Роздільна здатність спектрометра складала ~ 1 cm^{-1} . При вимірах охоплювався широкий спектральний діапазон від 50 до 3600 cm^{-1} для стоксової частини спектру. Розрахунки коливного спектру кільцевих кластерних фрагментів були зроблені по методиці, ідентичній, що описана у [18].

III. Результати та їх обговорення. Як це було виявлено і в попередніх роботах [3,4,7,10], спільною характеристикою всіх досліджених Раман спектрів склоподібного c -GeS₂ (рис.1) є інтенсивна смуга при 340 cm^{-1} . Її максимум зміщений в низькочастотну область, в порівнянні з положенням основного максимуму (360 cm^{-1}) Раман спектру кристалічної фази β -GeS₂ (рис.1, крива 5).

При зміні умов синтезу, значна трансформація Раман-спектрів c -GeS₂ була зафіксована в області 200 - 300 cm^{-1} (рис.1). Як видно з рис.1 (криві 3 і 4), в Раман спектрах c -GeS₂, синтезованих від високих температур розплаву ($T_3=1373$ К, $T_4=1473$ К) з'являється досить інтенсивна смуга з максимумом при 255 cm^{-1} . Ця смуга виявилась дуже чутливою до умов синтезу стекло і практично не спостерігалась для зразка, синтезованого від температури T_2 (рис.1, крива 2). Важливо також відмітити помітну асиметрію смуги при 255 cm^{-1} з перегином при 235 cm^{-1} . Остання характерна для коливань атомів в c -GeS з потрійною координацією Ge по сірці [10].

Порівняння Раман спектрів стекло c -GeS₂(T_i, V_j) ($i=2-4, j=1$) з КРС спектром β -GeS₂ вказує на те, що близьке положення в Раман спектрах кристалу і стекло c -GeS₂(T_x, V_y) мають смуги в Раман спектрі скла біля 370 і 433 cm^{-1} . Класичні три смуги при 340 , 370 і 433 cm^{-1} містить скло c -GeS₂(T_i, V_j) при $i=2, j=1$ (рис.1, крива 2). Особливістю Раман спектру скла c -GeS₂(T_2, V_1) при довжині хвилі збудження $\lambda_{36.1}=1064$ нм. (1.17 eВ), є наявність слабоінтенсивної смуги при 495 cm^{-1} , яку зв'язують з наявністю в матриці структури скла невеликої кількості гомеоплярних зв'язків S-S [10].

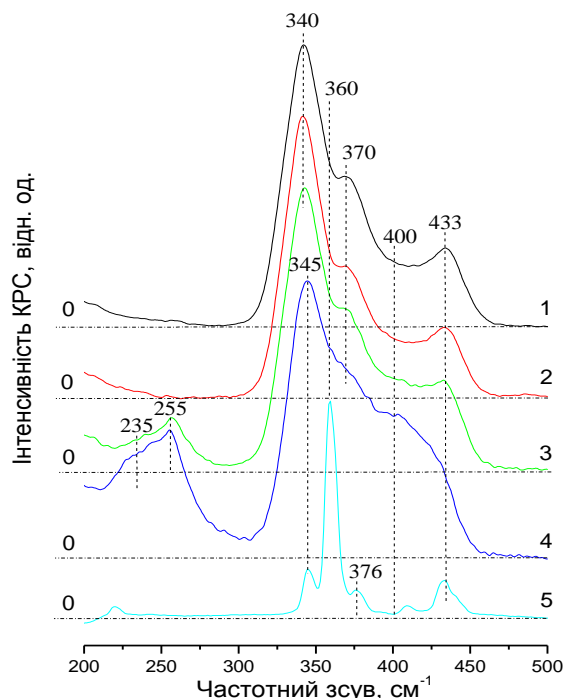


Рис.1. Нерезонансні спектри макро-Раман з Фур'є трансформацією c -GeS₂(T_x, V_y), зняті при довжині хвилі збудження $\lambda_{36.1}=1064$ нм. (1.17 eВ, Nd:YAG, Bruker IFS 66/FRA 106):

1) T_1, V_1 ; 2) T_2, V_2 ; 3) T_3, V_2 ; 4) T_4, V_2 , 5) β -GeS₂

Ця смуга збільшує інтенсивність при використанні в якості джерела збудження СКР лазерів, з меншою довжиною хвилі ($\lambda_{36.4}=514.5$ та $\lambda_{36.5}=488$ нм.). Резонансна поведінка смуг при 370 і 433 cm^{-1} (рис.1) виявлена в Раман спектрах стекло c -GeS₂(T_i, V_j) в [10] віднесена до коливань атомів GeS_{4/2}, з'єднаних ребрами. Раман спектр c -GeS₂(T_2, V_1) нами вибраний для вивчення різницевих спектрів c -GeS₂(T_i, V_j) з поміж усіх досліджених Раман спектрів стекло c -GeS₂(T_i, V_j) (рис.1) як такий, що містить смуги, характерні для гомеоплярних зв'язків S-S та Ge-Ge, найменшої інтенсивності.

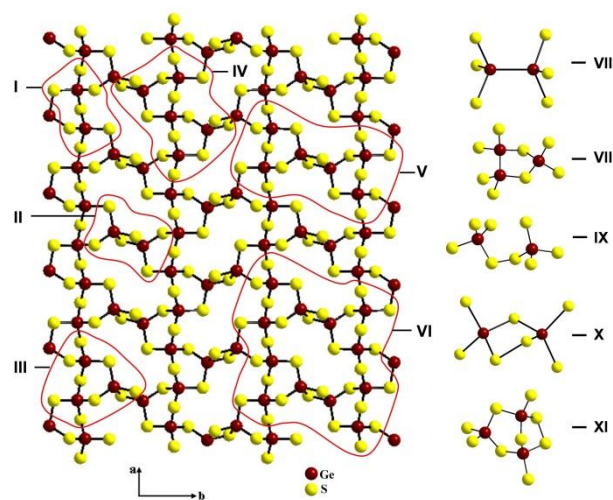


Рис.2. Зліва – моношар з кристалічної структури високотемпературної фази β -GeS₂ з виділеними кластерами Ge_nS_m (I–VI) та справа – “дефектні” кластери Ge_nS_m з гомеоплярними зв'язками Ge–Ge (VII–VIII) та S–S (IX–XI)

Розрахунки показали [18], що енергетична перевага при формуванні кільцевих кластерів, вирізаних із структури кристалічної фази типу β -GeS₂ (Рис.2) може бути представлена рядом 4-6 членні кільця у співвідношенні 1:2; 6-членні кільця; 4-членні кільця.

Важливо відмітити, що статистичний аналіз кілець в топологічних сітках дозволяє провести аналіз зв'язності матриці структури c -GeS₂ [19]. Зростання інтенсивності коливань біля 400 см⁻¹ можна зв'язати з появою в структурі скла GeS₂(T₁,V₁) "дефектних" 5-членних кільцевих кластерів (рис. 2, кластер 8), коливання Ge-Ge зв'язків яких, чітко видно при 255 см⁻¹. В ранніх роботах [13] такі коливання були названі "етаноподібними" (рис. 2, кластер 7). Розрахунки частоти коливань кластеру 6 (рис. 2.) і структурна інтерпретація різницевого спектру (рис. 3, крива 1), зроблені вище, вказують, що в структурі скла c -GeS₂(T₁, T₂, T₃, T₄ K, V₁=150 K/c) реалізуються 4-6 шаруваті фрагменти високотемпературної фази β -GeS₂. З ростом температури розплаву до T₃, T₄ відбувається деполімеризація шаруватих кластерів шляхом відщеплення від 6-ти членних кілець 4-х членних Ge₂S_{2+4/2}, на що вказує зменшення інтенсивності коливань при 370 і 433 см⁻¹ (рис.3, криві 2,3). При загартуванні від температур розплаву від T₂,T₃ і T₄ в різницевих спектрах все чіткіше і синхронно зростає інтенсивність коливних мод, характерних для "дефектних", 5-ти членних кластерів типу 8 і 10 (рис.2) з гомополярними Ge-Ge (кластер 8) та S-S (кластер 9) зв'язками. Так для кластерів типу 8 з Ge-Ge зв'язками, з ростом температури розплаву одночасно росте інтенсивність смуг біля 250 см⁻¹ і в околі 400 см⁻¹ (рис. 3).

Про наявність утворення S-S зв'язків в кільцевих кластерах типу 11 свідчить слабо інтенсивна смуга при 492 см⁻¹. Особливістю різницевих Раман спектрів {I_RGeS₂(T₁V₁)-I_RGeS₂(T₂V₁)} є наявність смуги біля 339 см⁻¹ (див. рис.3), що є найбільш інтенсивною в Раман спектрі низькотемпературної кристалічної фази α -GeS₂ [11,20]. З ростом T₁ від 1173 К до T₄=1373 К інтенсивність цієї смуги в різницевих спектрах {I_RGeS₂(T₁V₁)-I_RGeS₂(T₂V₂)} зростає, а при T₄=1373 К її максимум зсувається до 330 см⁻¹. Подібна ситуація з низькочастотним зсувом максимуму характерного для низькотемпературної фази α -GeS₂, спостерігалася при високотемпературних спектроскопічних c -GeS₂ [20]. Експериментально виявлений зсув максимуму в області менших частот можна зв'язати з впливом температур розплаву, від якого велося загартування, що можливо приводило до розвалу кільцевих кластерів і спричинювало утворення ланцюгових кластерів. На користь такого припущення може свідчити той факт, що структура кристалу α -GeS₂ містить два набори ланцюгів [5,6], що формують складний трьохмірний каркас. В цьому каркасі 24 зв'язані кутами тетраедри утворюють еліпсоїдально подібні пустоти [6]. Виконані нами розрахунки коливань ланцюгів Ge_nS_m, в яких ребра тетраедрів продовжують один одного в ланцюгах, подібно до того як це спостерігається в α -GeS₂ [5,6], показали, що в коротких ланцюгах Ge₃S₆ коливання зв'язків Ge-S спостерігаються біля 330 см⁻¹.

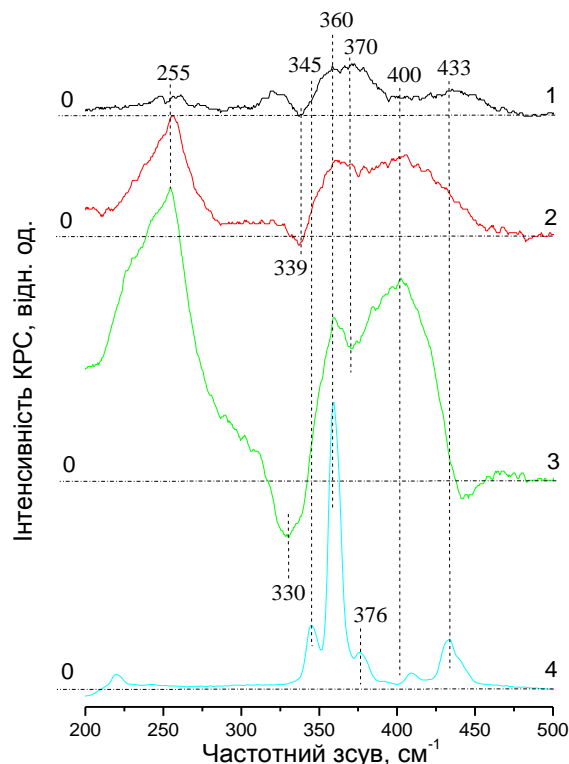


Рис.3. Диференційні Раман-спектри побудовані на основі спектрів макро-Раман з Фур'є трансформацією c -GeS₂(T_i,V_j), зняті при довжині хвилі збудження $\lambda_{36.1}=1064$ нм.: (1) – від кривої c -GeS₂(T₁,V₁) віднято криву c -GeS₂(T₂,V₁); (2) – від кривої c -GeS₂(T₃,V₁) віднято криву c -GeS₂(T₂,V₁); (3) – від кривої c -GeS₂(T₄,V₁) віднято криву c -GeS₂(T₂,V₁); (4) Раман спектр: - β -GeS₂

Наявність в Раман спектрах коливної смуги при 339 см⁻¹ характерної для α -GeS₂ в склоподібних зразках c -GeS₂, може свідчити, що зародки характерні для фази α -GeS₂ формуються в склі процесі гартування розплаву. Наявність в різницевих Раман спектрах {I_RGeS₂(T₁V₁)-I_RGeS₂(T₂V₁)} смуг, характерних для коливань кластерів як для 3D так і для 2-D кристалічних фаз, може свідчити, що середній порядок в c -GeS₂ формується як шарувато-подібними 2-D кластерами високотемпературної фази так і 3D кластерами низькотемпературної фази. Так як наявність кластерів в матриці структури стекло ототожнюється із середнім порядком [12,16], то в цьому сенсі можна говорити про його змішаний характер в стеклах GeS₂(T_iV₁).

Висновки.

- Особливістю різницевих Раман спектрів {I_RGeS₂(T₁V₁)-I_RGeS₂(T₂V₁)} є наявність смуги біля 339 см⁻¹ що є найбільш інтенсивною в Раман спектрі низькотемпературної кристалічної фази α -GeS₂
- В різницевому Раман спектрі c -GeS₂(T₁,V₁) виявлений ріст інтенсивності смуг при 360, 370 і 433 см⁻¹. Ці смуги є найбільш інтенсивними і в Раман спектрі кристалічного β -GeS₂. Смугу 360 см⁻¹ віднесено до коливань Ge-S зв'язків у шестичленних кільцях утворених тетраедрами, зв'язаних кутами в 4-6 кластері, вирізаному із шарувато-ланцюгової структури β -GeS₂. Смуги при 370 і 433 см⁻¹ віднесено до коливань Ge-S зв'язків в чотирьохчленних кільцях Ge₂S_{2+4/2}, утворе-

них ребрами із тетраєдрів GeS_4 і які зв'язують 6-ти членні кільця в шаруватий фрагмент високотемпературної фази $\beta\text{-GeS}_2$.

2. З ростом температури розплаву від T_3 до T_4 спостерігається зменшення інтенсивності коливань в різних Раман спектрах $\{\text{I}_R\text{GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_i)\text{-I}_R\text{GeS}_2(\text{T}_2\text{V}_1)\}$ при 370 і 433 cm^{-1} , що може свідчити про деполімерізація 4-х членних кілець, утворених тетраєдрами, що зв'язані по ребру.

3. При загартуванні від температур розплаву від T_2 , T_3 і T_4 в різних спектрах стекло спостерігаються

коливні моди, характерних для “дефектних” 5-ти членних кластерів з гомеополарними Ge-Ge та S-S зв'язками. Для кластерів з Ge-Ge зв'язками із збільшенням температури від T_3 до T_4 одночасно росте інтенсивність смуг при 255 cm^{-1} і 400 cm^{-1} .

4. Теоретично розглянута можливість формування ланцюгів з кільцевих фрагментів і розраховано їх коливний спектр. Найбільш близькими до експериментальних даних є коливання кластеру Ge_3S_6 .

Робота виконувалась за підтримкою міжнародного гранту №F183139 “Collegium Talentum”.

REFERENCES (REFERENCES TRANSLATED AND TRANSLITERATED)

- Zachariasen W.H. The crystal structure of germanium disulfide // J. Chem. Phys. – 1936. – Vol.4. – P. 618-619.
- Ioffe A.F., Regel A.R. Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors // Progress in semiconductors. London. – 1960. – Vol.4, №20. - P. 25-30.
- Mitsa V., Holomb R., Veres M., Koos M «RAMAN SZÓRÁS NANOSZERKEZET KALKOGENID ÜVEGEKBEN», Hungarian Academy of Sciences. Budapest, Ed. “Intermix Kiado”, Budapest, 2009. -110 o. ISBN 978-963-9814-18-9.
- Спектры комбинационного рассеяния халькогенидов германия и олова / Лисица М.П., Артамонов В.В., Бережинский Л.И., Блещкан Д.И., Валах Д.Я. // Украинский физический журнал. – 1976. –Т.21, №2. – С. 218–220. *Spektry kombinatsionnogo rasseyaniya khal'kogenidov germaniya i olova [Raman spectra of germanium and tin chalcogenides] / Lisitsa M.P., Artamonov V.V., Berezhinskiy L.I., Bletskan D.I., Valakh D.YA. // Ukrainskiy fizicheskij zhurnal. – 1976. –Т.21, №2. – S. 218–220.*
- Crewitt C.T., Young H.S. Germanium and silicon disulfides: structure and synthesis // Science. – 1965. – Vol.149. - №3683. – P. 535-537.
- Блещкан Д.И., Стефанович В.А., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю. Полиморфизм дисульфида германия // Кристаллография. – 1987. – Т.32,№2. – С. 385-393. *Bletskan D.I., Stefanovich V.A., Potoriy M.V., Voroshilov YU.V., Slivka V.YU. Polimorfizm disulfida germaniya [Polymorphism disulfide germany] // Kristallografiya. – 1987. – T.32,№2. – S. 385-393.*
- Bridenbaugh P.M, Espinosa G.P, Griffiths J.E, Phillips J.C, and Remeika J.P. Microscopic origin of the companion A_1 Raman line in glassy $\text{Ge}(\text{S},\text{Se})_2$ // Phys. Rev. B. – 1979. – Vol.20, №10. – P. 4140-4144.
- Configuration of chemically ordered continuous random network to describe the structure of GeSe_2 glass / R.J. Nemanich , F.L. Galeener, I.C. Mikkelsen G.A.N. Connel // Physica B. – 1983. Vol.117–118. – P. 959–961.
- Kalugin V. V., Minaev V. S. , Timoshenkov S. P., Markova E. N.Nano-heteromorphism, structure and relaxation in glassforming Ge-S system Part I. Structure and relaxation in condensed germanium disulfide GeS_2 . //Journal of Optoelectronics and Advanced materials -2006.-Vol. 8, No. 6, - Pp. 2086 – 2092
- Holomb R., Johansson P., Mitsa V. and Rosola I. Local structure of technologically modified g- GeS_2 : resonant Raman and absorption edge spectroscopy combined with ab initio calculations // Phil. Mag. – 2005. – Vol.85., №25. – P. 2947–2960.
- Inoue K., Matsuda O., Murase K. Raman spectra of tetrahedral vibrations in crystalline germanium dichalcogenides, GeS_2 and GeSe_2 , in high and low temperature forms // Solid State Commun. – 1991. –Vol.79, №11. – P. 905–910.
- Lucovsky G., Wong C.K., Pollard W.B. Vibrational properties of glasses : intermediate range order // J. Non-Cryst. Sol. – 1983. – Vol. 59–60, №2. – P. 839–846.
- Boolchand P., Grothaus J., Tenhaver M., Halze M. Grasselli R.K. Structure of GeS_2 glass: spectroscopic evidence for broken chemical order // Phys. Rev. B. – 1986. – Vol.33,№8. – P. 5421-5434.
- Petkov V. , Le Messurier D. Atomic-scale structure of GeSe_2 glass revisited: a continuous or broken network of $\text{Ge}-(\text{Se}_{1/2})_4$ tetrahedra? //J. Phys.: Condens. Matter -2010.-Vol. 22 - Pp.115402 -115408 .
- Armand P., Ibanez A., Dexpert H., Bittencourt D., Raoux D., Philippot E. Structural approach of Ge-X, GeX_2 - Ag_2X (X= S,Se) glassy systems// JOURNAL DE PHYSIQUE IVColloque C2. -1992. -Vol.2, - Pp.c2-189-c2-194.
- Salmon P.S., Martin R.A., Mason P.E. Topological versus chemical ordering in network glasses at intermediate and extended length scales // Nature. – 2005. – Vol.435. – P. 75–78.
- S'ebastien Le Roux and Philippe Jund. Influence of the cooling-rate on the glass transition temperature and the structural properties of glassy GeS_2 :an *ab initio* molecular dynamics study// J. Phys.: Condens. Matter.- 2007. -Vol.19 . Pp. 196102-196109.
- Holomb R., Mitsa V., Akyuz S. , Akalin E. New ring-like models and *ab initio* DFT study of the medium-range structures, energy and electronic properties of GeSe_2 glass // Phil. Mag. - 2013. Vol. 93, No. 19, - pp. 2549–2562.
- S'ebastien Le Roux , Philippe Jund. Ring statistics analysis of topological networks: New approach and application to amorphous GeS_2 and SiO_2 systems.// Computational Materials Science. -2010. -Vol.49/ -Pp. 70–83.
- Kotsalas I. P., Raptis C. Structural Raman studies of Ge_xS_x chalcogenide glasses Journal of Optoelectronics and Advanced Materials// - 2001. -Vol. 3, No. 3.-Pp. 675 – 684.

Мица В., Голомб Р., Ловас Г., Вереш М., Боркач Є., Ковач Т., Ріго І.

Влияние фрагментов низко- и высокотемпературных кристаллических фаз дисульфида германия на формирование смешанного среднего порядка в технологично модифицированном стеклообразном $c\text{-GeS}_2$:

разностные Раман спектры и первопринципные расчеты

Аннотация. В разностных Раман спектрах $\{\text{I}_R\text{GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_i)\text{-I}_R\text{GeS}_2(\text{T}_2\text{V}_1)\}$ технологически модифицированного $c\text{-GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_j)$, по сравнению с обычным Раман спектром $\text{I}_R\text{GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_1)$, выявлено расщепление наиболее интенсивной колебательной полосы около 340 cm^{-1} . Частотное положение максимумов полос, найденных в разностных спектрах $c\text{-GeS}_2(\text{T}_i\text{V}_j)$ около 340 і 360 cm^{-1} и интенсивных колебательных мод в обычных Раман спектрах низко- и высокотемпературных кристаллических фаз α -, $\beta\text{-GeS}_2$ показало удовлетворительное согласие. Были вырезаны 4-6, 6 і 4- членные кольцевые фрагменты из кристаллической структуры $\beta\text{-GeS}_2$ и проведен расчет их колебательного спектра. В кольцевом приближении, в терминах колебаний тетраэдров GeS_4 , связанных углами и ребрами, проведена структурная интерпретация колебательных мод при 360, 370

и 433cm^{-1} Раман спектров $c\text{-GeS}_2(\text{T}_i, \text{V}_j)$. Наличие «дефектных» гомеопольярных Ge-Ge и S-S связей в стеклах отнесено к образованию 5-тичленных колец в матрице структуры стеклообразного дисульфида германия. Образование фрагментов низко- и высокотемпературных кристаллических фаз α -, $\beta\text{-GeS}_2$ в структуре $c\text{-GeS}_2(\text{T}_i, \text{V}_j)$ свидетельствует о формировании смешанного среднего порядка в технологически модифицированном стеклообразном $c\text{-GeS}_2$.

Ключевые слова: Раман спектроскопия, халькогенидное стекло, средний порядок, структура стекол, кольца

Mitsa V., Golomb R., Lovas G., Veresh M., Borkach E., Kovacs T., Rigo J.

Effect of fragments of low- and high-temperature crystalline phases in germanium disulfide formation of mixed middle order in the technologically modified glassy $c\text{-GeS}_2$: difference Raman spectra and first principle calculations

Abstract. In comparison with ordinary Raman spectra in difference $\{I_{\text{R}}\text{GeS}_2(\text{T}_i, \text{V}_j) - I_{\text{R}}\text{GeS}_2(\text{T}_2, \text{V}_1)\}$ Raman spectra of technologically modified $g\text{-GeS}_2(\text{T}_i, \text{V}_j)$ there was found the splitting of main, more intensive wide-band, centered at 340 cm^{-1} . Frequency position of finding bands in difference Raman spectra near 340 and 360 cm^{-1} and position of main vibrational modes in ordinary Raman spectra of low- and high-temperature crystalline phases α -, $\beta\text{-GeS}_2$ are in good agreement. Vibrational spectra of 4-6, 6 и 4-members rings fragments, which was cut from crystalline structure $\beta\text{-GeS}_2$, were calculated. Based on rings composed with GeS_4 tetrahedrons connected by corner and edges the structural interpretation of vibrational bands of Raman spectra $g\text{-GeS}_2(\text{T}_i, \text{V}_j)$ at 360 , 370 и 433 cm^{-1} was done. Existing of “defects” homopolar Ge-Ge and S-S bonds in the structure of germanium disulfide glasses was assigned with formation 5 member rings. Formation of fragments of low- and high-temperature crystalline phases α -, $\beta\text{-GeS}_2$ in the structure of $g\text{-GeS}_2(\text{T}_i, \text{V}_j)$ is evidences of existents the mixing middle range order in $g\text{-GeS}_2$.

Keywords: Raman spectroscopy, chalcogenide glass, middle range order, glassy structure, rings