

А.Г. Кевшин

## Особливості структури халькогенідних стекел на базі $\text{GeX}_2$ ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) (Огляд)

Східноєвропейський національний технічний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13,  
Луцьк, 43025, Україна e-mail: [Kevshin\\_A@ukr.net](mailto:Kevshin_A@ukr.net)

В статті проведений аналіз різних літературних джерел, в яких описані основні методи вивчення та подані результати експериментальних досліджень структури деяких халькогенідних стекел одержаних на базі  $\text{GeX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ). Встановлено, що в структурі стекел синтезованих на базі дисульфиду та диселеніду германію приймають участь як ланцюжки і кільця, утворені халькогеном, так і тетраедричні структурні одиниці  $\text{GeX}_{4/2}$ .

**Ключові слова:** склоподібний сплав, функція радіального розподілу, середні міжатомні відстані, координаційна сфера.

*Стаття постуила до редакції 07.08.2014; прийнята до друку 15.09.2014.*

### Зміст

#### Вступ

1. Основні методи вивчення структури халькогенідних склоподібних напівпровідників
2. Аналіз структури деяких халькогенідних стекел
3. Енергетичні зони в аморфних і склоподібних напівпровідниках

#### Висновки

#### Література

### Вступ

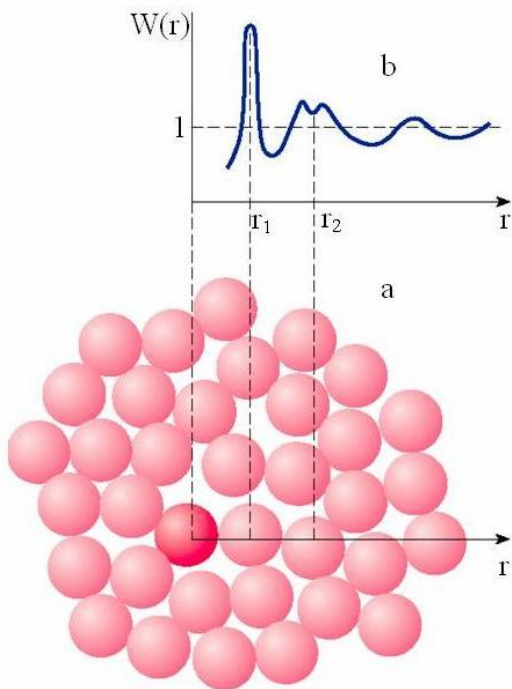
Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) за своєю будовою представляють собою неупорядковані системи, в яких відсутній дальній порядок і тривимірна періодичність. Однак в них існує ближній порядок, під яким розуміють координаційне число, тип атомів, що оточують даний атом, довжини зв'язків (міжатомні відстані) і валентні кути. Ближній порядок у більшості ХСН повторює з невеликим відхиленням довжин і кутів зв'язків ближній порядок відповідних кристалічних аналогів. Він визначається силами взаємодії між сусідніми атомами, які мають в ХСН переважно ковалентний характер з невеликою іонною складовою в деяких бінарних і багатоконпонентних системах. Характер ближнього порядку і його параметри суттєво визначають основні фізико-хімічні властивості ХСН.

Халькогенідні стекла на основі германію відзначаються широкою областю прозорості, низькими оптичними втратами в середньому ІЧ-діапазоні, стійкістю до атмосферної вологи, високою

не лінійністю оптичних властивостей. Можливість змінювати макросклад стекел в достатньо широких межах і таким чином управляти їх властивостями, сприяє створенню із них різноманітних функціональних матеріалів для оптоволоконних і оптоелектронних установок. Завдяки цьому дані матеріали привертають великий інтерес дослідників, і тому вивчення структури займає важливе місце у фізико-хімічному аналізі ХСН. У даній роботі проведений аналіз різних літературних джерел, в яких описані основні методи вивчення та подані результати експериментальних досліджень структури деяких халькогенідних стекел одержаних на базі  $\text{GeX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ).

### I. Основні методи вивчення структури халькогенідних склоподібних напівпровідників

Структура та компонентний склад склоподібних сплавів є головними факторами, які визначають весь комплекс властивостей стекел. Знання структури



**Рис. 1.** Двовірна модель структури скла (а) і схематичне зображення функції радіального розподілу (b) [3].

скла, закономірностей утворення структурних одиниць дозволяє прогнозувати властивості стекел і межі склоутворення.

Некристалічні твердотільні халькогенідні напівпровідники (аморфні та склоподібні) по своїй будові представляють неупорядковані системи, у яких відсутній далекий порядок і тривимірна періодичність. Параметри, які характеризують структуру аморфних твердих тіл, як правило, визначають на підставі результатів Фур'є перетворень даних рентгенівської, електронної і нейтронної дифракції. Ці методи дають змогу отримати функцію радіального розподілу атомної густини  $W(r)$ , яка визначає середню густину атомів залежно від відстані до будь-якого атома, взятого за початок відліку і вказує на ймовірність положення атома того чи іншого сорту, що знаходяться на відстані  $r$  від даного [1]. Ця функція, сферично-симетрична і залежить тільки від відстані. Інтегруючи  $W(r)$  в деякому сферичному шарі від  $r$  до  $r+\Delta r$  можна знаходити число атомів в такому шарі. Як правило,  $W(r)$  має два-три максимуми, які відповідають найближчим сусідам (рис. 1). Саме тому дифракційні методи – рентгенографія, електроннографія, нейтронографія – дають можливість знаходити  $W(r)$  безпосередньо з досліду і тим самим кількісно характеризувати аморфне тіло. Формули для розрахунку амплітуди рентгенівського випромінювання справедливі для об'єктів з будь-якою, в тому числі і з некристалічною структурою [2].

Загальноприйнятими методами дослідження атомного „впорядкування” в системах на сьогодні є:

- розрахунок функцій радіального розподілу атомної густини за даними дифракції рентгенівських променів, електронів та нейтронів, яке дає пряму інформацію про структуру, довжину зв'язків, координаційні числа тощо;

- аналіз тонкої структури краю рентгенівського поглинання (EXAFS) та метод рентгенівського поглинання, які дають інформацію про локальне оточення збудженого атома;

- аналіз коливних спектрів ІЧ-поглинання, ІЧ-відбивання, комбінаційного розсіювання, які дають інформацію про типи зв'язків та симетрію локального оточення атомів.

Проводячи Фур'є-аналіз експериментальної кривої інтенсивності одним з методів дифракції – рентгенографічним, електроннографічним, нейтронографічним, можна знайти функцію  $W(r)$  без яких-небудь попередніх припущень про будову речовини. Основне питання, на яке варто звернути увагу – це одержання експериментальної кривої інтенсивності по можливості з малими похибками. Якщо це вдається, всі інші похибки, що можуть появиться при врахуванні фону некогерентного розсіювання, нормуванні експериментальної кривої інтенсивності, знаходженні площі під максимумами  $W(r)$  та інші, як правило, виявляються незначними.

Рентгенівський, електроннографічний, нейтронографічний методи дослідження взаємно доповнюють один одного. Основна відмінність цих методів полягає в тому, що рентгенівські промені розсіюються електронною оболонкою атома; електрони ж розсіюються сумарним потенціалом атома, тобто в розсіюванні бере участь електронна оболонка атома та ядро; нейтрони розсіюються ядрами атомів [1]. Найбільш розвинений для вивчення структури склоподібних напівпровідників є метод дифракції рентгенівських променів. Основний недолік цього методу пов'язаний з великою тривалістю експозиції, що іноді досягає декількох днів. Такі труднощі відповідають в електроннографії, де експозиції вимірюються секундами, і, крім того, кількість досліджуваного матеріалу може бути досить малою. Нейтронографія, у порівнянні з рентгенівським й електроннографічними методами, має перевагу в тому, що фактори, які залежать від розсіювання нейтронів в різних напрямках є ізотропні. Недоліком методів електроннографії і нейтронографії є труднощі врахування фону [4].

## II. Аналіз структури деяких халькогенідних стекел

Структуру стекел систем Ge-S і Ge-Se досліджували за допомогою різних методів: дифракції рентгенівських променів та нейтронів, інфрачервоної та раманівської спектроскопії [5-14], в результаті чого було зроблено висновок про утворення загальноприйнятої моделі будови цих стекел, яка ґрунтується на поєднанні тетраєдрів та ланцюгових або циклічних фрагментів халькогена. В

даних системах існують сполуки  $\text{GeS}(\text{S}_2)$  і  $\text{GeSe}(\text{Se}_2)$  монохалькогеніди або дихалькогеніди, які мають орторомбічну структуру, або ґратку типу  $\text{CdJ}_2$ , відповідно [15].

В системі Ge-S відомі дві кристалічні фази – високо- ( $\beta$ ) та низькотемпературна ( $\alpha$ ) і кристалічний ( $\kappa$ )  $\kappa$ - $\text{GeS}$ . Особливістю структури високотемпературної фази  $\beta$ - $\text{GeS}_2$  є наявність ланцюжків, що сформовані тетраедрами  $\text{GeS}_{4/2}$ , які зв'язані по кутах. Ці ланцюжки з'єднуються тетраедрами, які зв'язані по ребру, і в такий спосіб формується шарувато-ланцюжкова структура  $\beta$ - $\text{GeS}_2$ . Остання і є кристалічним аналогом склоподібного ( $\kappa$ )  $\kappa$ - $\text{GeS}_2$ .

В роботі [5] наводяться результати досліджень структури ближнього порядку  $\text{GeS}_2$  з використанням інфрачервоної та раманівської спектроскопії. Порівнюючи ІЧ та раманівські спектри склоподібного з  $\alpha$  та  $\beta$  кристалічними модифікаціями  $\text{GeS}_2$ , було виявлено, що вони дуже схожі між собою, з чого було зроблено висновок, що ці матеріали складаються з аналогічних структурних одиниць. Вивчення функції радіального розподілу атомної густини склоподібних сплавів  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  за допомогою рентгенівської дифракції показало, що середні міжатомні відстані в межах першої та другої координаційних сфер в склі  $\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$ , відповідно, рівні 2,2 та 3,55 Å [8] і є близькими до середніх відстаней в кристалічному  $\text{GeS}_2$  [14]. На цій підставі було зроблено висновок про подібність характеру міжатомних зв'язків в цих матеріалах.

Використовуючи дифракцію нейтронів, автори роботи [9] визначали функцію радіального розподілу  $G(r)$  густини атомів для халькогенідного скла  $\text{GeS}_2$ . Було встановлено, що перший пік при  $r_1=2,21$  Å зумовлений переважно внеском зв'язків Ge-S, а координаційне число виявилось рівним  $n_{\text{Ge}}^{\text{S}}=4,1$ .

Другий пік функції зумовлений внеском від зв'язків S-S, а відношення положення другого піка до першого виявилось рівним  $\frac{r_2}{r_1}=1,579$ , що близьке до

значення 1,633 для правильних тетраедрів. На основі узгодженості результатів рентгенографічних та нейтронографічних досліджень можна зробити висновок, що основними структурними одиницями скла  $\text{GeS}_2$  є тетраедри  $\text{GeS}_{4/2}$  (рис. 2).

В роботі [10] автори за допомогою нейтронної дифракції з основних піків функції розподілу пар для скла  $\text{GeSe}_2$  визначили середні відстані між атомами Ge-Se, Ge-Ge, Se-Se, які виявилися рівними 2,36 Å, 3,57 Å та 3,89 Å відповідно. З цих результатів слідує, що відношення відстаней Ge-Se:Se-Se рівне 0,607 і є близьким до значення  $\sqrt{3/8}=0,612$ , яке характерне для досконалої тетраедричної координації. Тому автори зробили висновок, що основними структурними одиницями скла  $\text{GeSe}_2$  є тетраедри  $\text{GeSe}_{4/2}$ . Аналогічні дослідження, проведені для стекол  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  показали, що основними структурними одиницями даних зразків є тетраедри  $\text{GeSe}_{4/2}$  [11]. Стекла з великим вмістом Se містять

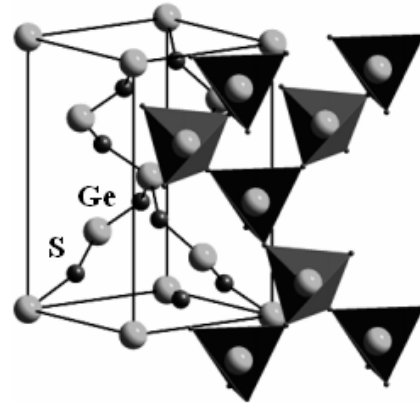


Рис. 2. Тетраедри  $\text{GeS}_{4/2}$  з'єднані кутами в тривимірну сітку [16].

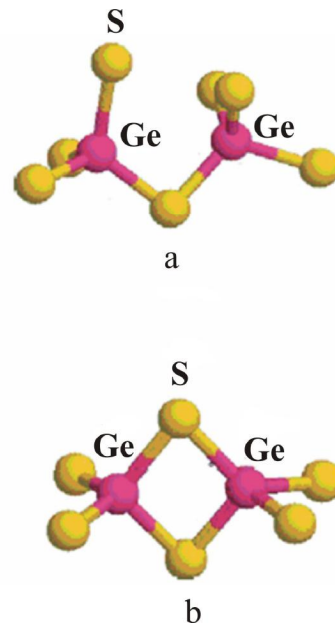


Рис. 3. Тетраедри  $\text{GeS}_{4/2}$  зв'язані по кутах (а) і сторонах (б) [17].

ланцюжки Se.

При  $x = 0,4$  основними структурними одиницями є молекулярні утворення  $\text{Ge}_2(\text{Se}_{1/2})_6$ . Зразки з  $x = 0,2, 0,33$  і  $0,4$  мають певну кількість тетраедрів, які зв'язані по ребрах, причому число таких в стеклах зростає при збільшенні вмісту Ge. На рис. 3. схематично показані тетраедри, які зв'язані по ребрах та кутах. В роботі [12], автори, використовуючи дані нейтронної дифракції, відзначають, що в склоподібному  $\text{GeSe}_2$  структурною одиницею ближнього порядку є тетраедр  $\text{GeSe}_{4/2}$ , так само як і в кристалічному  $\text{GeSe}_2$ . Вимірювання показали, що при 10 К кількість тетраедрів, зв'язаних по сторонах майже така сама, як і в кристалічній сполуці.

В роботі [13] за допомогою рентгенодифракційних вимірювань та розрахунків функцій радіального розподілу досліджувалися стекла  $\text{GeS}_2$  та  $\text{GeSe}_2$ . Автори вказують на схожість структури цих матеріалів, а саме, їх структурними одиницями є тетраедри  $\text{GeS}(\text{Se})_{4/2}$ , які з'єднані між собою спільними ребрами з довжиною зв'язку Ge-Se

рівною 2,36 Å. Це узгоджується з результатами роботи Фельтца [14], в якій стверджується, що частка сполучених ребрами тетраедричних груп в склоподібних  $\text{GeS}_2$  і  $\text{GeSe}_2$  складає 50 %. Це веде до виникнення шаруватої структури і збільшення тенденції до кристалізації сполук з розплавів в порівнянні з тим, що має місце для оксидних речовин  $\text{GeO}_2$  та  $\text{SiO}_2$ . З положення та площі першого піку парної функції розподілу, одержаної з рентгеноструктурних досліджень, в роботі [18] було визначено відстань між сусідніми атомами, яка виявилась рівною 2,37(2) Å, що є близькою до суми ковалентних радіусів Se (1,83 Å) і Ge (0,53 Å). Координаційне число, в свою чергу, мало значення 3,98(3), що узгоджується з присутністю  $\text{GeSe}_{4/2}$  тетраедричних одиниць. Автори роботи [19] за допомогою рентгеноструктурних досліджень встановили довжини зв'язків Ge–Se, Ge–Ge, Se–Se, величини яких виявилися рівними 2,36 Å, 3,65 Å та 3,82 Å відповідно.

З вище сказаного бачимо, що для склоподібних  $\text{GeS}_2$  та  $\text{GeSe}_2$  результати нейтронографічних та рентгенографічних досліджень добре узгоджуються.

В роботі [7], дослідивши раманівські спектри стекел  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $x=0-0,33$ ) в температурній області від 100 до 300 К, автори показали, що основними структурними одиницями даних матеріалів є ланцюжки  $\text{Se}_n$  і тетраедри  $\text{GeSe}_{4/2}$ .

Особливу зацікавленість викликають дослідження структури і властивостей стекел, одержаних на базі  $\text{GeS}_2$  і  $\text{GeSe}_2$ , при введенні різних модифікуючих домішок. Багато праць в науковій літературі присвячено дослідженню структури халькогенідних стекел системи Ag–Ge–S. Для цього автори використовували різні експериментальні методи: рентгенографію, нейтронографію, EXAFS, аномальне рентгенівське розсіяння (DAS), модульоване диференційне калориметричне сканування (MDSC), раманівську спектроскопію. Не дивлячись на велику базу даних, структура стекел даної системи ще повністю не визначена. Так, за допомогою дифракції нейтронів автори роботи [20] встановили, що довжина зв'язків Ge–S становить 2,2 Å, а число атомів S навколо атома Ge складає 3,69, яке менше ніж значення для характеристичної тетраедричної координації. Довжина зв'язків Ag–S виявилась рівною 2,58 Å, хоча в роботі [21] за допомогою EXAFS вимірювань було показано, що дана довжина становить 2,50 Å. В роботі [22] на основі використання методики нейтронографічних вимірювань було встановлено, що для системи  $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$  при  $x=0,3$  довжина зв'язків Ge–S рівна 2,23 Å, а Ag–S – 2,66 Å, проте ці відстані дещо змінюються при збільшенні вмісту модифікатора  $\text{Ag}_2\text{S}$ , а саме: Ge–S збільшується до 2,24 Å, а Ag–S – зменшується до 2,62 Å при  $x=0,5$ .

Автори роботи [23], використовуючи нейтронну дифракцію, досліджували стекла системи  $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$  з різним вмістом срібла ( $x=15$  і 25 ат.%) та при двох різних температурах – 10 і 300 К. Було показано, що в системі  $\text{Ag}_{15}(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{85}$  відстані Ge–Se рівні 2,374 і 2,381 Å при температурах

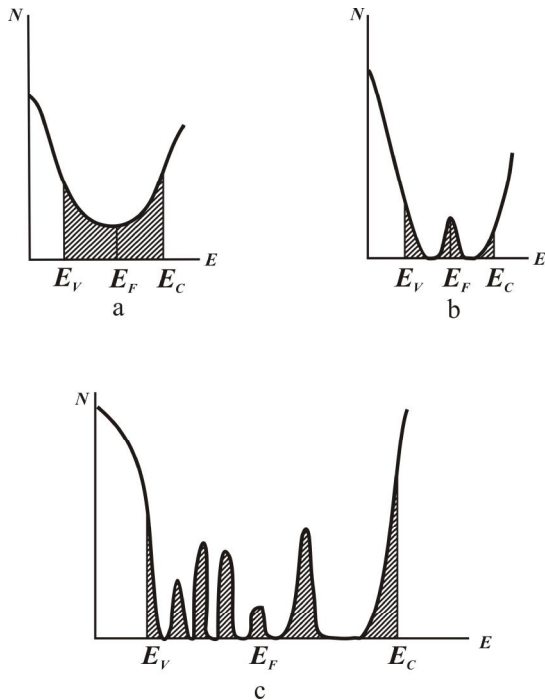
10 і 300 К відповідно. Для системи з дещо іншим вмістом компонент  $\text{Ag}_{25}(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{75}$  ці значення виявилися рівними 2,375 і 2,384 Å, тобто майже не відрізняються від таких для попередньої системи. Більша різниця спостерігалась для зв'язків Ag–Se. Так для  $x=15$  ат.% ці відстані виявились рівними 2,735 та 2,741 Å, тоді як при  $x=25$  ат.% вони становили 2,713 та 2,724 Å для 10 і 300 К відповідно. На основі аналізу експериментальних результатів, автори прийшли до висновку, що характерним для структури цих стекел є наявність тетраедрів  $\text{GeSe}_{4/2}$ , при цьому атоми срібла зв'язані з атомами селену тетраедричною координацією.

Варто відзначити, що структуру тернарних стекел системи Ag–Ge–Se досліджували і в інших роботах, зокрема, з використанням рентгенографічних методів [24, 25], нейтронної дифракції [26], EXAFS вимірювання [27], раманівської спектроскопії [28–30].

В роботі [31] автори досліджували ефект заміни S на Se в склоподібних сплавах системи  $\text{Ge}_{0,18}\text{Ga}_{0,05}\text{Sb}_{0,07}\text{S}_{0,70-x}\text{Se}_x$ . Використовуючи раманівську спектроскопію, вони показали, що в області  $x < 0,10$  (при малих значеннях x) матриця скла, в основному, сформована на основі тетраедрів  $\text{GeS}_{4/2}$ , що зв'язані по кутах. При поступовому збільшенні x, кількість даних структурних одиниць зменшується, а утворюються нові:  $\text{Ge}_2\text{S}_4\text{S}_{2/2}$  та  $\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3$ , що зв'язані по сторонах та невелика кількість змішаних одиниць типу  $\text{GeS}_2\text{Se}$ . В області  $0,10 < x < 0,20$ , в сітці скла крім структурних одиниць  $\text{Ge}_2\text{S}_4\text{S}_{2/2}$  та  $\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3$ , наявні також змішані одиниці типу  $\text{GeS}_2\text{Se}_2$  та  $\text{GeSSe}_3$ , котрі можуть бути зв'язані через дві атомні –Se–Se зв'язуючі групи. Для  $x > 0,20$  поряд з невеликою кількістю змішаних одиниць  $\text{GeSe}_{4-x}\text{S}_x$  спостерігається утворення тетраедрів  $\text{GeSe}_{4/2}$ , що зв'язані по кутах та виникнення структурних одиниць  $\text{Ge}_2\text{Se}_4\text{Se}_{2/2}$ , зв'язаних по сторонах.

### III. Енергетичні зони в аморфних напівпровідниках

З точки зору фундаментальної науки проблема структури аморфних тіл та стекел є однією з найбільш важливих у фізиці твердого тіла. Основою для розв'язання даної проблеми може стати той факт, що неупорядкованість в цих матеріалах не абсолютна – наявна кристалам періодичність в розміщенні атомів зберігається у межах декількох координаційних сфер, а далі порушується. Відстань, на якій ще зберігається впорядкованість, можна охарактеризувати радіусом кореляції структури  $R_c$ . За різними оцінками в аморфних та склоподібних напівпровідниках величина  $R_c$  складає декілька нанометрів. Характер порушення впорядкованого розміщення атомів різний для аморфних тіл та стекел. В стеклах порушення порядку відбувається порівняно плавно (функція кореляції структури  $F(R)$  експоненціальна), в той час як аморфні матеріали



**Рис. 4.** Залежність щільності електронних станів  $N(E)$  від енергії в енергетичній щілині в ХСН згідно моделей: а) Коена, Фріцше, Овшинського; б) Мотта-Девіса; с) Девіса [34], [35], [36].

складаються з достатньо досконалих маленьких кристалітів ( $F(R)$  гаусова) [32].

Той факт, що в аморфних напівпровідниках зберігається ближній порядок, дозволило Губанову А.І. [33] теоретично обґрунтувати застосування зонної моделі, розробленої для кристалів, до аморфних напівпровідників. З його розрахунків випливає, що енергетичний спектр електронів зберігає зонний характер, але в ньому з'являються наступні особливості:

- розширюються дозволені зони, звужуються заборонені;
- в аморфних напівпровідниках відбувається розмиття країв зон та появляються просторово-локалізовані стани.

Подальший розвиток ця теорія одержала в моделі Коена, Фріцше і Овшинського [34] (рис. 4, а). В цій моделі вважається, що хвости щільності локалізованих станів мають досить велику протяжність і перекриваються всередині енергетичної щілини. У свій час дана модель зіграла значну роль для халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН), однак у теперішній час вважається, що протяжність хвостів щільності локалізованих станів не така велика і вони займають тільки частину енергетичної щілини поблизу країв зон  $E_C$  та  $E_V$ . Всередині енергетичної щілини можлива поява піків щільності локалізованих станів, зумовлених точковими дефектами, наприклад, обірваними зв'язками.

Грунтуючись на експериментах, які передбачали закріплення рівня Фермі ( $E_F$ ) на дефектах в ХСН в середині енергетичної щілини, Мотт і Девіс у своїй моделі вважали, що в середині щілини є вузький пік

щільності локалізованих станів [35] (рис. 4, б). Хвости локалізованих станів біля середини енергетичної щілини є досить вузькими (декілька десятків еВ). Модель Девіса-Мотта пояснює високу прозорість, характерну багатьом склоподібним напівпровідникам при енергіях фотонів, що лежать нижче краю смуги фундаментального поглинання. Ця модель ґрунтувалась на доказах існування досить високої щільності станів поблизу рівня Фермі, які були одержані з цілого ряду експериментів по провідності на змінному струмі при низьких температурах, на існуванні люмінесценції, енергія квантів світла в якій приблизно рівна напівширині енергетичної щілини, визначеної оптичними методами.

Для опису природи структури аморфних напівпровідників Девіс запропонував свою модель [36], згідно якої хвости локалізованих станів повинні бути досить вузькими, поширюватись в енергетичній щілині на декілька десятків електрон-вольт (рис. 4, с). Крім того він вважав, що поблизу середини енергетичної щілини є зона компенсованих рівнів, яка зумовлена випадковими дефектами у сітці атомів матриці скла, тобто обірваними зв'язками біля вакансій і т.д.

Однак ні модель Коена, Фріцше, Овшинського, ні модель Мотта-Девіса не змогли пояснити різниці у величині енергетичної щілини, одержаної з електричних та оптичних експериментів. Тому Фріцше [37] запропонував свою модель крупно масштабних флуктуацій, яка раніше була запропонована Ефросом А.Л. та Шкловським Б.І. для опису сильно легованих некристалічних напівпровідників [38]. Потім Шкловський Б.І. [39], використав її для пояснення різниці ширини енергетичних щілин, визначених електричними та оптичними методами.

Згідно даної моделі, існують крупномасштабні флуктуації електричного потенціалу просторового заряду по величині порівнянні з шириною енергетичної щілини. Дно зони провідності і вершина валентної зони повторяють хід цього потенціалу. Існує деяка критична енергія – рівень протікання, при якій є хоча б одна неперервна „доріжка”, яка забезпечує протікання носіїв заряду через зразок. „Хвости” щільності станів, відщеплені від зони провідності, заряджаються негативно, захоплюючи електрони. „Хвости” щільності станів, відщеплені від валентної зони – позитивно, віддаючи електрони (захоплюючи дірки).

Локальні стани обох типів розміщені хаотично як по об'ємі, так і по енергії. В результаті цього в різних місцях зразка появляються різні по знаку заряди, зв'язані з локалізованими станами в „хвостах” щільності станів і відбувається випадкова зміна електричного потенціалу.

У викладених вище моделях не приймалась до уваги електрон-фононна взаємодія. Важливість цієї взаємодії в ХСН вперше була відмічена у 1975 році Андерсеном [40], оскільки до цього часу накопичилась велика кількість експериментальних фактів, наприклад, відсутність сигналу ЕПР в темноті

та поява при освітленні (фотоЕПР), стрибкова провідність, експерименти по фотолумінесценції. Андерсен висунув гіпотезу про існування в ХСН дефектів, що мають від'ємну кореляційну енергію. Згідно цієї моделі енергетична щільність практично вільна від одноелектронних станів, але залишається псевдощільність, що заповнена континуумом двухелектронних станів. Це важливе уявлення засноване на моделі сильного зв'язку електронів з фононами, що призводить до компенсації кулонівського відштовхування електронів біля одного дефектного утворення. Таким чином, ідея Андерсена про існування від'ємної кореляційної енергії виявилась основою для побудови наступних моделей дефектних станів в неупорядкованих напівпровідниках і, зокрема в ХСН, хоча сам Андерсен не конкретизував мікроскопічної природи дефектів, відповідальних за дану модель.

## Висновки

1. Обґрунтована актуальність дослідження структури халькогенідних стекел на основі германію.
2. Встановлені переваги та недоліки рентгенівського, електроннографічного та нейтроннографічного методів дослідження структури некристалічних напівпровідників.
3. Встановлено, що основними структурними одиницями стекел  $\text{GeX}_2$  ( $X=\text{S}, \text{Se}$ ) є тетраедри  $\text{GeS}(\text{Se})_{4/2}$  з довжинами зв'язків 2,21 Å для Ge-S та 2,36 Å для Ge-Se.

4. При введенні в різних кількостях Ag до даних стекел довжини зв'язків в межах першої координаційної сфери дещо збільшуються. Зокрема, для системи  $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$  при  $x = 0,3$  довжина зв'язків Ge-S рівна 2,23 Å, а при  $x = 0,5$  ця довжина рівна 2,24 Å. Для системи  $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$  при  $x = 15$  ат. % відстань Ge-Se збільшується до 2,374 Å, а при  $x = 25$  ат. % – до 2,375 Å.

5. Досліджуючи ефект заміни S на Se в склоподібних сплавах системи  $\text{Ge}_{0,18}\text{Ga}_{0,05}\text{Sb}_{0,07}\text{S}_{0,70-x}\text{Se}_x$ , встановлено, що при  $x < 0,10$  матриця скла, в основному, сформована на основі тетраедрів  $\text{GeS}_{4/2}$ , що зв'язані по кутах. Проте, при збільшенні  $x$ , кількість даних структурних одиниць зменшується, а утворюються нові:  $\text{Ge}_2\text{S}_4\text{S}_{2/2}$  та  $\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3$ , що зв'язані по сторонах та невелика кількість змішаних одиниць типу  $\text{GeS}_2\text{Se}$ . Для  $x > 0,20$  поряд з невеликою кількістю змішаних одиниць  $\text{GeSe}_{4-x}\text{S}_x$  спостерігається утворення тетраедрів  $\text{GeSe}_{4/2}$ , що зв'язані по кутах та виникнення структурних одиниць  $\text{Ge}_2\text{Se}_4\text{Se}_{2/2}$ , зв'язаних по сторонах.

6. Розглянуті особливості будови енергетичних зон в аморфних і склоподібних напівпровідниках згідно моделей Губанова А.І., Коена, Фрітцше і Овшинського, Девіса-Мотта, Андерсена. Кожна з цих моделей має свої переваги та недоліки і може пояснити ті чи інші експериментальні результати лише в межах певних припущень.

*Кевшин А.Г. – доцент.*

- [1] A.F. Skryshevskij, *Strukturnyj analiz zhidkostej i amorfnyh tel : ucheb. posobie dlja studentov vuzov* (Vysshaja shkola, Moskva, 1980).
- [2] V.A. Liopo, V.V. Vojna, *Rentgenovskaja difraktometrija : ucheb. posobie* (GrGu, Grodno, 2003).
- [3] V.A. Honik, *Sorosovskij Obrazovatel'nyj Zhurnal* 3, 95 (2001).
- [4] V.A. Voroncov, N.D. Vasil'eva, *Opredelenie parametrov blizhnego porjadka v raspolozhenii atomov amorfnyh veshhestv po dannym jelektronograficheskikh issledovanij : metod. posobie* (MJeI, Moskva, 2002).
- [5] Y. Kawamoto, C. Kawashima, *Materials Research Bulletin* 17(12), 1511 (1982).
- [6] M. Yamaguchi, T. Shibata and K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* 232-234, 715 (1998).
- [7] Y. Wang, K. Murase, *Floppy modes and relaxation in  $\text{GexSe}_{1-x}$  glasses* 326-327, 379 (2003).
- [8] S.C. Rowland, S. Narasimhan, A. Bienenstock, *J. Appl. Phys.* 43(6), 2741 (1972).
- [9] I.A. Petri and P. S. Salmon, *J. Non-Cryst. Solids.* 293-295, 169 (2001).
- [10] I. Petri and P. S. Salmon, *Phys. Rev. Lett.* 84(11), 2413 (2000).
- [11] N. Ramesh Rao, P. S. R. Krishna, S. Basu [et al.], *J. Non-Cryst. Solids.* 240(1-3), 221 (1998).
- [12] Sherman Susman, Kenneth J. Volin, Daniel G. Montague and David L. Price, *J. Non-Cryst. Solids.* 125(1-2), 168 (1990).
- [13] M. Pohle, A. Feltz, H. Steil, G. Herms, *J. Non-Cryst. Solids.* 69(2-3), 283 (1985).
- [14] A. Fel'c, *Amorfnye i stekloobraznye neorganicheskie tverdye tela* (Mir, Moskva, 1986).
- [15] V.S. Minaev, *Stekloobraznye poluprovodnikovye splavy* (Metallurgija, Moskva, 1991).
- [16] S.A. Marinova, Ju.M. Basalaev, *Aktual'nye problemy fiziki tverdogo tela* (Kovcheg, Minsk, 2013).
- [17] S. Blaineau, P. Jund, D. Drabold, *Phys. Rev. B.* 67, 094204 (2003).
- [18] V. Petkov, D. Qadir, S.D. Shastri, *Solid State Commun.* 129(4), 239 (2004).
- [19] S. Hosokawa, Y. Wang, J.-F. Bézar [et al.], *J. Non-Cryst. Solids.* 326-327, 394 (2003).
- [20] J.H. Lee, A. P. Owens, A. Pradel [et al.], *J. Non-Cryst. Solids.* 192-193, 57 (1995).
- [21] A. Ibanez, P. Armand, E. Philippot, H. Dexpert, *Solid State Ionics.* 59(1-2), 157 (1993).
- [22] J.H. Lee, A.P. Owens, A. Pradel [et al.], *Phys. Rev. B.* 54(6), 3895 (1996).
- [23] G.J. Cuello, A.A. Piarristeguy, A. Fernández-Martínez [et al.], *J. Non-Cryst. Solids.* 353(8-10), 729 (2007).

- [24] A. Fischer-Colbrie, A. Bienenstock, P. H. Fuoss, M. A. Marcus, Phys. Rev. B. 38(17), 12388 (1988).
- [25] A. Piarristeguy, M. Fontana, B. Arcondo, J. Non-Cryst. Solids. 332(1-3), 1 (2003).
- [26] J.H. Lee, A.P. Owens, S.R. Elliott, J. Non-Cryst. Solids. 164–166(1), 139 (1993).
- [27] J.M. Oldale, J. Rennie, S.R. Elliott, Thin Solid Films. 164, 467 (1988).
- [28] M. Mitkova, Yu Wang, P. Boolchand, Phys. Rev. Lett. 83(19), 3848 (1999).
- [29] Y. Wang, M. Mitkova, D.G. Georgiev [et al.], J. Phys. Condens. Matter. 15(16), S1573 (2003).
- [30] M. Mitkova, Yu Wang, P. Boolchand, Phys. Rev. Lett. 83(19), 3848 (1999).
- [31] L. Petit, N. Carlie, R. Villeneuve [et al.], J. Non-Cryst. Solids. 352(50-51), 5413 (2006).
- [32] A.L. Petrov, A.A. Gavriljuk, S.M. Zubrickij, *Struktura i svojstva neuporjadochennyh tverdyh tel : uchebnoe posobie* (Irkutsk, 2004).
- [33] A.I Gubanov, *Kvantovo-jelektronnaja teorija amorfnyh poluprovodnikov* (AN SSSR, Moskva, 1963).
- [34] M.N. Cohen, H.Fritzche, S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. 22(20), 1065 (1969).
- [35] N Mott, *Jelektronnye processy v nekristallicheskih veshhestvah* (Mir, Moskva, 1982).
- [36] Ju.L. Klimontovich, *Uspehi fiz. nauk.* 158(1), 59 (1989).
- [37] H. Fritzche, J. Non-Cryst. Solids. 6(1), 49 (1971).
- [38] B.I. Shklovskij, A.L. Jefros, *Jelektronnye svojstva legirovannyh poluprovodnikov* (Nauka, Moskva, 1979).
- [39] B.I. Shklov'skij, *Zhurn. jeksperim. i teor. fiziki.* 14, 397 (1971).
- [40] P.W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 34(15), 953 (1975).

A.H. Kevshyn

## Features of the Structure of $\text{GeX}_2$ ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) Chalcogenide Glasses (Review)

*Department of General Physics, Lesya Ukrainka Eastern European National University, 13 Volya Avenue,  
43025 Lutsk, Ukraine: e-mail: [Kevshin\\_A@ukr.net](mailto:Kevshin_A@ukr.net)*

This article reviews studies on the structure of chalcogenide glasses obtained from compound  $\text{GeX}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ). Parameters defining the structure of glassy alloys are usually determined by Fourier transformation of experimental data on X-ray, electron and neutron diffraction. The main structural units of considered glasses are tetrahedrons  $\text{GeS}(\text{Se})_{4/2}$  with bond lengths 2,21 Å for Ge-S and 2,36 Å for Ge–Se bonds. The introduction of modifying additions, in particular Ag, increases these bond distances.

In glassy alloys of the system  $\text{Ge}_{0,18}\text{Ga}_{0,05}\text{Sb}_{0,07}\text{S}_{0,70-x}\text{Se}_x$  at  $x > 0,10$  the number of tetrahedra  $\text{GeS}_{4/2}$  decreases and new unit structures appear such as edge sharing tetrahedra  $\text{Ge}_2\text{S}_4\text{S}_{2/2}$  and  $\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3$ , and a small number of mixed structural units  $\text{GeS}_2\text{Se}$ . With further decreasing of Se content formation of corner sharing tetrahedra  $\text{GeSe}_{4/2}$  and edge sharing tetrahedra  $\text{Ge}_2\text{Se}_4\text{Se}_{2/2}$  is observed.

Peculiarities of energy band structure in amorphous and glassy semiconductors due to theoretical models by Hubanov A.I., Cohen, Fritzche, Ovshinsky, Davis-Mott, Anderson are reviewed. It is shown, that each of these models has some advantages and imperfections and can explain experimental data within certain assumptions.

**Keywords:** glassy alloy; radial distribution function; average interatomic distances; coordination sphere.