

ДИНАМІЧНА СТІЙКІСТЬ І РОЗМІРИ ЛАНЦЮГОВИХ КЛАСТЕРІВ В ШИРОКОЗОННИХ НЕКРИСТАЛІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ

* В.М.Міца, ** В.В.Химинець

*Ужгородський державний університет

**Закарпатський інститут методики навчання і виховання, підвищення кваліфікації педагогічних кадрів

В стеклах As_xS_{1-y} з ростом середньої координації $2,1 < z < 2,4$ спостерігається пониження інтенсивності низькочастотного (НЧ) бозонівського максимуму в КР спектрах і "фіолетовий" зсув ω_B , зменшення розмірів ланцюжкових кластерів (L) і підвищення динамічної стійкості. Лінійні розміри L узгоджуються з діаметром порот цеолітів при штучному диспергуванні халькогеніду на кластери. В ряду стекол As_2S_3 ($z=2.4$) – $GeS_2(2.66)$ – $Ge_2S_3(2.8)$ L відповідно змінюється як 1.42-2.24-1.25 нм. Більшому значенню L відповідає менше значення динамічної стійкості стекол. На основі аналізу КР спектрів і квантово-механічних розрахунків частот коливань кластерів халькогенідів методом *ab initio* встановлено, що вузькі вікна в цеоліті типу А сприяють проникненню в пороти тільки лінійних кластерів типу As_2S_3 і As_2S_5 . При інжекції кластерів розміри вікон обмежують проникнення в пороти розгалужених кластерів $(As_2S_3)_n$, $n=2-3$ і молекул S_8 , розміри яких більші за розміри вікон цеоліту. Розгалужена система кластерів формується в порах цеоліту типу X з широкими вікнами. КР спектри цеолітної матриці з диспергованим на кластери халькогенідом X- $As_{22}S_{78}$ і об'ємного скла c- $As_{22}S_{78}$ в області валентних коливань є подібними.

Вступ

В зв'язку з відкриттям нового класу безкисневих склоподібних речовин на основі халькогенів - халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) [1], дослідження ролі ближнього і дальнього порядку в фізичних явищах, що були встановлені [2] для рідких напівпровідників, були продовжені для переходів кристал-скло, скло-розплав [3,4]. Для динаміки ґратки кристалів визначальною структурною характеристикою є дальній порядок в розміщенні атомів [5]. Структура ближнього порядку в кристалічних матеріалах залежить від хімічної природи атомів, геометрії їх взаємного розміщення і величини міжатомних віддалей [5-7]. Для ближнього порядку в кристалах найбільш характерною рисою є його незмінність і жорсткість. Тут віддалі між атомами, валентні кути і координаційні числа незмінні. Ця безваріаційність ближнього порядку приводить до утворення в кристалах дальнього порядку. В порівнянні з кристалічними напівпровідниками,

ситуація в халькогенідних склоподібних напівпровідниках, в силу ряду обставин - інша.

В ХСН відсутній дальній порядок в розміщенні атомів, тобто поняття елементарної комірки втрачає зміст [2,5-8]. Це приводить до розмиття країв дозволених зон, утворенню квазінеперервного спектру станів, що простягаються глибоко в псевдозаборонену зону (утворення хвостів густини станів) [7-9]. Відхилення від стехіометрії в ХСН веде до насичення валентних зв'язків і в [10] було запропоновано розглядати в якості структурних одиниць (с.о.) не окремі атоми, а сукупність декількох атомів, цілих або умовно дробових, включаючи окремі гетерозв'язки. В склоподібних системах, що містить більше ніж один компонент, атом з N валентними електронами може координуватись в найбільш стабільних конфігураціях по правилу 8-N валентного хімічного зв'язку [11]. Врахування даних про відносну силу хімічних зв'язків дозволили охарактеризувати [10,12] тип ближнього порядку в ХСН, що

відповідають складу кристалічних аналогів, в термінах с.о. AsX_3 , GeX_4 ($X=S, Se, Te$). Все ще вважають, що такі полієдри з'єднуються за допомогою шарнірних зв'язків $As(Ge)-X-As(Ge)$, що дозволяє с.о. легко змінювати своє положення в просторі [11,13, 14]. Варіаційність шарнірних (мостикових) зв'язків і визначає відсутність дальнього порядку при формуванні матриці структури ідеального скла [5,6,10-19]. Розупорядкована система може підлягати не тільки розподілу зв'язків (на який впливає відносна сила зв'язку), а і чисто статистичному розподілу [11]. Статистика зв'язків опосередковано впливає на фізичні властивості матеріалів [11]. Перевірка положень різних теоретичних представлень про структуру ХСН має важливе значення для розвитку теорії неупорядкованого стану твердих тіл [20].

На першому етапі структурних досліджень ХСН використання прямих дифракційних досліджень до вивчення структурних характеристик безкисневих стекол дало можливість визначити основні параметри ближнього порядку: значень переважних віддалей R_i , координаційні числа z , радіуси областей з упорядкованим розміщенням атомів і запропонувати ймовірну модель їх розміщення [3,5,6,11,18]. З широкого класу ХСН (моноатомних, подвійних, потрійних) найбільш повно ближній порядок досліджений в моноатомних (типу селену), та подвійних (типу стекол системи $As-S$) об'ємних матеріалів [3,5,10-12,15-18]. Дані прямих дифракційних досліджень ХСН свідчать про не випадковий характер взаємодії компонент в розплаві і збереження ближнього порядку в стеклах типу $c-As_2S_3$ і $c-GeS_2$, що подібний до такого, який є в кристалічних аналогах.

Відомо, що частота коливань структурних елементів як в газовій, так і в конденсованій фазі визначається насамперед взаємодією найближчих сусідів і локальною молекулярною симетрією [21]. В спектрах інфрачервоного поглинання (ІЧ) та комбінаційного розсіяння світла (КРС) бінарних ХСН було виявлено смуги валентних коливань структурних груп AsS_3 і GeS_4 [22,23]. Ці спектроскопічні дані

узгоджувалися з результатами дифракційних досліджень [3,5,10-12,15-18]. Однак, вже на першому етапі структурної інтерпретації коливних спектрів в молекулярному наближенні, найбільш поширеного модельного об'єкту $c-As_2S_3$, окремі смуги в коливних спектрах були віднесені до "водоподібних" коливань зв'язків $As-S-As$, що утворюються внаслідок взаємодії двох пірамід [23]. Зроблені [24] із оптичних досліджень трисульфиду миш'яку оцінки розмірів області структурної кореляції $2\sigma \cong 0.7$ нм в моделі неперервної довільної сітки (НДС) перевершували розміри однієї с.о. ($\sim 0.4-0.5$ нм). Подібність усередненого вздовж трьох кристалографічних осей коливного спектру кристалу (κ)- As_2S_3 з коливним спектром скла того ж складу, інтерпретувалась [22] в рамках мікросталічної гіпотези виходячи з шарувато-ланцюгової структури кристалічного аналогу. Дискусії навколо можливих варіантів структурної інтерпретації коливних спектрів в рамках однієї з двох класичних альтернативних структурних моделей стекол (НДС або мікросталічній гіпотезі [25,26]) була знята в останні роки в зв'язку з удосконаленням експериментальної бази, виявленням і ідентифікацією першого гострого дифракційного піку (ПГДП) на кривих радіального розподілу атомів ХСН [27-29]. Дані електронно-, рентгено-, нейтроно-дифракційних досліджень свідчать, що взаємно скорельоване розміщення атомів в ХСН простягається до ~ 2.0 нм, (що перевершує розміри однієї с.о. ($0.4-0.5$ нм)) і стали трактуватися, як наявність середнього порядку в стеклах [27-29]. На перших етапах оптичних структурних досліджень, в моделі НДС про радіус структурної кореляції R_c , ототожнюваного з розмірами кластерів (розмірами середнього порядку), стали судити із вимірювань низькочастотних (НЧ) спектрів КРС [30]. Експериментальні дані дифракційних і оптичних структурних досліджень розмірів середнього порядку свідчили про обмеженість існуючих підходів до аналізу властивостей ХСН, які базуються на представленнях про гомогенну структуру некристалічних

матеріалів і визначальну роль ближнього порядку в формуванні їх фізичних властивостей [24].

Для сучасного теоретичного опису структури бінарних ХСН стали пропонуватися багаточисленні моделі, які займають проміжне місце між класичними альтернативними моделями - НДС та мікрористалічною гіпотезою [25,26] : полікластерна, дисклінаційна, фрактальна, анізотропних структурних одиниць [31-34]. Кластерний підхід до опису структурних кореляцій в ХСН вважається на даний час єдиним способом виявлення закономірностей формування склоподібної структури [35].

В кінці 80-х років в кластерно-топологічній теорії Філіпса-Торпа розглядалася координаційна залежність динамічної стійкості стеклок постулювалося досягнення максимальної механічної стабільності напівпровідникового скла при середньому координаційному числу $z=2,4$ [36]. Згідно цих представлень, середнє число зв'язків, що приходить на один атом, є кількісною характеристикою, що визначає перехід від одомірної (1D) до двомірної структури (2D). В рамках іншої топлогічно-кластерної моделі шаруватої будови фрагментів структури скла [37] перехід 2D→3D очікується при $z=2.67$. Не дивлячись на дискусійність відносно числового значення "магічної" точки z структурно-фазового переходу, спільним для підходів [36,37] є вплив середньої координації z на степінь жорсткості матриці структури (динамічну стійкість) халькогенідних стеклок, яку відображають їх пружні модулі.

Роль структурно- спектральних, відносно недорогих, неруйнівних і оперативних досліджень ХСН, у методичному плані ставала все більш вагомшою, так як структурна інтерпретація дифракційних даних вже для однокомпонентних ХСН представляла певні труднощі, а для бінарних матеріалів досить часто давала неоднозначні результати [41]. Даліше ускладнення вмісту ХСН ще більше зменшує достовірність результатів які одержують дифракційними методами і вимагає розробки спеціальних способів

інтерпретації дифракційних даних для досягнення більшої визначеності [41].

Для експериментальної перевірки концептуальних положень топологічно-кластерної моделі [36,37] спектроскопічними методами і визначення розмірів кластерів в ланцюговому наближенні, найбільш зручним модельним об'єктом є широкозонні стекла системи $Ge_xAs_yS_{1-x-y}$, що має широку область склоутворення [10,12,42]. Це дозволяє здійснювати в різний спосіб змінювати склад (середнє координаційне число) стеклок і порівнювати структуру ближнього і середнього порядку з пружними сталими [43].

При розрахунках розмірів кластерів ми використовували положення низькочастотного максимуму в КР спектрах стеклок, дані про їх механічні властивості і швидкість ультразвука. Останню ми визначали ехо-методом.

В ланцюжковому наближенні ми вважали, що подібно до того як і в кристалі $k-As_2S_3$, в сульфідних стеклах ланцюжки формуються із тетраедрів $AsS_{3/2}$. Це дає можливість визначити розмірів ланцюжків в стеклах по співвідношенню [43] :

$$L = 1/\omega_B (E/\rho)^{1/2}, \quad (1)$$

де ω_B - положення НЧ максимуму, E - модуль Юнга, ρ - густина.

2.Результати та їх обговорення

Зображені на рис. 1 КР спектри стеклок системи As_yS_{1-y} , приведені до найбільш інтенсивного максимуму при 340 см^{-1} і нормовані на частоту. Як видно з рис. 1, інтенсивність НЧ максимуму зменшується із збільшення миш"яку в складі стеклок (із збільшенням середньої координації $z= 3y+ 2(1-y)$, від 2.1 до 2.4). При нормуванні приведеного спектру на фактор розподілу Бозе-Енштейна при температурі вимірів $T=273 \text{ К}$ і домноженні його на ω згідно [24] одержуємо :

$$I \omega / n(\omega) + I = C(\omega) \rho(\omega) \quad (2)$$

В НЧ області КР спектру при частоті більшій від частоти положення

Бозонівського максимуму ω_B , $\omega > \omega_B$, теоретична робота [46] передбачає лінійну залежність радіальної частини константи акусто-оптичної взаємодії від частоти $C(\omega) \sim \omega$. Дані експериментальних досліджень по визначенню $C(\omega)$ для $s\text{-GeSe}_2$ [45] добре узгоджуються з теоретичними передбаченнями і вказують на те, що при $\omega > \omega_B$, $C(\omega) \sim \omega^{0.75}$. Базуючись на експериментальних і теоретичних роботах

[44,45] по визначенню залежності $C(\omega)$ в некристалічних стеклах з (1) з добрим наближенням слідує, що:

$$I_{\text{прив.}} \sim I / n(\omega) + 1 \sim \rho(\omega) \quad (3)$$

Тобто при $C(\omega) \sim \omega$, для $\omega > \omega_B$ приведений НЧ КР спектр ХСН відображає усереднену густину станів.

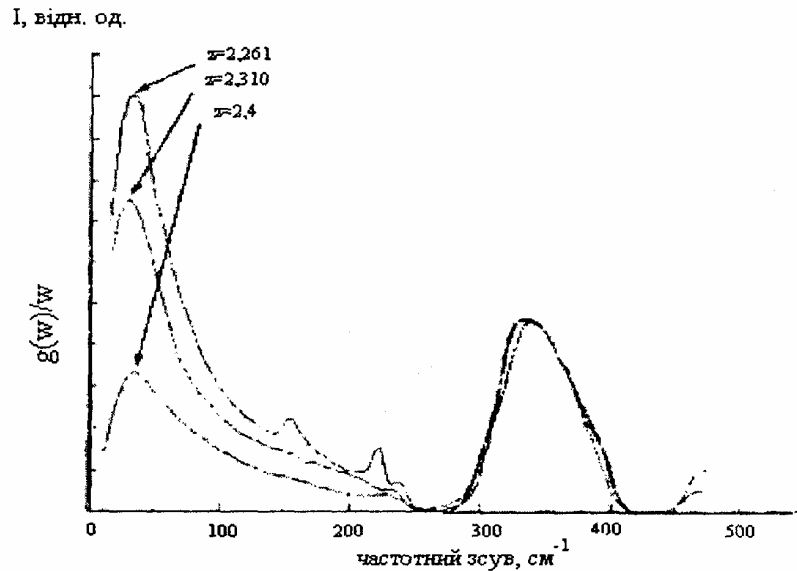


Рис.1. Густина станів $g(\omega)$ нормована на частоту ω при різних значеннях середнього координаційного числа в стеклах $\text{As}_y\text{S}_{1-y}$.

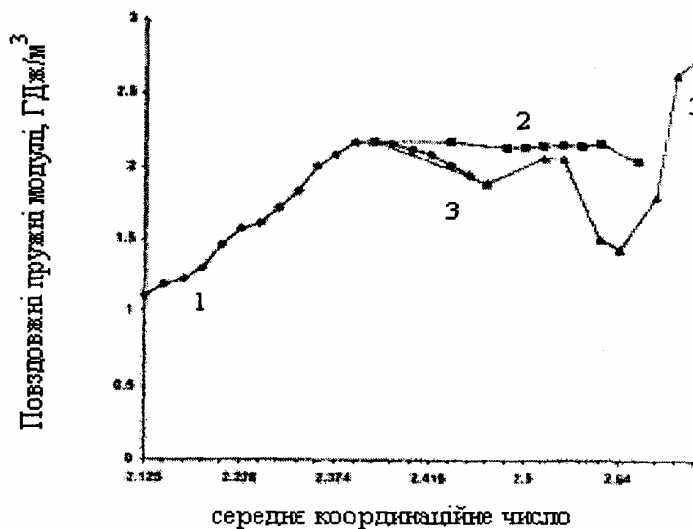


Рис. 2. Координаційна залежність повздовжних пружних модулів у стеклах системи $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{S}_{1-x-y}$. 1 - $\text{As}_y\text{S}_{1-y}$; 2 - розріз $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$; 3 - розріз $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ge}_2\text{S}_3$.

В механістичній моделі Торпа-Філіпса з ростом середньої координації починаючи від $z=2$, внаслідок зменшення вкладу в НЧ коливання гнучких мод, передбачається пониження інтенсивності $\rho(\omega)/\omega$ при досягненні перколяційного порогу переходу $1D \rightarrow 2D$ при $z = 2.4$ [36]. В одержаних нами експериментальних результатах досліджень еволюції НЧ спектрів методом НЧ КР спектроскопії, зміни інтенсивності приведенного НЧ спектру в стеклах системи As_yS_{1-y} з ростом середньої координації, добре узгоджуються з положеннями топологічно-кластерної концепції. Це підтверджують і результати досліджень координаційної залежності поздовжнього пружного модуля $C_1 = v_1 \rho^2$, де v_1 - поздовжня швидкість ультразвуку (рис.2). Пружні сталі стекл відображають їх динамічну стійкість і при $z=2.4$, що відповідає складу трисульфиду мишьяку, спостерігається максимум жорсткості матриці структури стекл системи As-S. При збагаченні стекл мишьяком ($z > 2.4$) і появі в матриці структури стекл сферично симетричних с.о. $As_2S_{4/2}$ [43] величина пружної сталої зменшується. Подібна

ситуація спостерігається при введенні невеликої кількості Ge_2S_3 в As_2S_3 (мал. 2, крива 2). При неперервному переході від пірамідальних до тетраедричних с.о. (розріз $As_2S_3-GeS_2$) динамічна стійкість стекл при $z=2.66$ дещо зменшується (мал.2, крива 3).

Нами виявлено, що при зміні середньої координації в стеклах системи As-S змінюється не тільки інтенсивність НЧ КР спектру, але і положення максимуму ω_b в ненормованому спектрі і відповідно положення максимуму усередненої густини станів. При $x=0.1$, $\omega_b = 18 \text{ см}^{-1}$, а при $x=0.4$, $\omega_b = 26 \text{ см}^{-1}$. Вважаючи, що в межах точності вимірювання положення НЧ максимуму $\delta\omega = \pm 1 \text{ см}^{-1}$, він лінійно змінюється з x від 18 до 26 см^{-1} , по співвідношенню (1) було розраховано довжину кластерів L (рис. 3). Максимум $L=1.48 \text{ нм}$ лежить при $x=0.2-0.3$ ($z=2.2-2.3$). При $x > 0.3$ спостерігається зменшення L до 1.42 нм. Таке зменшення L логічно зв'язати із збільшенням міжланцюжкової взаємодії і конформацією ланцюжків при наближенні до хімічно упорядкованого складу $c-As_2S_3$ ($x=0.4$).

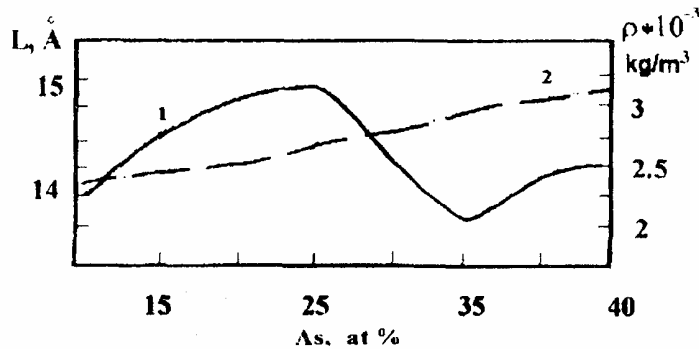


Рис.3. Концентраційна залежність довжини (L) ланцюжка (крива 1) і густини (ρ) (крива 2) в системі As-S.

На відміну від $c-As_2S_3$, для $c-GeS_2$ довжина ланцюжка $L=2.42 \text{ нм}$, а для $c-Ge_2S_3$ - 1.12 нм. Тобто в ряду бінарних стекл $As_2S_3(2.4)-GeS_2(2.66)-Ge_2S_3(2.8)$ довжина ланцюжків відповідно змінюється як 1.42-2.24-1.25 нм. Стеклам з збільшеним значенням довжини ланцюжка відповідає менше значення пружних постійних (динамічної стійкості).

Зроблені нами розрахунки закономірності зміни радіуса структурної кореляції R_c в стеклах As-S в моделі НДС [31] показали, що вона зі складом змінюється аналогічно приведеній на рис.3, але величина R_c майже вдвічі менша.

Одним з шляхів перевірки реальності зроблених оцінок розмірів кластерів могло б служити штучне розбиття халькогеніду на

кластери і дослідження їх вібраційних спектрів. Таку можливість дають цеолітні матриці, описані в [43]. Нами здійснено впровадження $c\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$ в пори цеолітів двох типів А і Х з розмірами порожнин $\sim 1,2$ нм. Розміри вікон в цеоліті А складають 0.4 нм, що перешкоджає адсорбції кластерів з більшими, ніж вікна розмірами і сприяє утворенню в порожнинах системи ізольованих кластерів, тоді як в цеоліті Х розміри вікон складають 0.64 нм і це приводить до утворення в цеолітній матриці системи не зв'язаних кластерів. Дійсно, в КР спектрі $A\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$ (рис. крива 5) проявляється широка колизна смуга при 360 cm^{-1} , яка зсунута на $\sim +20\text{ cm}^{-1}$ в високочастотну область в порівнянні з положенням максимуму коливань $\nu_1(A)$ пірамід $\text{AsS}_{3/2}$ (рис. 4, крива 1). В КР спектрі $A\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$ відсутні коливні моди при 150, 220 і 475 cm^{-1} , характерні для коливань сірки в формі S_8 , тоді як в КР спектрі збагаченого сіркою об'ємного скла $c\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$ (рис. крива 3) ці смуги чітко проявляють. В паровій фазі збагаченого сіркою халькогеніду при $T = 875\text{ K}$ сірка присутня переважно у формі S_8 [46]. Тому

легко допустити, що внаслідок екрануючої дії розмірів вікон цеоліту А, кільця S_8 і розгалужені кластери розмірами > 0.5 нм не адсорбувалися цеолітною матрицею. При зростанні розмірів вікон в цеоліті Х до 0.7 нм, в такій матриці можуть впроваджуватися кластери більших розмірів. Дійсно, в КР спектрі $X\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$ вже чітко проявляються коливання сірки у формі S_8 при $150, 220$ і 475 cm^{-1} , а максимум коливань складної смуги, як і в об'ємному склі, лежить біля 340 cm^{-1} .

Подібність КР спектрів матриць штучно диспергованого халькогеніду $A\text{-X-As}_{22}\text{S}_{78}$ і об'ємного скла $c\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$ в області валентних коливань свідчить про подібність структури ближнього порядку кластерів і атомного оточення на мезоскопічних відстанях (середнього порядку) в об'ємному склі. Відповідь на причину високочастотного зсуву "центра ваги" складної смуги дали теоретичні розрахунки коливного спектру вільних лінійних кластерів (кл.) халькогенідів миш'яку As_2S_3 і As_2S_5 методом *ab initio*, детально описані в [47-49].

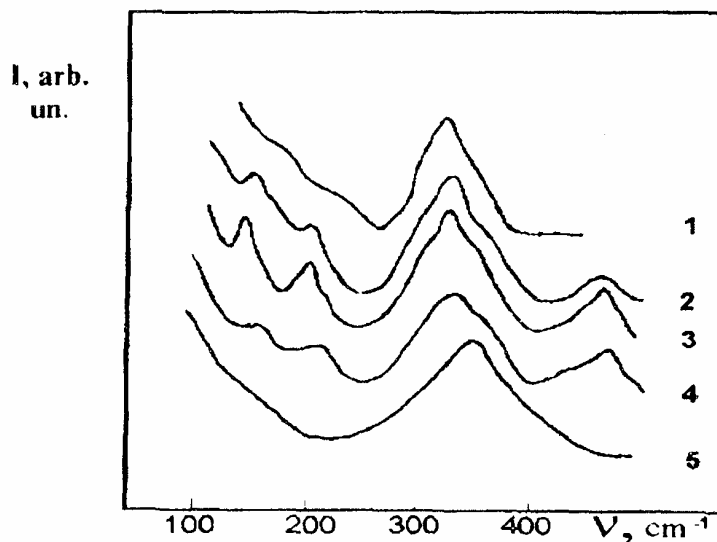


Рис.4. КР спектр об'ємних стекел і цеолітних А і Х матриць з імплантованими халькогенідами: 1 – об'ємне скло $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$; 2 – об'ємне скло $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$; 3 – об'ємне скло $\text{As}_{22}\text{S}_{78}$; 4 – цеолітна матриця $X\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$; 5 – цеолітна матриця $A\text{-As}_{22}\text{S}_{78}$;

Діапазони зміни довжин зв'язків As-S в кластерах можна розбити на дві групи: віддалі для одиночних зв'язків змінюються

від 2.340 до 2.40 А, а подвійні зв'язки - від 2.00 до 2.10 А.

Діапазон зміни кутів $\angle \text{S-As-S}$ в кластерах лежить від 97 до 105° , а величини

кутів $\angle \text{As-S-As}$ змінюються від 104 до 119° . Кути S-As-S в трикутниках на кінці кластеру As_2S_5 складають біля 60° .

Цікаво відмітити також, що з ростом числа атомів в кластерах їх молекулярна енергія виражена в атомних одиницях зменшується від -41.5 (кл.- As_2S_3) до -124.6 (кл. As_4S_9).

В простішому випадку для лінійного кл.- As_2S_3 квантово-механічні розрахунки всіх 9 коливань дозволяють провести віднесення до певних типів коливань. Коливання з частотами 525.2 і 525.1 см^{-1} можуть бути віднесені до валентних коливань з немостиковою сіркою, відповідно як симетричне A_1 і асиметричне B_2 (подвійний зв'язок $\text{As}=\text{S}$). Коливання при 357 і 353 см^{-1} можна відповідно віднести симетричних і антисиметричних валентних коливань As-S з участю мостикової сірки (одинарні зв'язки As-S). Для вільної коливної групи AsS_3 симетричні і антисиметричні коливання спостерігаються відповідно при 340 і 310 см^{-1} . Легко бачити, що симетричні валентні коливання ланцюжкового кл.- As_2S_3 зміщені на $+17 \text{ см}^{-1}$ у високочастотну область, у порівнянні з коливаннями ідеальної пірамідальної групи. Як було зазначено вище, подібне зміщення нами спостерігалось експериментально для КР спектру системи ізольованих кластерів цеолітної матриці типу А з впровадженням халькогенідом $\text{A-As}_{22}\text{S}_{78}$. Можна допустити, що в порожнинах цеоліту типу А з вузькими вікнами утворюються невзаємодіючі лінійні кластери As_2S_3 і As_2S_5 [49]. Розгалужені кластери $(\text{As}_2\text{S}_3)_n$, $n=2,3$ формуються в порожнинах цеоліту з широкими вікнами типу Х [49-51].

Висновки

В стеклах системи $\text{As}_y\text{S}_{1-y}$ в ланцюжковому наближенні максимальні довжини структурної кореляції $L = 1.48 \text{ нм}$ виявлені в концентраційному інтервалі $x = 0.2-0.3$ (середня координація $z=2,2 - 2.3$). Близький порядок стекел в цьому інтервалі формується с.о. $\text{AsS}_{3/2}$, S_n і S_8 . В інтервалі $x = 0.3-0.4$ ($z = 2.32-2.4$) L досягають мінімуму $L=1.42 \text{ нм}$. При $x=0.4$ ($z=2.4$) структура с- As_2S_3 і відповідно ланцюгових

кластерів сформовані тригональними с.о. $\text{AsS}_{3/2}$. В моделі НДС закономірність зміни радіуса структурної кореляції R_c зі складом аналогічна, але по величині R_c вдвічі менше. Максимальна усереднена густина і максимальна динамічна стійкість стекел в системі $\text{As}_y\text{S}_{1-y}$ відповідають мінімуму L при $x = 0.4$. Це найменше значення довжини не випадкової взаємодії атомів (структурної кореляції) може бути зв'язано з зростанням міжланцюгової взаємодії лінійних кластерів і їх конформації, що спричиняє зменшення міжкореляційної віддалі L . При відхиленні складу в бік збагачення миш'яком ($x > 0.4$) і появі в матриці структури стекел розрихляючих с.о. $\text{As}_2\text{S}_{4/2}$ спостерігається зменшення динамічної стійкості бінарних стекел і збільшення розмірів довжини структурної кореляції до 1.8 нм . В залежності від середнього координаційного числа в ряду бінарних стекел $\text{As}_2\text{S}_3(2.4)$ - $\text{GeS}_2(2.66)$ - $\text{Ge}_2\text{S}_3(2.8)$ довжина ланцюжків відповідно змінюється як $1.42-2.24-1.25 \text{ нм}$. Стеклам з більшим значенням довжини ланцюжка відповідає менше значення пружних постійних (динамічної стійкості).

Автори висловлюють подяку Мателешко Н.І., Фейса І.І. за всебічну допомогу, Феделеш В.І., Циуляну Д.І. за проведення вимірювань швидкості ультразвуку.

1. Открытие 28 (СССР) Стеклообразные полупроводники. ФТИ им. А.Ф.Иоффе АН СССР: авт. откр. Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т. - приоритет январь 1955, г.Москва.
2. Ioffe A.F., Regel A.R. Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors// In: Progress in semiconductors. - London, 1960. - Vol.4., N 20. - P.237-291.
3. Вайполин Л.А., Порай-Кошиц Е.А. Структура стеклообразных халькогенидов мышьяка// ФТТ, 1960, - Т.2, N 7.- С.1656-1665.
4. Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. -М.: Мир, 1979. - 437 с.
5. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. -М:Мир, 1986. -558 с.

6. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. - Л.: Наука, 1988. - 68 с.
7. Губанов А.И. Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. -М-Л, Изд. АН СССР, 1963. - 260 с.
8. Бонч-Бруевич В.Л. Квазиклассическая теория движения частиц в случайном поле. -М., Изд.МГУ,1969. - 260 с.
9. Cohen M.N., Fritzsche N., Ovshinsky S.R. Simple band model for amorphous semiconducting alloys//.- Phys. Rev. Lett., 1969. -Vol.22, N 20.- P.1065-1068.
10. Мюллер Р.Л. Химия твердого тела и стеклообразное состояние. В кн.: Химия твердого тела. Л., Изд. ЛГУ, 1965.- С.9-63.
11. Yung C.Y., Paesler M.A., Sayers D.E.. Chemical order in As_xSi_{1-x} system: An x-ray absorption spectroscopy study// Phys.Rev.B. - 1989. Vol.39.N14. -P.342-351.
12. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников.Л., Изд.ЛГУ, 1972. - 248 с.
13. Кокорина В.Ф. Полимерные представления Р.Л.Мюллера и В.В.Тарасова и классические аспекты стеклообразования// В сб.: Новые идеи в физике стекла. М.,1987. - С.3-10.
14. Костышин М.Т., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Об эффекте фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев находящихся на металлических подложках.//ФТТ, 1966.-Т.2, N2.- С.571-572.
15. Захаров В.П., Герасименко В.С. Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии. -К: Наукова думка.1976.-248 с.
16. Артамонов В.В., Бережинский Л.И., Блецкан Д.И., Валах М.Я. Колебательные спектры кристаллических и стеклообразных халькогенидов германия.- Украинский физический журнал// 1979.- Т..24, N 3. - С.334-339.
17. Блецкан Д.И. Фононные спектры и электронные явления в упорядоченных и неупорядоченных халькогенидах германия. Автореферат докт. дисс. К., 1984.-32 с.
18. Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых расплавов. -М.: Металлургия, 1984. - 176 с.
19. Свечников С.В., Химинец В.В., Довгошей Н.И. Некристаллические халькогениды и халькогалогениды в опто- и микроэлектронике. Киев: Наукова думка, 1992. – 292 с.
20. Бродский М.Х. Комбинационное рассеяние света в аморфных полупроводниках. В кн.: Рассеяние света в твердых телах./Под ред. М.Кардоны. -М.:Мир, 1979.- С.239-289.
21. Lucovsky G. Structural interpretation of the infrared and Raman spectra of amorphous semiconductors.// In : Proc. 2nd Int. Conf. On Amorf. And Liquid Semicond. Garmish-Partenkirchen, FRG. London. 1974.-Pp.1899-1920.
22. Taylor P.C., Bishop S.B., Mitchel D.L., Treacy D. Layer model for vibrational absorption in chalcogenide glasses based on layer-structure compounds.// In : Proc. 2nd Int. Conf. On Amorf. And Liquid Semicond. Garmish-Partenkirchen, FRG. London. 1974. - P.1267-1273.
23. Shuker R., Gammom R.W. Raman scattering selection rule breaking and density of states in amorphous materials. // Phis. Rev. Lett. -1970, vol.25, N 4. - Pp.222-225.
24. Малиновский В.К. Неупорядоченные твердые тела: универсальные закономерности в структуре, динамике и явлениях переноса//ФХС.-1999,т.4 №5 - с.805-808.
25. Zachariasen W.N. The atomic arrangement in glass. // J. Amer. Chem. Soc. - 1932.Vol.54. N 10. - Pp.3441-3851.
26. Лебедев А.А. О полиморфизме и отжиге стекла. // Труды ГОИ. - 1921.Т.2. N 10. - С.1-20.
27. Phillips J.C. Topology of covalent non-crystalline solids. Medium -range in chalcogenide alloys a-Si(Ge). // J. Non-Cryst. Sol., 1981.-Vol.43.N 1.- Pp.37-47.
28. Price D.L., Susman S., Wright C. Probing medium-range order in chalcogenide glasses by neutron scattering and optical

- spectroscopy. *J. Non-Cryst. Sol.* - 1983.Vol.59-60.N1. - Pp.167-170.
29. Lucovsky G., Wong C.K., Pollard W.B. Vibrational properties of glasses : intermediate range order. // *J. Non-Cryst. Sol.* - 1983.Vol.59-60. N 2. - Pp. 839-846.
 30. Malinovsky V.K., Novikov V.N., Sokolov A.P. Investigation of structural correlation in disordered materials by Raman scattering measurements. // *J. Non-Cryst. Sol.* - 1987.Vol.90.N 1-3. - Pp. 485-488.
 31. Бакай А.С. Поликластерные аморфные тела. -М.: Энергоатомиздат. - 1987.- 181с.
 32. Лихачев В.А., Шудегов В.Е. Дисклинации в аморфных материалах.// Экспериментальные исследования и теоретическое описание дисклинаций. - Л.: Наука. 1984. - С.93-108.
 33. Orbach R. Dynamics of fractal networks. // *Science.* -1986.Vol.231.N 2. - Pp.1270-1278.
 34. Берча Д.М., Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю., Туряница И.Д. Сложные халькогениды и халькогалогениды (получение и свойства). - Львов. Выща школа.1983. – 181 с.
 35. Дембовский С.А., Чечеткина Е.А. Стеклообразование. –М.: Наука, 1990.- 278 с.
 36. Thorpe M., Cai J. Mechanical and vibrational properties of network structure.// *J. Non-Cryst. Sol.* - 1989.Vol.114.N 1. -Pp. 19-24.
 37. Tanaka K. Structural phase transitions in chalcogenide glasses.// *Phys. Rev. B.* - 1989.Vol.39. N 2. -Pp. 1270-1278.
 38. Sparks M. Material for high-power window and mirror coatings and multilayers dielectric reflectors.// U.S. Dep.Commer. NBS Publ. -1976. N 462. - Pp. 203-213.
 39. Алешин И.В., Дворников Г.Д., Имас Я.А., Прошин В.И., Солядинов В.С., Шатилов А.В. Связь оптического пробоя стекол с их структурой. Оптико-механическая промышленность. - 1975. № 3.- С. 17-20.
 40. Alexander S. Vibrations of fractals and scattering of light from aerogels. *Phys. Rev. B.* - 1989. Vol.40.N11.-Pp. 7953-7965.
 41. Полтавцев О.Ю. Структура ближнего порядка многокомпонентных халькогенсодержащих стекол. Автореферат канд. дисс. -Ужгород.1992. -17 с.
 42. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. -М.:Наука, 1984. - 176 с.
 43. Мица В.М. Колебательные спектры с структурные корреляции в бескислородных стеклообразных сплавах. - Киев. УМК ВО, 1992. -56 с.
 44. Novikov V.T., Surovtsev N.V. Spatial structure of boson peak vibrations in glasses. *Phys. Rev. B.*- 1999.Vol.59.N 1. - Pp.38-41.
 45. Birgit Effe, Cappelletti,R,L. Neutron inelastic scattering study of Se-As-Ge glasses: A test of the vibrational isocoordinate rule// *Phys. Rev. B.*- 1999. Vol. 59.N 6. - Pp.4119- 4124.
 46. Mitsa V., Fejsa I. Raman spectra of chalcogenides implanted into pores of zeolites/ *J. Molec. Structure.* - 1997. Vol. 410-411. - Pp.263-265.
 47. Fejsa I., Mitsa V., Bletskan D. Raman spectra of X-GeS zeolite matrices and stucture of As-Ge₂S₃ glasses. - 1999. Vol. 480-481. - Pp. 695-697.
 48. Billes F., Mitsa V., Fejes I., Mateleshko N., Fejesh I. Calculation of the vibrational spectra of arsenic sulfide clusters. *Journal Molecular Structure*-1999. Vol.513. - Pp. 109-115.
 49. Mitsa V. Structural changes in GeS₂ - based glasses with a small arsenic content/ *Functional Materials.* - 1999. Vol. 6.N 3. - Pp. 525- 529.
 50. Fejes I., Billes F., Mitsa V. A theoretical study of the effect on the vibrational spectrum of the stepwise sulfur by selenium substitution in arsenic pentasulfide/ *Journal of Molecular Structure (Theochem)* – 2000. Vol.531. – Pp.407-414.
 51. Mateleshko N., Veres M., Mitsa V.,Melnichenko T., Rosola I. Spectral dimensions and free volume in As_xS_{1-x} glasses/- *Physics and Chemistry of Solid State(Ukraine).* – 2000, Vol.1, N2.- Pp. 241-244.

52. Nemkristalyos szilard anyagok szerkezete
es spectroscopiai vizsgalata. Kokenyesi

S., Mitsa V., Beszeda I., Hadhazy T / -
Uzhgorod: Patent, 1994. - 102 p.

DYNAMIC STABILITY AND SIZES OF CHAIN-LIKE CLUSTERS IN WIDE GAP NON-CRYSTALLINE SEMICONDUCTORS

***V.M.Mitsa, **V.V.Chiminets**

*Uzhgorod State University, 88000, Uzhgorod, Voloshin Str. 32.

**Tranhtcarpatian institute of the method of application of teaching and education, improvement
of professional skill of the pedagogical personnels

In As_yS_{1-y} glasses with the growth of the average coordination $2.1z < 2.4$ the decrease in the intensity of low-frequency (LF) boson maximum in Raman spectra and a "violet" shift of ω_B , the reduction in dimensions of chain clusters (L) and rise in dynamic stability has been observed. Linear dimensions L agree well with the diameter of zeolite pores at artificial dispersion of a chalcogenide into clusters. In the variety of As_2S_3 ($z=2.4$) – $GeS_2(2.66)$ - $Ge_2S_3(2.8)$ L varies as 1.42-2.24-1.25 nm, correspondingly. The smaller value of dynamic stability of glasses corresponds to the larger value of L. Based on the analysis of the Raman spectra and quantum-mechanical calculations of vibration frequencies for chalcogenide clusters by ab initio method it has been established that narrow windows in a zeolite of A-type stimulate the penetration of only linear clusters of As_2S_3 and As_2S_5 -type into the pores. While injecting clusters the dimensions of windows confine the penetration of branched clusters $(As_2S_3)_n$, $n=2-3$ and molecules S_8 into the pores whose dimensions are larger than those of zeolite windows. The branched system of clusters is formed in the pores of a zeolite of X-type with wide windows. The Raman spectra of zeolite matrix with dispersed into clusters X- $As_{22}S_{78}$ chalcogenide and c- $As_{22}S_{78}$ bulk glass in the region of valence vibrations are similar.



Володимир Михайлович Міца – доцент кафедри твердотільної електроніки

Народився в 1950р. Закінчив фізичний факультет УжДУ в 1972р. Дисертацію на звання кандидата фіз.-мат. наук захистив в 1980р.



Василь Васильович Химинець – завідувач кафедри педагогіки Закарпатський інститут методики навчання і виховання, підвищення кваліфікації педагогічних кадрів

Народився в 1948 р. Закінчив фізичний факультет УжДУ в 1971р. Дисертацію на звання кандидата фіз.-мат. наук захистив в 1975 р, докторську – у 1985 р., доктор ф.-м.н., професор