

Мартон А.¹, Голомб Р.¹, Міца В.*¹, Вереш М.³, Боркач Є.², Ріго І.¹
Раман спектри та порівняльний аналіз структури стекел розрізів
As₂S₃-GeS₂, As₂S₃-Ge₂S₃, As₂S₃-GeS

¹Ужгородський національний університет, м. Ужгород, Україна

²Закарпатський угорський інститут імені Ференца Ракоці II, м. Берегово, Україна

³Центр фізичних досліджень Вігнера Угорської академії наук, м. Будапешт, Угорщина

Анотація. Приведені дослідження Раман спектрів стекел розрізів As₂S₃-GeS₂, As₂S₃-Ge₂S₃, As₂S₃-GeS та з використанням першопринципних розрахунків проведена їх структурна інтерпретація.

Ключові слова: Раман спектри, халькогенідні стекла, розрізи As₂S₃-GeS₂, As₂S₃-Ge₂S₃, As₂S₃-GeS, структура стекел

Вступ. Проблема структуроутворення некристалічних твердих тіл є фундаментальною в фізиці твердого тіла [1]. Обширна область склоутворення в потрійній системі Ge-As-S допускає неперервну зміну оптичних параметрів, що важливо при пошуку складів з суцільноу'язаною матрицею структури для створення променевостійких елементів оптики потужних лазерів, нелінійної та інтегральної оптики видимого та ІЧ діапазону, оптичних покриттів і плівкових поляризаторів [1-3]. В той же час дослідження локальної координації атомів в складних стеклах на сьогодні є не чисельними, що пов'язане як з експериментальними, так і з теоретичними складнощами їх вивчення та опису. Ускладнення складу обмежує об'єм структурних даних, що одержують дифракційними методами, і тому на перший план досліджень по схемі склад-структура-дисперсність-властивості виступає метод Раман спектроскопії. Метою даної роботи є дослідження Раман спектрів потрійних стекел системи Ge-As-S та їх структурної інтерпретації.

Методики досліджень. Синтез склоподібних матеріалів системи Ge-As-S здійснювався із елементарних компонент чистоти "ОСЧ" В-5 в кварцевих ампулах. Вихідні компоненти зважувались з точністю до 10⁻⁷ кг і насипались у відпалені кварцеві ампули, які попередньо оброблялись концентрованою азотною кислотою і промивались дистильованою водою. Наповнені шихтою ампули за допомогою газокисневого пальника прогрівались до температури 400-450 К для усунення парів води і запаювались під вакуумом порядку 10⁻⁴ торр. Синтез стекел As_xS_{100-x} проводився повільним нагріванням в трубчастій електричній печі до температури 900 °С та загартовуванням на повітрі до кімнатної температури. Всі зразки відпалювались з метою вилучення залишкових напруг, які виникають в них при загартуванні. Процес синтезу германіймістних потрійних стекел, був дещо складнішим. Спочатку ампула з шихтою нагрівалась з швидкістю 250 К/год до температури 800 К 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 1200 К з швидкістю порядку 100 К/год. Розплав при цій температурі витримувалась протягом 10 год, а потім охолоджувався з швидкістю 1.5*10² К/с (охолодження у воді). Отримані зразки були однорідними і не містили включень кристалічної фази.

* corresponding author, e-mail: v.mitsa@gmail.com

Для вимірювань високороздільних Раман спектрів використовувалась Bruker IFS-66 інтерферометр з CCD-детектором приєднаний до Bruker FRA 106 Раман модуля. В якості джерела збудження використовувався Nd:YAG лазер з потужністю більше 500 мВт і довжиною хвилі $\lambda_{36}=1064$ нм ($E_{36}=1.17$ еВ). При дослідженнях Раман спектрів стекел вихідна потужність лазерного випромінювання складала 90 мВт. Вимірювання проводились при кімнатній температурі з використанням 180° конфігурації. Роздільна здатність спектрометра складала ~ 1 см⁻¹. Для вимірювання мікро-Раман в стеклах використовувались також система Renishaw System 1000. Для збудження розсіювання в цьому випадку використовувався діодний лазер з довжиною хвилі $\lambda_{361}=785$ нм., (відповідна енергія фотонів $E_{361}=1.58$ еВ).

З метою підвищення достовірності інтерпретації експериментальних даних, та для розуміння процесів, які відбуваються в халькогенідах при опроміненні, в роботі було використано серію першопринципних розрахунків таких характеристик кластерів (фрагментів структури) як оптимальна геометрія, частоти коливань (включаючи Раман-активності), стабільність, енергія утворення, значення енергетичної щільності тощо. Для розрахунків в основному використовувались такі пакети квантово-механічних програм як GAMESS (US) [4] та GAUSSIAN-03 [5]. В якості базисних наборів при розрахунках використовувались як відомі, так і модифіковані нами базисні набори.

Результати та їх обговорення. На рис. 1. представлені спектри Раман спектри скло-подібного *c*-As₄₀S₆₀(As₂S₃), зняті при різних довжинах хвиль лазерного збудження. Порівняння цих спектрів дає можливість виявити відмінності, які виникають в спектрах при збудженні Раман-сигналу різними енергіями фотонів. Вони наступні: 1) змінюється ширина смуг та їх положення; 2) відбувається перерозподіл інтенсивності смуг; 3) в спектрах знятих при $E_{36}\geq 2.41$ еВ помітно проявляється смуга біля 700 см⁻¹. В [3] була розглянута модель наногетероморфного склоутворення, згідно якої матрицю структури склоподібного дисульфиду германію можна розглядати як сукупність кластерів, що являють собою фрагменти всіх відомих в системі кристалів. Так, в системі As-S відомі молекулярні кристали низькотемпературної і високотемпературної фаз As₂S₃, відповідно орпімента та анорпімента, узоніту As₄S₅, диморфіту (d-As₄S₃) та різні модифікації As₄S₄ [1-3,6].

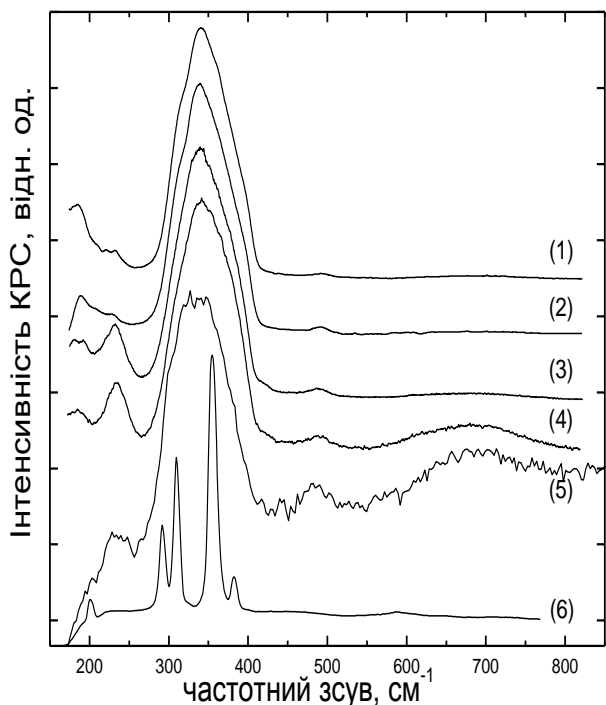


Рис. 1. Залежність Раман спектрів $c\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ (As_2S_3) від довжини хвилі лазерного збудження

- 1) $\lambda_{36.1}=1064$ нм;
- 2) $\lambda_{36.2}=785$ нм; 3) $\lambda_{36.3}=632.8$ нм;
- 4) $\lambda_{36.4}=514.5$ нм;
- 5) $\lambda_{36.5}=488$ нм; 6) Раман спектр полікристалічного аурипігменту As_2S_3 .

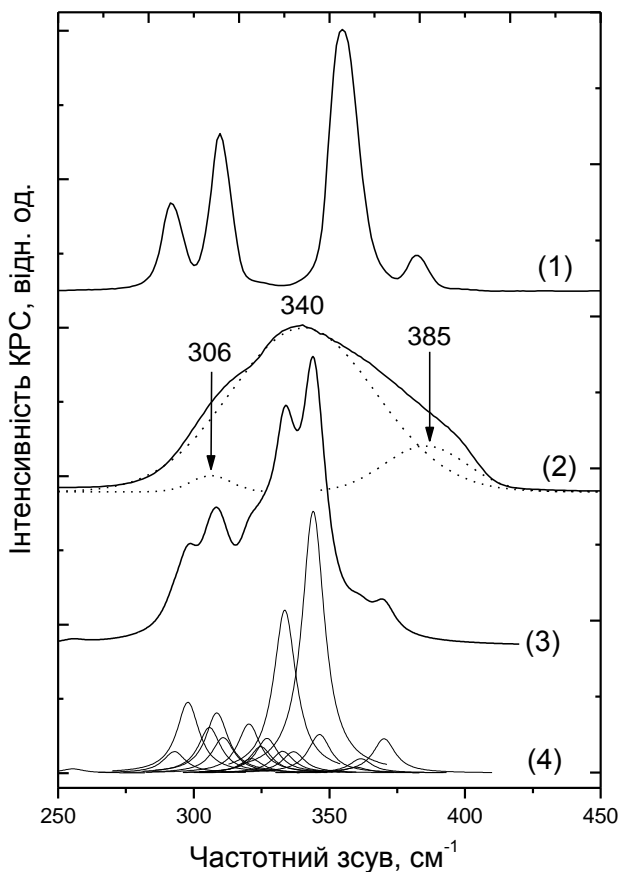


Рис. 2. Раман спектри полікристалічного аурипігменту As_2S_3 (1) та склоподібного As_2S_3 (2) та розрахований спектр кластеру орпімента As_6S_{12} : (3) – інтегральний спектр; (4) – спектр з окремих гаусіан.

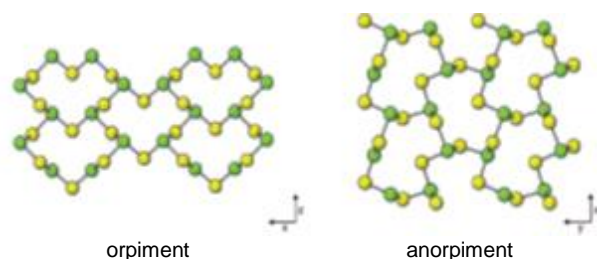


Рис. 3. Фрагменти кристалічної структури низькотемпературної (орпімента) та високотемпературної фаз (анорпімента) трисульфїду миш'яку (As_2S_3) [6].

Розпочнемо структурну інтерпретацію Раман спектру спектри стехіометричного складу $c\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ ($c\text{-As}_2\text{S}_3$), знятого при $\lambda_{36.1}=1064$ нм (рис. 1, крива 1), в рамках найпростішого молекулярного наближення. Це наближення дає можливість зробити висновок, що складна смуга в Раман спектрі $c\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ з максимумом при 340 cm^{-1} та перегином при 311 cm^{-1} відповідає симетричним та асиметричним валентним коливанням пірамід AsS_3 (рис. 1, крива 1) [2]. Розрахунки коливного спектру в рамках кластерного наближення приведені на рис.2, де зроблено порівняння розрахованого Раман спектру 12-членного кільця орпімента (рис. 3), сформованого із пірамід AsS_3 (кластер As_6S_{12}), типового як для анорпімента так і для кристалічного орпімента As_2S_3 , з експериментальними Раман спектрами полікристалічного орпімента та склоподібного As_2S_3 . Як видно, розрахований теоретично інтегральний спектр кластеру As_6S_{12} (рис. 2, крива 3) добре відтворює експериментальний спектр полікристалічного зразка окрім одного важливого виключення: положення основних смуг в полікристалічному зразку орпімента спостерігається при 310 і 355 cm^{-1} , тоді як розрахованому інтегральному смуги спостерігаються при 334 і 344 cm^{-1} . Відмітимо, що смуга при 330 cm^{-1} є найбільш інтенсивною в Раман спектрі недавно відкритого кристалу анорпімента [6]. Аналіз співіснування в матриці структури $c\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ кластерів анорпімента і орпімента потребує подальшого вивчення, результати якого будуть приведені в наступних роботах.

Зосередимось далі на виявлених в Раман спектрі $c\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$, (рис. 1) слабоінтенсивних смуг при 187 , 222 cm^{-1} та перегиноу при 360 cm^{-1} та смуги при 233 cm^{-1} . Поєднання приведених в табл. 1 розрахованих даних частот коливань молекул реальгару та парареальгару спільно з аналізом Раман спектру (рис. 1) вказує на те, що в матриці структури $c\text{-As}_{40}\text{S}_{60}$ присутня невелика кількість нанофазних включень молекул реальгару $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ і парареальгару $\rho\text{-As}_4\text{S}_4$. Із зростанням енергії збудження Раман сигналу виявлено ряд ефектів вказаних вище, пов'язаних з можливою модифікацією молекул As_4S_4 . Оскільки зміни в Раман спектрах пов'язані в основному в області коливань кластерів As_4S_4 (див. табл. 1), то для пояснення процесів, які відбуваються, при опроміненні лазерним випромінюванням слід проводити аналіз коливних спектрів кристалічних модифікацій As_4S_4 . Якщо β - і $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ кристалічні модифікації реальгару відрізняються тільки упаковкою однотипних молекул As_4S_4 в кристалічну ґратку, то в парареальгарі відмінною є також локальна структура молекул As_4S_4 [2].

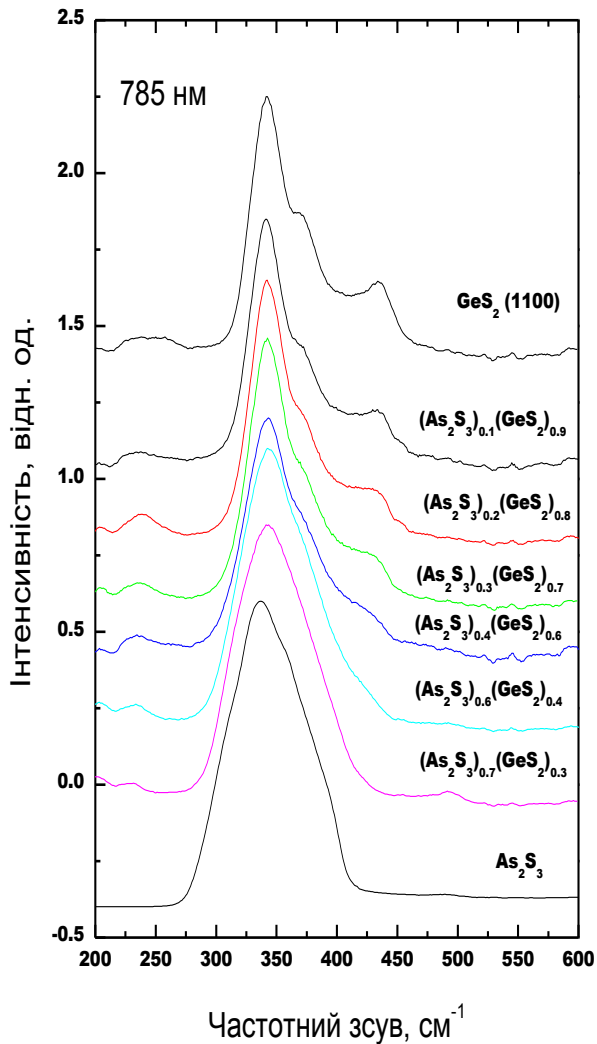


Рис. 4. Раман спектри стекел розрізу $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{100-x}$ ($\lambda_{36,2}=785$ нм)

Таблиця 1. Частоти коливань (ν), інтенсивності КРС (I^{KPC}), силові постійні (f) КР-активних ($I^{KPC} > 3 \text{ \AA}^4/\text{a.o.m.}$) валентних та деформаційних мод $\alpha(\beta)$ - As_4S_4 і p - As_4S_4 , розраховані методом DFT (B3LYP/6-311 G*).

ν, cm^{-1}	$I^{KPC}, \text{\AA}^4/\text{a.o.m.}$	$f, \text{мДин/\AA}$	ВІДНЕСЕННЯ
$\alpha(\beta)$ - As_4S_4			
171/181*	7.1	1.2	$\nu_{\text{np}}(\text{As-As})$
178/188*	15.7	1.2	$\nu_{\phi}(\text{As-As})$
219	3.2	1.7	$\delta(\text{S-As-S})$
220	10.5	2.0	$\delta(\text{As-S-As})$
228	4.1	1.1	$\delta(\text{S-As-S})$
347	13.7	2.8	$\nu_{E+A}(\text{S-As-S})$
362	43.9	2.8	$\nu_A(\text{S-As-S})$
p - As_4S_4			
174	10.5	0.8	$\delta(\text{S-As-S})$
186	5.5	0.8	$\delta(\text{S-As-S})$
207	6.4	1.5	$\delta(\text{As-S-As})$
218/228*	10.9	1.9	$\nu_A(\text{As-As-As})$
222/232*	3.4	2.0	$\nu_E(\text{As-As-As})$
240	6.9	2.1	$\delta(\text{As-S-As})$
315	3.6	2.2	$\nu(\text{As-S}) + \nu_A(\text{S-As-S})$
331	4.3	2.5	$\nu_E(\text{S-As-S})$
336	19.8	2.4	$\nu_A(\text{As-S})$
347	33.0	2.6	$\nu_A(\text{As-S-As})$

δ, ν, A, E, ϕ і $\nu\phi$ – деформаційні і валентні, симетричні, несиметричні, фазні, протифазні коливання відповідно; * – кореговані частоти As-As коливань

Тому перерозподіл інтенсивностей в області валентних коливань As-As (табл. 1) відображає трансформацію $\alpha(\beta)$ - $As_4S_4 \rightarrow p$ - As_4S_4 (рис. 1, криві 2-5): зменшення інтенсивностей смуг при 187 і 220 cm^{-1} (характерних для $\alpha(\beta)$ - As_4S_4) супроводжується одночасним зростанням інтенсивностей смуг при ~ 230 - 239 cm^{-1} (характерних для p - As_4S_4). Крім того, зрозумілими є і зміни в області валентних коливань As-S: зменшення інтенсивності дублету 342 і 362 cm^{-1} (α, β - As_4S_4) супроводжується зміщенням цих піків до ~ 330 - 336 і 349 cm^{-1} (p - As_4S_4). Таким чином, щоб уникнути поліморфних перетворень реальгар-парареальгар при зменшенні довжини хвилі збуджуючого випромінювання від $\lambda_{36,1}=1064 \text{ нм}$; $\lambda_{36,2}=785 \text{ нм}$; $\lambda_{36,3}=632.8 \text{ нм}$; $\lambda_{36,4}=514.5 \text{ нм}$; до $\lambda_{36,5}=488 \text{ нм}$ при дослідженні Раман спектрів потрійних стекел системи Ge-As-S з можливими нанофазними включеннями, нам потрібно було вибрати джерела збудження Раман сигналу як мінімум в інфрачервоній області випромінювання – $\lambda_{36,1}=1064 \text{ нм}$; $\lambda_{36,2}=785 \text{ нм}$.

Як видно з рис. 4, для стекел розрізу As_2S_3 - GeS_2 максимуми, характерні для c - GeS_2 , починають проявлятися в Раман спектрах починають проявлятися в Раман спектрах стекел, що містять не менше 40 мол. % GeS_2 (рис. 4., крива 3). В Раман спектрі складу $(As_2S_3)_{60}(GeS_2)_{40}$, крім найбільш інтенсивної смуги при 340 cm^{-1} , спостерігається перегин біля 375 cm^{-1} і виникає новий максимум біля 435 cm^{-1} .

В рамках кластерної моделі будови стекел максимуми при 375 cm^{-1} і 435 cm^{-1} можна віднести до коливань чотирьохчленних кілець із тетраєдрів $GeS_{4/2}$, зв'язаних ребрами [7]. Смуги при 375 і 435 cm^{-1} однаково підсилюються в резонансних спектрах КР при використанні в якості джерела збудження аргонного лазера з $\lambda = 480 \text{ нм}$ [8,9]. Для стекел $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{100-x}$ при $100 \leq x \leq 60$ слабоінтенсивні смуги в області 190-300 cm^{-1} можна розглядати як результат накладання смуг, що зумовлені коливаннями атомів в нанофазних включеннях β - As_4S_4 при 187, 222 cm^{-1} та парареальгару p - As_4S_4 біля 200 та 230 cm^{-1} (див. табл. 1). Із зростанням відношення до $Ge/S=0,5$ в потрійних стеклах при $0 \leq x \leq 40$ в області 200-300 cm^{-1} проявляється слабоінтенсивна складна смуга з максимумом біля 250 cm^{-1} . Для збільшення достовірності її віднесення розглянемо як впливає інтенсивність цієї смуги при збільшенні відношення $Ge/S=0,66$ в склоподібному c - Ge_2S_3 (рис. 5).

Одночасно з ростом смуги при 250 cm^{-1} в Раман спектрі c - Ge_2S_3 зростає інтенсивність коливань біля 400 cm^{-1} . Цей одночасний ріст інтенсивностей обох смуг можна зв'язати з появою в структурі скла "дефектних" 5-и членних кільцевих кластерів, коливання Ge-Ge зв'язків яких, чітко проявляються при 255 і 400 cm^{-1} . В ранніх роботах такі коливання були віднесені до "етаноподібних" молекул, що з'являються в матриці структури стекел системи Ge-S при відношенні $Ge/S > 0,5$ [1]. В порівнянні з c - GeS_2 ($Ge/S=0,5$) з подальшим зростанням відношення Ge/S в c - Ge_2S_3 ($Ge/S=0,66$) відбувається деполімеризація шаруватих кластерів шляхом відщеплення від 6-тичленних кілець 4-членних $Ge_2S_{2+4/2}$, на що вказує зменшення інтенсивності коливань біля 370 і 430 cm^{-1} (рис. 5, крива 3).

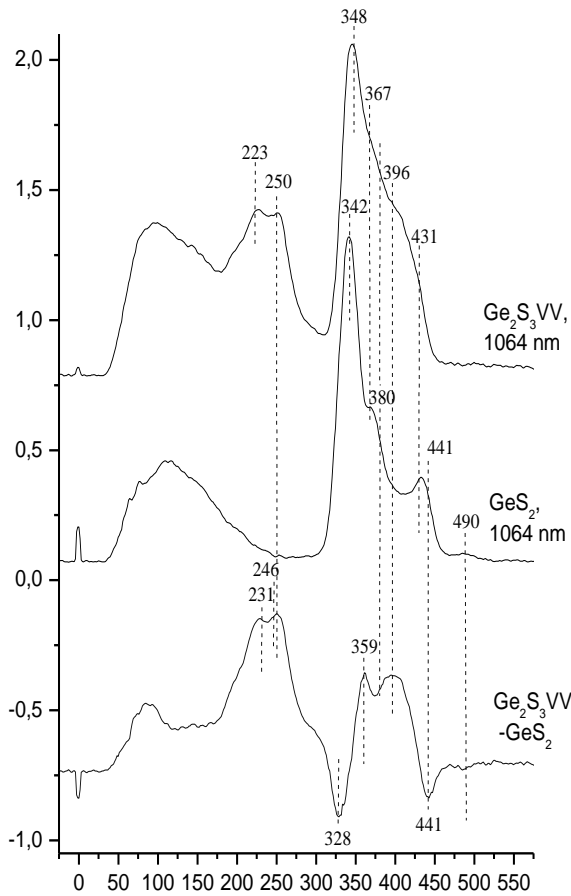


Рис. 5. Раман спектри Ge_2S_3 , $\text{GeS}_2(\text{T}_2\text{V}_2)$ та диференційний спектр $\{\text{IRGe}_2\text{S}_3\text{-IRGeS}_2(\text{T}_2\text{V}_2)\}$

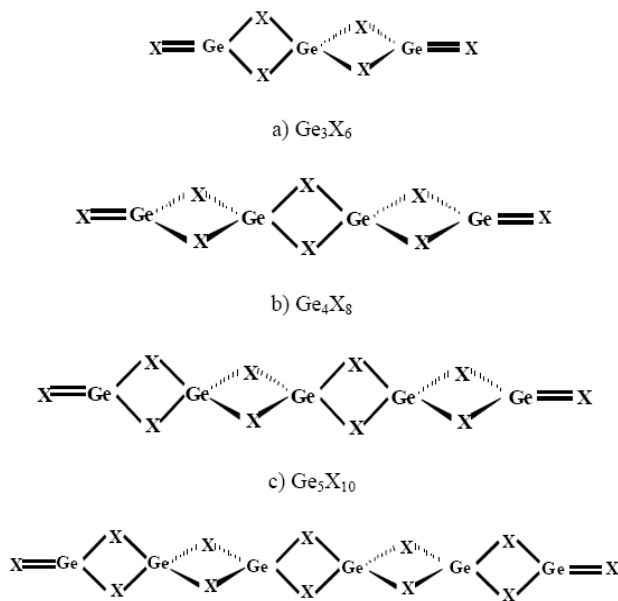


Рис. 6. Структура кластерів сульфиду германію ($\text{X}=\text{S}$) [10]

Можливість утворення ланцюгів із 4-членних кілець $\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$ деполімеризації ілюструє рис. 6. Кінцеві атоми сірки з подвійними зв'язками $\text{Ge}=\text{S}$ в розрахованому коливальному спектрі кластерів Ge_nS_m , приведених на рис. 6, мають частоти коливань, що лежать від 500 до 550 cm^{-1} [10].

Як видно з рис. 5, в експериментальному спектрі як c-GeS_2 так і $\text{c-Ge}_2\text{S}_3$ в цьому інтервалі дійсно присутні слабоінтенсивні коливання. Подібне частотне положення мають коливання кінцевих атомів $\text{As}=\text{S}$ в гронаподібних кластерах As_nS_m , що вже експериментально виявлено в Раман спектрі $\text{c-As}_2\text{S}_3$, загартованого від 500°C [11]. Про утворення одиночних S-S зв'язків в дефектних кільцевих кластерах $\text{Ge}_3\text{S}_{5+4/2}$ (S-S) свідчить слабо інтенсивна смуга при 492 cm^{-1} (рис. 4). Подібно до нанофазних включень реальгару та парареальгару в $\text{c-As}_2\text{S}_3$, ідентифікованих по даним аналізу Раман спектру (рис. 1), в різницевому спектрі стеклол Ge_2S_3 та $\text{GeS}_2\{\text{IRGe}_2\text{S}_3\text{-IRGeS}_2(\text{T}_2\text{V}_2)\}$ (рис. 5.) в тій же спектральній області як і в Раман спектрі $\text{c-As}_2\text{S}_3$ (рис. 1) чітко появляється складна смуга з максимумом при 231 cm^{-1} , характерна для коливань атомів в кластерах на основі пірамід $\text{SGe}_{3/3}$ з потрійно координованою сіркою по германію. Другий максимум коливань кластерів на основі $\text{SGe}_{3/3}$ в розрахованому і експериментальному різницевому спектрі $\{\text{IRGe}_2\text{S}_3\text{-IRGeS}_2(\text{T}_2\text{V}_2)\}$ проявляється при 246 cm^{-1} (рис. 5, крива 3). Тобто складна смуга в Раман спектрі $\text{c-Ge}_2\text{S}_3$ в області коливань від 200 до 280 cm^{-1} (рис. 5) може виникати внаслідок накладання частот коливань дефектних 5-и членних кільцевих кластерів з Ge-Ge зв'язками при 250 cm^{-1} і коливань кластерів з потрійною координацією Ge при 200, 230 і 246 cm^{-1} , характерних для кристалічного моносульфіду германію [1].

Порівнюючи їх інтенсивність в Раман спектрах c-GeS_2 та $\text{c-Ge}_2\text{S}_3$ (рис.5) можна сказати, що в матриці структури $\text{c-Ge}_2\text{S}_3$ формуються нанофазні включення $\text{Ge}_3\text{S}_{5+4/2}$ (Ge-Ge) і $\text{SGe}_{3-3/6/3}$, вміст яких перевершує їх вміст в c-GeS_2 . Аналогічно до виявлених раніше [12] нанофазних включень вільного Ge в плівках на основі $\text{c-Ge}_2\text{S}_3$, нами виявлений перегин біля 300 cm^{-1} в різницевому спектрі $\{\text{IRGe}_2\text{S}_3\text{-IRGeS}_2(\text{T}_2\text{V}_2)\}$ (рис. 5) розміщений в області частот, де проявляються коливання аморфного германію a-Ge [1]. Це дає підставу говорити про наявність також і в склі $\text{c-Ge}_2\text{S}_3$ нанофазних включень вільного германію. Таким чином порівняльний аналіз Раман спектрів c-GeS_2 і $\text{c-Ge}_2\text{S}_3$ вказує на те, що збільшення відношення Ge/S в останньому приводить до формування структури $\text{c-Ge}_2\text{S}_3$ шестичленними кільцями $\text{Ge}_3\text{S}_{3+6/2}$, чотирьохчленними кільцями $\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$, дефектними п'ятичленними кільцями $\text{Ge}_3\text{S}_{5+4/2}$ (S-S), $\text{Ge}_3\text{S}_{5+4/2}$ (Ge-Ge), $\text{SGe}_{3-3/6/3}$ та кластерами на основі с.о. $\text{Ge}_{4/4}$.

Розглянемо далі еволюцію Раман спектрів розрізу $(\text{Ge}_2\text{S}_3)_x (\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ (рис. 6). Положення основних смуг в Раман спектрі скла цього розрізу з $x=80$ подібне до положення смуг в $\text{c-Ge}_2\text{S}_3$ (рис. 5), структурна інтерпретація коливних смуг якого проведена вище. Для $x=60$ в Раман спектрі стеклол $(\text{Ge}_2\text{S}_3)_x (\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ чітко проявляються смуга при 270 cm^{-1} , яка є однією із найбільш інтенсивних смуг в Раман спектрі кристалічного As_4S_3 [8], сформованого замкнутими кластерами As_4S_3 , розрахунки коливань якого представлені в табл. 2. В області 180- 240 cm^{-1} в Раман спектрі цього скла з'являються смуги, характерні для реальгару та парареальгару (рис. 7). Смуга при 340 cm^{-1} скла з $x=60$ вказує на присутність в мА-триці структури кілець $\text{Ge}_3\text{S}_{3+6/2}$, а смуги з максимумом біля 250 і 400 cm^{-1} – на наявність кілець $\text{Ge}_3\text{S}_{5+4/2}$ (Ge-Ge).

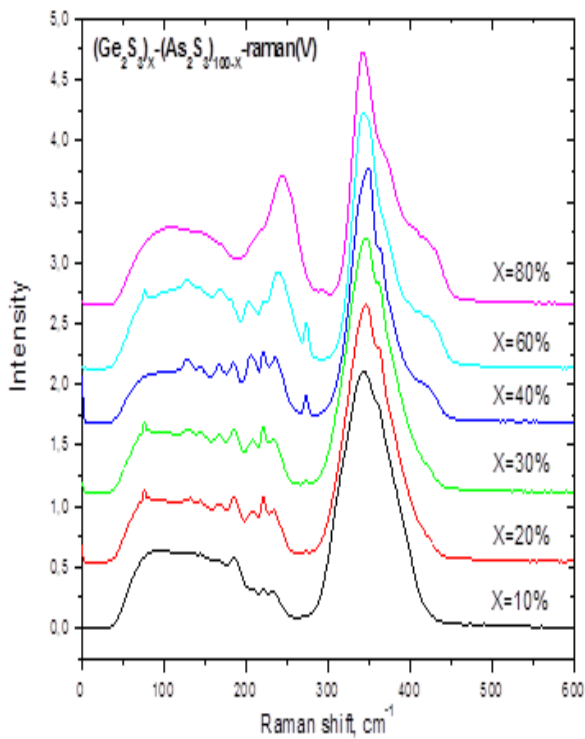


Рис. 7. Раман спектри стекел розрізу $(\text{Ge}_2\text{S}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ ($\lambda_{\text{об.2}}=785$ нм)

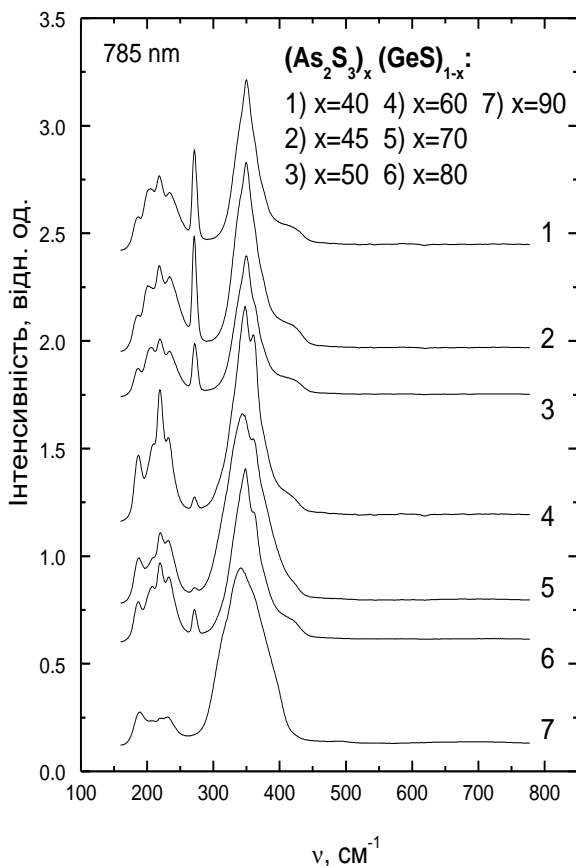


Рис. 8. Раман спектр стекел розрізу $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS})_{100-x}$ ($\lambda_{\text{об.2}}=785$ нм)

З ростом x від $x=60$ до $x=10$, інтенсивність смуги при 270 cm^{-1} зменшується, а інтенсивність коливань характерних для $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ та $\gamma\text{-As}_4\text{S}_4$ до $x=20$ залишається значною. Одночасно з ростом x відповідно зме-

ншенням відношення Ge/S в потрійних стеклах, зменшується інтенсивність коливань в області $400\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$, що свідчить про зменшення долі в матриці структури стекел шестичленних кілець $\text{Ge}_3\text{S}_{3+6/2}$ та п'ятичленних кілець $\text{Ge}_3\text{S}_{5+4/2}$ (Ge-Ge). При наближенні до $\text{s-As}_2\text{S}_3$ ($x=10$) Раман спектр потрійного скла подібний до Раман спектру бінарного $\text{s-As}_2\text{S}_3$ (рис. 1).

При збільшенні відношення $\text{Ge/S}=1$ для крайнього члену $(\text{GeS})(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS})_{100-x}$, Раман спектр скла при $x=90$ (рис. 8) подібний до Раман спектру скла розрізу $(\text{Ge}_2\text{S}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ при аналогічному вмісті As_2S_3 (рис. 7). Тобто для потрійних стекел обох розрізів, близьких до As_2S_3 структура є подібною. Із зростанням x домінуючою в області $180\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ є складна смуга з максимумом 218 cm^{-1} , на височастотному крилі якої помітною є добре розділена смуга при 232 cm^{-1} , а на низькочастотному крилі чітко видно дві смуги при 187 і 208 cm^{-1} . Найбільш інтенсивні із смуг при 218 та 232 cm^{-1} є характерними для коливань зв'язків As-As в молекулах реальгару та паралельгару відповідно (табл. 1). При $90 \leq x \leq 60$ інтенсивність максимуму при 218 cm^{-1} зростає, що супроводжується роздвоєнням найбільш інтенсивного максимуму при 340 cm^{-1} і виникненням чіткої смуги при 361 cm^{-1} . Ріст обох смуг чітко свідчить про зростання в матриці структури потрійних стекел нанофазних включень, характерних для $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$. При $50 \leq x \leq 40$ інтенсивність смуг, характерних для коливань атомів в $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ зменшується і в Раман спектрі в області $180\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ починає домінувати коливна мода при 270 cm^{-1} , характерна для коливань зв'язків As-As в As_4S_3 (табл. 2), інтенсивність якої неперервно зростає починаючи з $x=70$. Ріст інтенсивності при 270 cm^{-1} супроводжується зсувом коливної моди від 340 cm^{-1} ($x=60$) до 350 cm^{-1} , тобто в бік розміщення коливань валентних зв'язків As-S в As_4S_3 (табл. 2).

Таблиця 2. Частоти ν (cm^{-1}) та Раман-інтенсивності $I^{\text{Раман}}$ ($\text{\AA}^4/\text{а.о.м.}$) коливань кластеру As_4S_3 , розраховані методом DFT/Stuttgart RLC ECP (nd).

Кластер	ν, cm^{-1}	$I^{\text{Раман}}$
As_4S_3	180	4.2
	187	7.7
	198	6.8
	201	7.0
	228	8.4
	271	28.4
	327	4.6
	329	4.5
	357	21.1
	368	2.0
	369	2.3

Висновки. При відхиленні складу потрійних стекел від складу стекел псевдобінарного розрізу $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ і збільшенні відношення Ge/S від $0,5$ (GeS_2) до $0,66$ (Ge_2S_3) і до $1,0$ (GeS) в крайніх членах розрізів $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ge}_2\text{S}_3$, $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}$ відповідно, в матриці структури потрійних стекел $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ge}_2\text{S}_3$, $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}$ з ростом Ge/S в області проміжних складів наростає виділення нанофаз реальгару, паралельгару (As_4S_4) та диморфіту (As_4S_3). При зростанні відношення Ge/S в стеклах $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS})_{100-x}$ при $x=45$ домінує виділення нанокластерів диморфіту As_4S_3 .

REFERENCES (TRANCELATED END TRANCELITERATED)

1. Fekeshgazi I., May K., Mitsa V., Vakarak A. Physics and Applications of Non-Crystalline Semiconductors in Optoelectronics / edited by A. Andriesh, and M. Bertolotti, Kluwer Academic Publishers, NATO ASI Series 3, High Technology., – 1997 – Vol. 36. 243 p.
2. Mitsa V., Holomb R., Veres M., Koós M.. Raman szórás nano-szerkezetű kalkogénid üvegekben. Hungarian Academy of Sciences .Budapest: Intermix Kiadó, – 2009. – 104 p.
3. Mitsa V., Holomb R., Veres M., Marton A., Rosola I., Fekeshgazi I., Koós M.. Non-linear optical properties and structure of wide band gap non-crystalline semiconductors. // *Phys. Stat. Sol. C*. 2011. – Vol.8, №9. – P. 2696-2700.
4. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J. Comput. Chem.* – 1993. – Vol.14. – P. 1347-1363.
5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A.Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., et al. Gaussian 03, Revision B.05. – Pittsburgh PA.: Gaussian, Inc. – 2003.
6. Kampf A.R., Downs R.T., Housley R.M, Jenkins R., Hyrsl J. / Anorpiment, As_2S_3 , the triclinic dimorph of orpiment // *Mineralogical Magazine*. – 2011. – Vol. 75(6) – P. 2857-2867.
7. Mitsa V., Golomb R., Lovas G., Veresh M., Borkach E., Kovacs T., Rigo I./ 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) // *Science and Education a New Dimension: Natural and Technical Sciences*, I(2), Issue: 15, – 2013. P. 62-66.
8. Holomb R., Mitsa V., Johansson P., Mateleshko N., Matic A., Veresh M. Energy-dependence of light-induced changes in g-As₄₅S₅₅ during recording the micro-Raman spectra // *Chalcogenide Letters* – 2005. – Vol. 2, №7. – pp. 63-69.
9. Holomb R., Mateleshko N., Mitsa V., Johansson P., Matic A., Veres M. New evidence of light-induced structural changes detected in As-S glasses by photon energy dependent Raman spectroscopy // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2006. – Vol. 352. – P. 1607-1611.
10. Fejes I. Billes F. /Investigation of the structural units of germanium sulfide and selenide by quantum chemical methods// *J. Quantum Chemistry*.- 2001. –Vol. 85. –Pp. 85-91 .
11. Shpotyuk O., Kozyukhin S., Shpotyuk Ya., Demchenko P., Mitsa V., Veres M. / Coordination disordering in near-stoichiometric arsenic sulfide glass// *Journal of Non-Crystalline Solids* .- 2014.- Vol. 402. – P. 236–243.
12. Gamulin O., Ivanda M., Mitsa V. ,Spectroscopy studies of structural phase transitions of chalcogenide glass thin films Ge₂S₃-As₂S₃ at coordination number 2.67// *Solid State Communication*. - 2005. - Vol.135 (11-12). -P.753-758.
13. Gamulina O., Ivanda M.,Mitsa V.,Balarina M.Kosović M. /Monitoring structural phase transition of (Ge₂S₃)_x(As₂S₃)_{1-x} chalcogenide glass with Raman spectroscopy// *Journal of Molecular Structure*. -2011.-Vol. 993, Issues 1–3.-Pp. 264–268.

Мартон А., Голуб Р., Мица В., Вереш М., Боркач Е., Ріго І.

Раман спектры и сравнительный анализ структуры стекол розрезов $As_2S_3-GeS_2$, $As_2S_3-Ge_2S_3$, As_2S_3-GeS

Аннотация. Приведены исследования Раман спектров стекол розрезов $As_2S_3-GeS_2$, $As_2S_3-Ge_2S_3$, As_2S_3-GeS и с использованием первопринципных расчетов проведена их структурная интерпретация

Ключевые слова: Раман спектры; халькогенидные стекла; розрезы $As_2S_3-GeS_2$, $As_2S_3-Ge_2S_3$, As_2S_3-GeS ; структура стекол

Marton A., Golomb R., Mitsa V., Veresh M., Borkach E., Rigo J.

Raman spectra and comparative analysis of the glass structure of the systems $As_2S_3-GeS_2$, $As_2S_3-Ge_2S_3$, As_2S_3-GeS

Annotation . There was investigated Raman spectra of glasses along line $As_2S_3-GeS_2$, $As_2S_3-Ge_2S_3$, As_2S_3-GeS and done their structural interpretation.

Keywords: Raman spectra; chalcogenide glasses; line $As_2S_3-GeS_2$, $As_2S_3-Ge_2S_3$, As_2S_3-GeS ; glassy structure