

І.Й Росола., В.В. Цигика, М.В. Цигика

## Вплив температурних режимів синтезу на структуру скловидного GeS<sub>2</sub>

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород, Україна, [volodymyr.tsyhyka@uzhnu.edu.ua](mailto:volodymyr.tsyhyka@uzhnu.edu.ua)

Методами дилатометрії та комбінаційного розсіювання світла розглянуто вплив температурних режимів синтезу на структуру і деякі фізичні властивості скловидного дисульфиду германію. Зроблено висновок про збільшення неупорядкованості кута зв'язку і утворенню більш міцних зв'язків Ge-S у тетраедричній структурі в залежності від збільшення температури синтезу скловидного GeS<sub>2</sub>. Суттєві зміни структурної сітки скла відбуваються також при варіації термічної передісторії зразків в інтервалі склування.

**Ключові слова:** дисульфід германію, лінійне розширення, комбінаційне розсіювання, структурні одиниці.

Подано до редакції 07.06.2023; прийнято до друку 28.10.2023.

### Вступ

Бінарна сполука GeS<sub>2</sub> вивчалась багатьма авторами, детальний огляд робіт яких наведено в [1]. Враховуючи наявність декількох структурних модифікацій кристалічного дисульфиду германію [1, 2], слід очікувати певний поліморфізм ближнього порядку стекол системи Ge-S поблизу стехіометричного складу GeS<sub>2</sub> в залежності від режимів синтезу, який може впливати на фізичні властивості зразків. Картина суттєво ускладнюється при врахуванні можливої наявності середнього порядку, оскільки у ковалентно-зв'язаних аморфних твердих тілах має місце значна ступінь ближнього порядку у формі добре визначених поліедрів, які, в свою чергу, разом з'єднані і утворюють так званий середній порядок. Однак, питання протяжності середнього порядку в даний час є спірним.

В скловидних матеріалах типу MX<sub>2</sub> (де M=Ge, Si; X=O,S,Se), ближній порядок яких утворений із тетраедрів MX<sub>4</sub>, середній порядок і розмірність структури стекол знаходяться в залежності від способу сполучення таких тетраедрів. У випадку GeO<sub>2</sub>

та SiO<sub>2</sub> тетраедри з'єднані між собою через спільну вершину, утворюючи трьохмірну неперервну випадкову сітку (НВС) [3]. Авторами [4] було запропоновано, що в цих стеклах протяжність середнього порядку більша, ніж в моделі НВС, тобто утворюються планарні кільця із 3-х або 4-х сполучених тетраедрів.

В даній публікації наведено результати дилатометричних вимірювань, які в багатьох випадках ефективні стосовно якісного аналізу структурних змін [5], а також спектри комбінаційного розсіяння (КРС) стекол GeS<sub>2</sub>, отриманих в режимі гартування від різних температур синтезу.

### I. Експеримент

Синтез скла складу GeS<sub>2</sub> здійснювали у тонкостінних кварцових ампулах із елементарних компонент чистоти "ОСЧ" В-5 при різних температурах T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, які рівні 1170, 1270 і 1370 К, відповідно, шляхом гартування розплаву у воду. Наважки вихідних компонентів не перевищували 10 г.

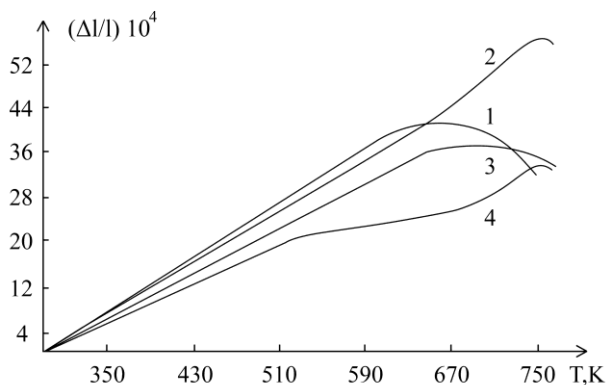
Виміри температурних залежностей відносного видовження  $\Delta l/l(T)$ , де  $\Delta l$  – абсолютне видовження, l –

початкова довжина зразка, здійснювали на кварцовому дилатометрі з ємнісним датчиком виносного типу [6]. Особливістю даного автоматизованого приладу є незначне вимірне зусилля на зразок (не більше 0,3 Н), що дозволяло проводити виміри при температурах вище температури склування  $T_g$ , а також можливість одночасного запису залежності температури від часу і видовження зразка від температури. Нагрів здійснювали високочастотним регулятором температури, який реалізує пропорційно-інтегрально-диференціальний закон регулювання. Для забезпечення рівномірного нагріву з різними швидкостями в якості джерела опорної напруги терморегулятора було застосовано цифровий генератор лінійно-змінної напруги з широкими функціональними можливостями щодо часу розгортки вихідного сигналу. Це дозволило змінювати швидкість лінійного нагріву в межах  $0,1 \div 20$  град/хв, проводити відпал зразків при заданій температурі а також їх охолодження із заданими швидкостями.

Дослідження спектрів КРС проводили при кімнатній температурі з використанням He-Ne лазера ЛГ-38 і спектрометра ДФС-24 при 90-градусній конфігурації лазерного збудження. Спектральне розділення приладу складало  $\Delta\nu \approx 1 \div 2 \text{ см}^{-1}$ . Відносна похибка вимірювання інтенсивності і напівширини смуги не перевищувала 3% [7].

## II. Термічне розширення

Рис. 1 ілюструє закономірності термічного розширення зразків  $\text{GeS}_2$  з різною термічною передісторією. Як правило, коефіцієнт лінійного температурного розширення (КЛТР)  $\alpha = \Delta l / (l \cdot \Delta T)$  зразків незначно знижується після відпалу, а при температурах вище  $T_g$  відбувається його стрибкоподібне збільшення. Дана закономірність спостерігається для кривих 1, 2 рис.1. Проте, для  $\text{GeS}_2$  виявлено особливість, яка полягає в суттєвій відмінності КЛТР зразків в стані аморфного твердого тіла з різною термічною передісторією: величина КЛТР змінюється в межах від  $8,0 \cdot 10^{-6}$  до  $12,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , що свідчить про суттєві зміни структурної сітки скла.



**Рис.1.** Температурні залежності відносного видовження скла  $\text{GeS}_2$ : 1 – зразок загартовано від температури синтезу 1170 К; 2 – зразок охолоджено від 780 К зі швидкістю 3,0 град/хв; 3,4 – зразок загартовано від 750 і 650 К, відповідно.

Слід зауважити, що висока кристалізаційна здатність скла даного складу не дає можливості проводити відпал. Як відомо, температуру склування  $T_g$  можна виміряти тільки для відпалених зразків [8]. Проте, певна стабілізація структури спостерігається для зразка 2 рис.1, що проявляється у збільшенні КЛТР в інтервалі склування і дає можливість експериментального визначення  $T_g \approx 685 \text{ K}$ . Дана величина корелює з правилом двох третин Каузмана для кристалічного  $\text{GeS}_2$   $\alpha$ -модифікації з температурою плавлення 1070 К. Для загартованих стеклок на температурних залежностях відносного видовження фіксують температуру активації процесів структурної релаксації  $T_a$ . Для зразка 4 температуру  $T_a \approx 530 \text{ K} \approx 0,8 T_g$  можна охарактеризувати як границю інтервалу склування, нижче якої термічне розширення обумовлено переважно ангармонізмом коливань атомів чи інших елементарних складових структурної сітки скла. Температура початку деформації всіх зразків в процесі вимірювань на даному дилатометрі складала  $\sim 770 \text{ K}$  незалежно від режиму попередньої термообробки.

## III. Комбінаційне розсіяння

У певних кристалічних формах  $\text{GeS}_2$  і  $\text{GeSe}_2$  тетраедри  $\text{GeS}(\text{Se})_4$  можуть бути зв'язані двома способами: через спільну вершину або через спільне ребро. Дві різні кристалічні форми  $\text{GeS}(\text{Se})_2$ , одна шаруватої структури, а друга – одержана при високому тиску, яка являється трьохмірною, проявляють значну різницю в поведінці оптичних властивостей від прикладеного тиску. Край поглинання двомірного кристалу зміщується у довгохвильову область спектру, в той час як для трьохмірного кристалу спостерігається високоенергетичний зсув [1]. Згідно факту, що аморфні фази проявляють червоне зміщення краю власного поглинання від прикладеного тиску, представляється очевидним існування двомірної структури склоподібного  $\text{GeS}_2$ .

В експериментах по дослідженню комбінаційного розсіювання світла склоподібних  $\text{GeS}(\text{Se})_2$  підтверджується наявність середнього порядку в цих сполуках. Авторами роботи [9] запропоновано, що елементи двомірної структури кристалу зберігаються в стеклах з додатковою особливістю халькоген-халькоген зв'язків, які обмежують шар. Кластерна модель [9] не одинока, котра розглядає будову скла з точки зору відсутності неперервності склоподібної структури. Однією із таких моделей являється модель натягу змішаних кластерів [10], згідно якої об'ємна структура скла являється результатом руйнування континууму структури в результаті існування двох і більше різних кристалічних поліморфів. Скло, таким чином, являється сумішшю двох і більше типів кластерів, ні один з яких не досягає критичного розміру.

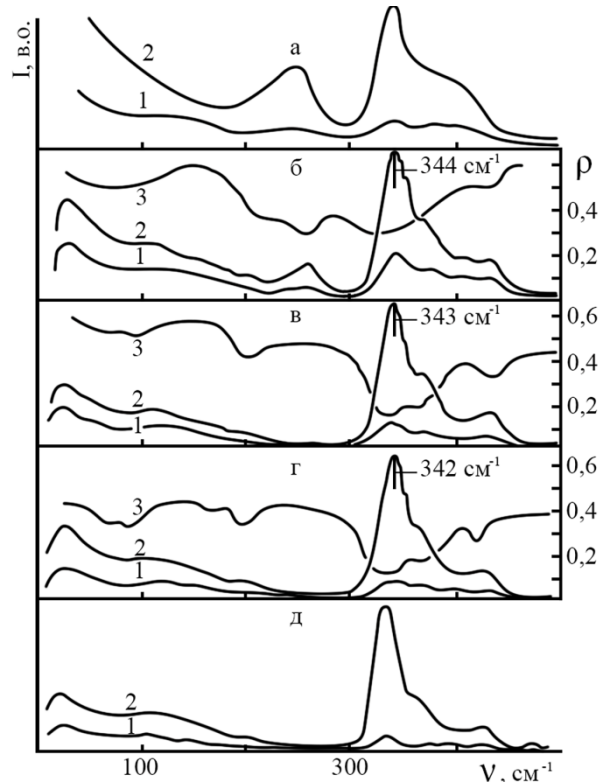
У стеклах із тетраедричним ближнім порядком можливими атомними кластерами з порушеним ближнім порядком першопочатково були запропоновані колові структури  $\text{Ge}_6\text{S}_6(\text{Se}_6)$  [11],

симетричним коливанням яких приписували лінію при 353 см<sup>-1</sup> (GeS<sub>2</sub>), яка спостерігається поблизу A<sub>1</sub> моди в додаток до чотирьох нормальних коливань (A<sub>1</sub>, E, F<sub>2</sub>) вільних тетраедрів. Однак, в роботах по вивченню зворотної квазікристалізації [12] і дослідження залежності спектрів КРС від тиску [13] було віддано перевагу кластерній моделі [9], згідно якої структура скла утворена кластерами із середнім діаметром і товщиною 10–20 Å, які складаються із складених один на один шарів германію, покритих халькогенами. Структура кластера дуже подібна на структуру високотемпературної модифікації кристалічного GeS<sub>2</sub>. Однак, із зовні шару кожен двоцвалентний атом халькогена кластера з'єднаний тільки з одним атомом германію (Ge–S–). Тому виникає можливість утворення зв'язків S–S. Валентним коливанням цих зв'язків приписується додаткова лінія в спектрі КРС при 353 см<sup>-1</sup>, яка зміщена відносно моди A<sub>1</sub> на 11 см<sup>-1</sup>. Невідповідність цієї величини аналогічній, що спостерігається у кристалічному GeS<sub>2</sub>, дозволили авторам [9] зробити висновок, що мода сателіта не являється повністю тетраедричною, однак, подібно тетраедричній моді, вона охоплює переважно зміщення халькогена. Це підтверджується порівнянням ізотопного зсуву моди сателіта від GeS<sub>2</sub> до GeSe<sub>2</sub>.

На рисунку 2 порівнюються спектри КРС склоподібного GeS<sub>2</sub> НН (криві 2) і VH (криві 1) конфігурації, які синтезовані при температурах T<sub>1</sub> (рис. 2в), T<sub>2</sub> (рис. 2г), T<sub>3</sub> (рис. 2б) і спектри КРС стекл системи Ge–S нестехіометричних складів з надлишком сірки (Ge<sub>0.30</sub>S<sub>0.70</sub>, рис. 2д) і германію (Ge<sub>0.37</sub>S<sub>0.63</sub>, рис. 2а) відносно складу дисульфиду германію. Криві 3 – спектр деполаризації ρ, який показує ступінь поляризації відповідних смуг. У високочастотній області спектру найменше його значення спостерігається для GeS<sub>2</sub>, синтезованого при температурі T<sub>2</sub> (ρ~0,1), а при збільшенні (зменшенні) температури синтезу відносно T<sub>2</sub> ρ збільшується і для склоподібного GeS<sub>2</sub>, синтезованого при температурі T<sub>3</sub> ρ ≈ 0,3. Всі спектри нормовані відносно смуги ~342 см<sup>-1</sup>, яку вибирали за реперну, що дозволило прослідкувати за зміною відносних інтенсивностей смуг, що появилися.

Аналіз високочастотної частини спектра КРС, яка відповідає внутрішньшаровим коливанням склоподібного GeS<sub>2</sub>, показує, що смуги мають несиметричну форму. Це, можливо, зв'язано з наявністю нееквівалентних зв'язків Ge–S у тетраедричних структурних одиницях GeS<sub>4/2</sub>, які утворюють ближній порядок скла. Із збільшенням температури синтезу (T<sub>3</sub>) спостерігається зміщення максимуму смуги від 342 до 344 см<sup>-1</sup>. При цьому ступінь поляризації смуги в області 340 см<sup>-1</sup> зменшується, а також відбувається збільшення півширини смуги КРС у високочастотній області спектру від 19 до 22 см<sup>-1</sup>. Це являється прямим доказом термічно підсиленого безпорядку в атомній конфігурації склоподібного GeS<sub>2</sub>. Ступінь збільшення півширини домінуючої смуги КРС, подібно до того, що спостерігається у домінуючій смугі інфрачервоного поглинання в системі Ge–Se [14], відповідає збільшенню неупорядкованості кута

зв'язку тетраедричної структури.

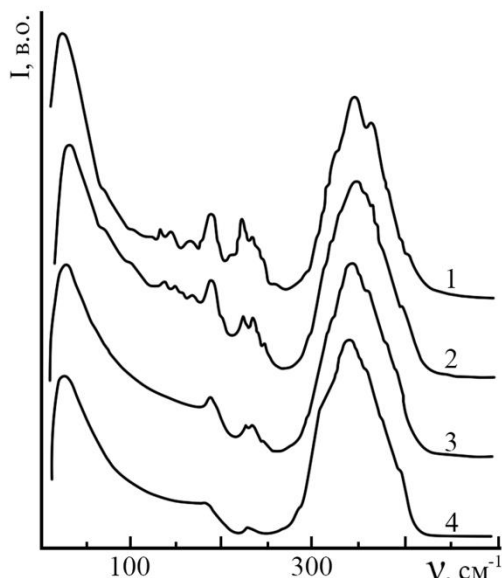


**Рис.2.** Спектри КРС стекл системи Ge–S VH (криві 1) і НН (криві 2) конфігурації складу: а – Ge<sub>0.37</sub>S<sub>0.63</sub>; б, в, г, – склоподібного GeS<sub>2</sub>, синтезованого при температурах T<sub>3</sub>, T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, відповідно; д – Ge<sub>0.30</sub>S<sub>0.70</sub>. Криві 3 – спектр деполаризації ρ.

Крім того, збільшення інтенсивності смуги КРС в області 245–260 см<sup>-1</sup> являється наслідком наявності етаноподібних кластерів Ge(Se<sub>1/2</sub>)<sub>6</sub> у матриці скла [9]. Швидке загартування цих кластерів, які містять надлишковий германій, компенсується нестехіометрією великих кластерів, збагачених сіркою, про що свідчить збільшення інтенсивності смуги в області 353 см<sup>-1</sup>.

Аналогічна ситуація спостерігалася при дослідженні спектрів КРС стекл розрізу As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–Ge з невеликими добавками Ge (рис. 3). Для цих стекл спектр КРС складається з неперервного континууму. Внесення в As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 1 ат. % Ge приводить до збільшення відносної інтенсивності смуги з максимумом при 188 см<sup>-1</sup> і зміщенню смуги при 340 см<sup>-1</sup>, яка відповідає за валентні коливання пірамідальних структурних одиниць AsS<sub>3/2</sub>, в область 345 см<sup>-1</sup>, тобто в область валентних коливань тетраедричних структурних одиниць GeS<sub>4/2</sub>. Крім того, появляється особливість в області 245 см<sup>-1</sup>, яка відповідає за коливання зв'язків Ge–S структурних елементів з потрібною координацією атомів германію по сірці [15]. Це означає, що утворення Ge–S зв'язків приводить до зменшення кількості As–S зв'язків та появи нових структурних елементів, які містять As–As зв'язки (смуги з максимумами 188, 225, 234 см<sup>-1</sup>), накопичення яких зі збільшенням концентрації Ge приводить до утворення кластерів молекулярної природи. Особливості при 188, 218 і 360 см<sup>-1</sup> на фоні

неперервного континууму спектрів КРС стекел  $\text{Ge}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}$  ( $x \geq 0.02$ ) дуже близькі до положень смуг кристалічного  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  в спектрах КРС стекел  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  при  $x \geq 0.44$  [16]. Зміщення високочастотної смуги від 340 до 345  $\text{cm}^{-1}$  говорить про те, що наявний в склі германій, насамперед, оточує себе атомами сірки. Це можна пояснити більшою міцністю зв'язку Ge-S у порівнянні з As-S. Ми передбачаємо, що в структурі склоподібного  $\text{As}_2\text{S}_3$  зберігаються три нееквівалентні міжатомні відстані As-S, які реалізуються в пірамідах  $\text{AsS}_3$ . Найслабше зв'язані атоми сірки в несиметричній піраміді  $\text{AsS}_3$  в першу чергу вступають у зв'язок з германієм.



**Рис.3.** Спектри КРС стекел системи  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}\text{Ge}_x$ : 1 –  $x=0,03$ ; 2 –  $x=0,02$ ; 3 –  $x=0,01$ ; 4 –  $x=0,00$ .

Оскільки, як було вище сказано, високочастотні смуги спектрів КРС склоподібного  $\text{GeS}_2$  мають несиметричну форму, яка зв'язана з наявністю нееквівалентних міжатомних відстаней Ge-S, що реалізуються у тетраедрах  $\text{GeS}_4$ , то зміщення максимуму від 342 до 344  $\text{cm}^{-1}$  і зменшення інтенсивності смуги в області 342  $\text{cm}^{-1}$  у порівнянні з інтенсивністю смуги з максимумом при 344  $\text{cm}^{-1}$  говорить про збільшення концентрації більш сильних (міцних) зв'язків Ge-S зі збільшенням температури синтезу дисульфиду германію.

## Висновки

Таким чином, зміна відносної інтенсивності високочастотних смуг, зменшення ступеня поляризації високочастотної смуги, збільшення півширини домінуючої смуги КРС, відповідає збільшенню неупорядкованості кута зв'язку і утворенню більш міцних зв'язків Ge-S у тетраедричній структурі в залежності від збільшення температури синтезу склоподібного  $\text{GeS}_2$ . Згідно дилатометричних вимірювань, суттєві зміни структурної сітки скла відбуваються також в залежності від термічної передісторії зразків в інтервалі склування.

**Росола І.Й.** – канд. фіз.-мат. наук, доцент, доцент кафедри твердотільної електроніки;  
**Цигика В.В.** – канд. фіз.-мат. наук, доцент, доцент кафедри приладобудування;  
**Цигика М.В.** – науковий співробітник, ДВНЗ «УЖНУ», Інститут фізики і хімії твердого тіла.

- [1] D.I. Bletskan, Crystalline and glassy chalcogenides Si, Ge, Sn and alloys based on them (Transcarpathia, Uzhgorod, 2004).
- [2] D.I. Bletskan, K.E. Glukhov, V.M. Kabatsii, V.V. Vakulchak, *Electronic structure of the low- and high-temperature phases of germanium disulfide*, Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics, 30, 113 (2011).
- [3] W.N. Zachariasen, *Theory of the structure of glasses*, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3841 (1932).
- [4] L. Chervinka, *Medium-range ordering in non-crystalline solids*, Journal of Non-Crystalline Solids, 90, 371 (1987); [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80446-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80446-5) Get rights and content.
- [5] V.V. Tsyhyka, I.J. Rosola, I.I. Turianitsa, M.V. Tsyhyka, Int. Meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM) (Vodograj Ukraine, Uzhgorod, 2018, p. 286).
- [6] V.V. Tsyhyka, IV scientific conference "Instrument engineering - 2005: status and prospects", (Kyiv, 2005) p. 198.
- [7] I.J. Rosola, V.V. Tsyhyka. *The influence of obtaining conditions on linear expansion and structure of vitreous  $\text{As}_2\text{S}_5$* , Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics, 28, 57 (2010).
- [8] V.V. Tsyhyka, I.I. Turianitsa., *Thermal expansion and structural relaxation of inorganic glasses*, Ukrainian Physical Journal, 42(11-12), 1377 (1997).
- [9] P.M. Bridenbaugh, G.P. Espinosa, J.E. Griffiths et al, *Microscopy origin of the companion  $A_1$  Raman line in glassy Ge (S, Se) $_2$* , Phys. Rev. B., 20(8), 4140 (1979); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.4140>.
- [10] P. Boolchang, J. Grothaus, W.J Bresser, S. Suranyi. *Structural origin of broken chemical order in a  $\text{GeSe}_2$* , Phys. Rev. B: Condens. Mater., 25(4), 2975 (1982); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.2975>.
- [11] R.J. Nemanich, *Low-frequency inelastic light scattering from chalcogenide glasses and alloys*, Phys. Rev. B., 16(4), 1655 (1977); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1655>.
- [12] J.E. Griffiths, G.P. Espinosa, J.P. Remeika, Phyllips C., *Reversible quasi crystallization in  $\text{GeSe}_2$* , Phys. Rev. B., 25(2) 1272 (1982); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.1272>.

- [13] K. Murasec, T. Fukunaga, Y. Tanaka et al. *Investigation of large molecular fragments in glassy Ge<sub>1-x</sub>(Se or S)<sub>x</sub>*, Physica B., 117, 962 (1983).
- [14] Y. Utsugi, Y. Mizushima, *Photostructural change in the Urbach tail in chalcogenide glasses*, J. Appl. Phys., 51(3) 1773 (1979); <https://doi.org/10.1063/1.327738>.
- [15] V.W. Feltz, W. Burckhardt, L. Senf, B. Voigt, K. Zickmuller. *Zur Struktur der GeS/GeS<sub>2</sub> – und GeSe/GeSe<sub>2</sub> Glaser*, Z. anorg. Allg. Chem., 435, 172 (1977); <https://doi.org/10.1002/zaac.19774350123>.
- [16] P. Boolchand, J. Grathaus, M. Tenhaver, M. Halze, R.K. Grasseli, *Structure of GeS<sub>2</sub> glass: spectroscopic evidence for broken chemical order*, Phys. Rev. B, 33(8) 5421 (1986); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.5421>.

I.J. Rosola, V.V. Tsyhyka, M.V. Tsyhyka

## Influence of temperature regimes of synthesis on the structure of glassy GeS<sub>2</sub>

National University of Uzhhorod, Uzhhorod, Ukraine, [volodymyr.tsyhyka@uzhnu.edu.ua](mailto:volodymyr.tsyhyka@uzhnu.edu.ua)

The effect of synthesis temperature regimes on the structure and some physical properties of glassy germanium disulfide was examined using the methods of dilatometry and Raman scattering of light. It is concluded that the bond angle disorder increases and the formation of stronger Ge–S bonds in the tetrahedral structure depends on the increase in the synthesis temperature of glassy GeS<sub>2</sub>. Significant changes in the structural grid of glass also occur when the thermal history of the sample varies in the temperature interval of vitrification.

**Keywords:** germanium disulfide, linear expansion, Raman scattering, structural units.