

УДК 539.213;535.21

СПЕКТРИ КР ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$

О. Б. Кондрат, В. М. Міца, Н. І. Попович

Ужгородський національний університет,
Волошина, 54, Ужгород, 88000, Україна
E-mail: kon_alex@gala.net

Анотація

СПЕКТРИ КР ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$

О. Б. Кондрат, В. М. Міца, Н. І. Попович

Досліджено вплив технологічних умов одержання стекол GeS_2 на структурні зміни в c-GeS_2 . Виявлено, що з ростом температури розплаву в спектрі комбінаційного розсіювання досліджуваного скла з'являються смуги, характерні для $\alpha\text{-Ge}$ та кристалічного c-GeS в поляризації $ba+(ca)$. Враховуючи еволюцію спектрів КР стекол c-GeS_2 при збільшенні температури розплаву, від якої велось загартовування, складну смугу в області $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ можна розглядати як накладання смуг, характерних для $\alpha\text{-Ge}$ і c-GeS . Із КР спектрів високо- та низькотемпературних модифікацій дисульфиду германію та з розрахунків коливань ланцюжків у моделі валентного силового поля встановлено, що коливання деформованих тетрадрів $\text{GeS}_{4/2}$ типу A_1 відповідають за найбільш інтенсивну коливну моду КР спектрі $\beta\text{-GeS}_2$ при 362 cm^{-1} .

Розраховано енергетичне положення верхньої частини валентної зони (E_v) і дна зони провідності (E_c) сполуки Ge_nS_m . Визначено енергетичне положення електронних станів, утворених атомами Ge_{4p} , кластерами Ge_{sp^3} та кластерами S_n . Побудована гіпотетична залежність енергетичного положення E_v і E_c від міжатомної відстані, розраховані значення енергії електронних станів E_s , $E^{\text{Ge-Ge}}$, E^{Gesp^3} та рівня Фермі E_F . Для сполуки GeS_2 на енергетичній діаграмі виділені імовірні розрахункові положення енергетичних рівнів, які пов'язуються з фазами S_n , $\alpha\text{-GeS}_2$, Ge_2S_3 , Ge-Ge , Ge_{sp^3} та LP-станами сірки.

Ключові слова: спектр комбінаційного розсіювання, нанокластери, міжатомна відстань, електронна структура.

Abstract

RAMAN SPECTRA AND ELECTRONIC STRUCTURE OF $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ CHALCOGENIDE GLASSES

A. Kondrat, V. Mitsa, N. Popovich

The influence of technological synthesis conditions of GeS_2 glass on structural changes in g-GeS_2 has been investigated. In the Raman spectra of glass synthesized with the increased melt temperature the new vibration modes characteristic Raman modes of c-GeS at polarization $ba+(ca)$ were observed. Taking into account the evolution of Raman spectra of GeS_2 glasses synthesized by melt quenching from different temperatures the complex mode at $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ can be interpreted as superposition of modes characteristic of $\alpha\text{-Ge}$ i c-GeS . With the high- and low- temperature modifications of germanium disulphide and the calculations of chain vibrations in valence force field model (approximation) the vibrations of deformed A_1 $\text{GeS}_{4/2}$ tetrahedral can be associated with most intensive Raman modes at 362 cm^{-1} in the spectra of $\beta\text{-GeS}_2$.

Using a method based on method of linear combination of atomic orbitals and method of pseudo-potential the energy levels of top of the valence band (E_V) and bottom of the conduction band (E_C) of Ge_nS_m were calculated. The energy levels of electronic states of Ge_{4p} atoms, Ge_{sp^3} clusters, and S_n clusters were calculated. The hypothetical dependence of E_V and E_C energies versus interatomic distance and calculated energies of electronic states of E^s , E^{Ge-Ge} , E^{Gesp^3} and Fermi levels E_F were constructed. For the GeS_2 compositions in the energy diagram the calculated probable energy levels of S_n , $\alpha-GeS_2$, Ge_2S_3 , $Ge-Ge$, Ge_{sp^3} phases and LP-states of sulfur were shown.

Keywords: Raman scattering spectra, nanoclusters, interatomic distance, electronic structure.

Аннотация

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ Ge_xS_{1-x}

А. Б. Кондрат, В. М. Мица, Н. И. Попович

Исследовалось влияние технологических условий получения стёкол GeS_2 на структурные изменения в $c-GeS_2$. Установлено, что с увеличением температуры расплава в спектре комбинационного рассеивания исследуемого стекла появляются полосы, характерные для $a-Ge$ и кристаллического $c-GeS$ в поляризации $ba+(ca)$. Учитывая эволюцию спектров КР стекла $c-GeS_2$ с увеличением температуры расплава, от которой производилось закаливание, сложную полосу в области $200-300\text{ см}^{-1}$ можно рассматривать как наложение полос, характерных для $a-Ge$ и $k-GeS$. КР спектры высоко- и низкотемпературных модификаций дисульфида германия и расчеты колебаний цепочек в модели валентного силового поля показывают, что колебания деформированных тетраэдров $GeS_{4/2}$ типа A_1 отвечают наиболее интенсивной колебательной моде КР спектров $\beta-GeS_2$ при 362 см^{-1} .

Произведен расчет энергетического положения верха валентной зоны (E_V) и дна зоны проводимости (E_C) соединения Ge_nS_m . Определено энергетическое положение электронных состояний, созданных атомами Ge_{4p} , кластерами Ge_{sp^3} и кластерами S_n . Построена гипотетическая зависимость энергетического положения E_V и E_C от межатомного расстояния, рассчитаны значения энергии электронных состояний E^s , E^{Ge-Ge} , E^{Gesp^3} и уровня Ферми E_F . Для соединения GeS_2 на энергетической диаграмме выделены вероятные расчетные положения энергетических уровней, которые можно связывать с фазами S_n , $\alpha-GeS_2$, Ge_2S_3 , $Ge-Ge$, Ge_{sp^3} и LP-состояниями серы.

Ключевые слова: спектр комбинационного рассеяния, нанокластеры, межатомное расстояние, электронная структура.

1. Вступ

Практичне застосування халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) у сучасній оптоелектроніці потребує не тільки відомостей про структуру і властивості стекл, а й достовірних кількісних даних про їх структуру в нанометровому масштабі та про можливості керування нею [1]. Тому на даний час спостерігається інтенсивне зростання частки теоретичних та експериментальних робіт по вивченню впливу структурних флуктуацій у ХСН на їх оптико-електронні властивості [2,3]. З'ясування природи спектрів оптичного поглинання дає можливість зрозуміти механізми підзонних фотоіндукованих явищ у ХСН, прикладом прояву

яких на нанорівні є оптико-механічний ефект. Густина станів в енергетичній псевдошліні стекл може бути виміряна за допомогою фотомісійних методів, однак роздільна здатність таких методів є невисокою. Аналіз особливостей резонансного КРС у напівпровідниках показує, що у випадку співпадання енергії збуджуючих фотонів з енергією E_i електронних оптичних переходів у спектрі, знятому при $h\nu=E_i$, відбувається підсилення відповідних смуг. Очікується, що через розупорядкування структури рівень E_i в енергетичному спектрі скла може розширитись у зону. Тому, досліджуючи залежність форми і положення смуг у спектрах КРС стекл від енергії збуджуючих фотонів, можна

отримати інформацію про розподіл та енергетичне положення густини електронних станів у псевдощілині ХСН. Подальша інтерпретація спектрів КРС дає можливість визначити структурну природу оптичного поглинання. Наявність ковалентних зв'язків у стеклах дозволяє використати першопринципні методи для проведення розрахунків частотного спектру кластерів. Поєднання розрахованих і вимірних спектрів КРС збільшує достовірність віднесення спостережуваних коливних смуг до певних зв'язків та структурних угруповань, що також дозволяє уточнити природу виділених наночастинок. Невивченим залишається питання про вплив варіації складу для всіх композицій у складних стеклах на виділення наночастинок і структуру ближнього порядку (БП) у цих виділеннях. Найбільш зручним модельним об'єктом для перевірки положень сучасних теорій про вплив зміни складу стеклокераміки на зв'язність структури та енергетичні стани в псевдощілині при виділенні наночастинок і впровадженні нанокластерів у склоподібну матрицю є сплави системи Ge-S, що мають широку область склоутворення, в межах якої легко змінювати склад, та обумовлене ним значення координаційного числа z вздовж різних розрізів. Висока прозорість стеклокераміки системи Ge-S у видимій та ІЧ областях спектру робить їх перспективними також і з практичної точки зору.

2. Методика досліджень

Синтез склоподібних матеріалів системи GeS_2 здійснювався із елементарних компонент чистоти "ОСЧ" В-5 в кварцевих ампулах. Вихідні компоненти зважувались із точністю до 10^{-7} кг і насипалися у відпалені кварцеві ампули, попередньо оброблені концентрованою азотною кислотою і промиті дистильованою водою. Наповнені шихтою ампули прогрівалися до температури 400–450 К для усунення парів води і запаювалися під тиском порядку 10^{-4} торр. Процес синтезу стеклокераміки для дослідження впливу технологічних умов на структуру і властивості c-GeS_2 був дещо складнішим. Спочатку ампула з шихтою нагрівалася з швидкістю 250 К/год до температури 800 К і витримувалася протягом 5 годин. Це дозволило зменшити тиск парів сірки в ампулах і запобігти їх розриву в процесі синтезу. Потім температура підвищувалася до 1200 К з швидкістю порядку 100 К/год. Розплав при цій температурі витримувався протягом 10

год., а потім охолоджувався у воді з швидкістю 150 К/с. Отримані зразки були однорідними і не містили включень кристалічної фази. Після такого попереднього синтезу зразок c-GeS_2 розділявся на три рівні частини, які знову завантажувалися у кварцеві контейнери, відкачані до тиску 10^{-4} торр, і запаювалися. Кожна з цих ампул згодом нагрівалася з швидкістю 100 К/год до чотирьох різних температур синтезу T_c (1173, 1273, 1373, 1473 К). При досягненні вказаних температур розплав витримувався на протязі 10 год й охолоджувався із швидкістю 150 К/с.

При дослідженні КРС стеклокераміки у макроконфігурації важливими є як якість зразків (відсутність мікротріщин, включень і т.д.), так і їх геометрія (розміри, форма). Зразки для вимірювань вирізалися у вигляді пластинок та оброблялися в суміші води і шліфувального порошку М10 і М5. Кінцеве промивання отриманої пластинки проводилося в чотирихлористому водні (HCl_4).

Для вимірювань КРС використовувалася високороздільна спектроскопія КРС з фур'є-трансформацією. Вимірювання здійснювалися на Bruker IFS-66 інтерферометрі з CCD-детектором, приєднаним до Bruker FRA 106 КРС модуля. В якості джерела збудження використовувався Nd:YAG лазер потужністю більше 500 мВт з довжиною хвилі випромінювання $\lambda_{36} = 1064$ нм ($E_{36} = 1.17$ еВ). При дослідженні КРС стеклокераміки вихідна потужність лазерного випромінювання складала 90 мВт. Вимірювання проводилися при кімнатній температурі з використанням 180° конфігурації. Роздільна здатність спектрометра складала ~ 1 cm^{-1} . При вимірах охоплювався широкий спектральний діапазон від 50 до 3600 cm^{-1} для стоксової частини спектру.

Моделювання діаграми енергетичних зон сполуки Ge_nS_m з електронними станами в забороненій зоні виконано методом, що базується на методі лінійної комбінації атомних орбіталей і псевдопотенціалу [4]. Тут використані універсальні параметри сильного зв'язку, які містять величини термів Хартрі-Фока [5]. Енергетичне положення електронних станів у забороненій зоні, які відповідають кластерам S_m , Ge-Ge гомополярним зв'язкам, гібридизованим та $\text{Ge } sp^3$ кластерам визначалися в такій послідовності: вираховувалося енергетичне положення максимуму валентної зони (E_v), утвореного зв'язаними орбіталями, зони "усамітнених" елект-

ронних пар ($E_{LP} + \Delta E_{LP}$), дна зони провідності (E_c), рівня Фермі (E_F), гібридизованих станів (E_{Ge}^h) (процедура розрахунків детально описана в [6]). Далі визначалося енергетичне положення електронних станів кластерів Ge 4р та Ge sp^3 і будувалася залежність енергій E_v і E_c від між-атомної відстані d (вважається, що енергетичне положення E^{Sm} , E^{Ge-Ge} , E_F , $E^{Ge sp^3}$ та ($E_{LP} + \Delta E_{LP}$) не змінюється).

3. Результати та їх обговорення

3.1. КР спектри $c\text{-GeS}_2$ при зміні фізико-технологічних умов одержання

Змінюючи тиск і температуру загартовування рідкої фази при синтезі стекел, можна одержати тверду речовину одного й того ж складу, але різної густини і будови (рис.1). У процесі склоутворення кисневих стекел спостерігається включення в їх структуру цілих блоків (усічених кластерів) фрагментів, характерних для кристалічних аналогів [7,8]. Відмітимо, що дифракційні дані вказують на те, що в ізоелектронному аналозі SiO_2 — склоподібному дисульфіді германію ($c\text{-GeS}_2$) — структурні кореляції на мезоскопічних відстанях ~ 2.0 нм одного й того ж порядку, що і в кисневих стеклах [9].

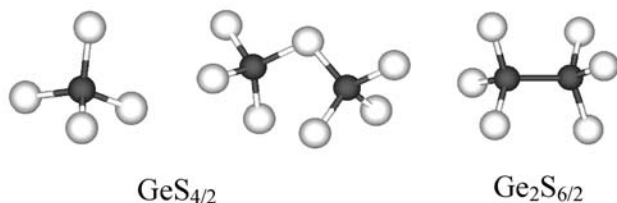


Рис. 1. Структурні моделі кластерів $\text{Ge}_n \text{S}_m$ для розрахунків.

На рис. 2 наведені нерезонансні спектри макро-КРС стекел $\text{GeS}_2(T_x)$, виміряні при довжині хвилі Nd:YAG лазера — $\lambda_{36.1} = 1064$ нм. Основною спільною характеристикою всіх спектрів є смуга при 342 cm^{-1} , характерна для валентних A_1 коливань основних структурних одиниць — тетрадрів GeS_4 [10]. Окрім незначної різниці інтенсивностей у спектральній області $300\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$, значних відмінностей в спектрах різних зразків (окрім GeS_2, T_4) виявлено не було — спостерігаються дві КР-активні смуги при 370 і 433 cm^{-1} . Природа цих двох смуг ще й досі дискутується [11]. У загальному мода A_1^c при $\sim 370 \text{ cm}^{-1}$ (т.з. мода-супутник до A_1) асоці-

юється з наявністю середнього порядку (СП) в стеклах.

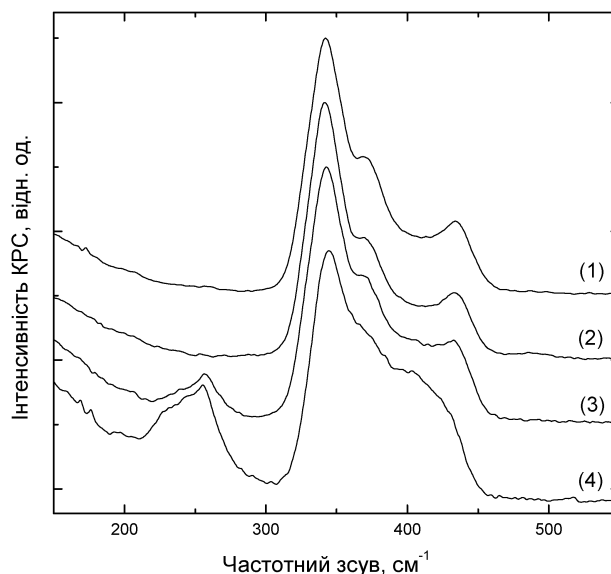


Рис. 2. Нерезонансні спектри макро-КРС з Фур'є трансформацією скла $c\text{-GeS}_2$, синтезованого при різних температурах. Довжина хвилі збуджуючого випромінювання $\lambda_{36.1} = 1064$ нм. (1.17 eV, Nd:YAG, Bruker IFS 66/FRA 106): 1) T_1 ; 2) T_2 ; 3) T_3 ; 4) T_4 .

Можливе інтерпретування цієї моди як моди коливань тетрадрів, з'єднаних по ребру [12]. Є також принаймні два типи інтерпретації природи смуги при 433 cm^{-1} . Це насамперед наявність у матриці структури стекел бі-тетрадрів, у яких GeS_4 з'єднані по ребру, а також наявність кінцевих S-димерів (наприклад, в структурах типу кластеру Філіпса).

Значні зміни спектрів КРС $c\text{-GeS}_2$ при зміні умов синтезу були зафіксовані в області $300\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$. Як видно з рис. 2 (криві 3 і 4) в спектрах КРС $c\text{-GeS}_2$, синтезованих від високих температур розплаву ($T_3 = 1373 \text{ K}$, $T_4 = 1473 \text{ K}$) з'являється досить інтенсивна смуга з максимумом при 256 cm^{-1} , яка була приписана етаноподібним с.о. Ge-Ge зв'язками. Ця смуга виявилась дуже чутливою до умов синтезу стекел і не спостерігалась у зразках, синтезованих від температур, нижчих за T_3 (рис.2, криві 1,2). Слід відмітити помітну асиметрію смуги при 256 cm^{-1} з перегином при 237 cm^{-1} .

3.2. Електронна структура стекел системи Ge-S.

На рис.3 наведено принцип побудови діаграми енергетичних зон сполуки GeS_2 (рис.3,а) і визначення положення енергетичних рівнів

у забороненій зоні (рис.3,б). Використані такі позначення: Ge4p, Ge4s, Ge sp³ і S 3p — атомні терми; σ, σ* — зв'язуючі й антизв'язуючі стани; ΔE_{s-o} — спін-орбітальне розщеплення; V₁^σ, V₁^{σ*} — енергія металевості зв'язуючих і антизв'язуючих станів; U/2 — внутріатомне кулонівське відштовхування. Розраховані й експериментальні (в дужках) дані для порогу фотоемісії і ширини оптичної зони наведені в електронвольтах. З рисунків видно, що верх валентної зони GeS₂ сформований LP-станами

сірки S 3p. У забороненій зоні такої сполуки можуть спостерігатися енергетичні рівні, сформовані гомополярними Ge - Ge зв'язками і S_n кластерами. Слід відмітити, що наявність S_n кластерів не може викликати розмиття зони провідності, а рівні, утворені гомополярними S-S зв'язками, потрапляють у валентну зону. Наведені на рис.3 (а) розраховані значення ширини забороненої зони і порогу фотоемісії добре корелюють з експериментально визначеними (наведені в дужках).

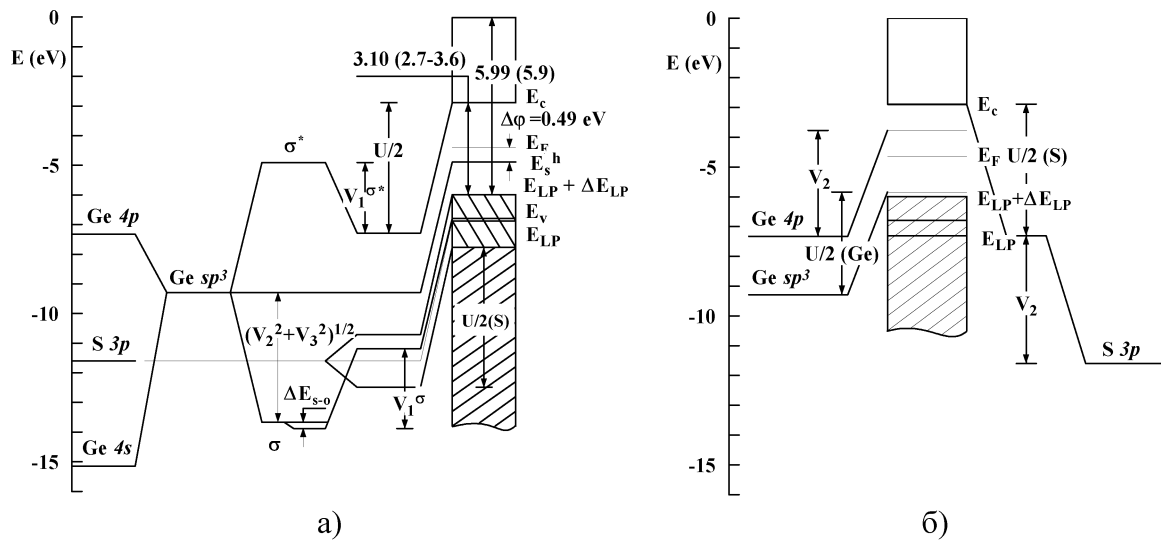


Рис.3. Схеми переходу від атомних термів до енергетичних зон (а) і до утворення енергетичних рівнів, сформованих гомополярними зв'язками Ge - Ge і S - S та S_n кластерами (б) для GeS₂.

Рис.4(а) ілюструє залежність енергетичних параметрів від можливих міжатомних відстаней для системи Ge-S. Така залежність дає можливість визначити ширину забороненої зони для будь-якого складу Ge_xS_{100-x}. Для наглядності на рисунку стрілками показані експериментально визначені величини міжатомної відстані для α- і β-модифікацій і аморфного GeS₂. Видно, що має місце розкид експериментальних значень d.

На рис.4(б) наведена розрахована діаграма енергетичних зон сполуки GeS₂ та положення енергетичних станів, які можуть утворюватися в забороненій зоні. Бачимо, що α-модифікація GeS₂ повинна призводити до розщеплення нижньої частини зони провідності E_{α-GeS2} = 0,02 еВ. Як вже було відмічено, верх валентної зони

сформований LP-станами сірки S 3p, які можуть заповнюватися як завгодно, тому можливе розщеплення зони.

Даний підхід до розрахунку енергетичних параметрів зонної структури дозволяє більш глибоко зрозуміти механізми переносу носіїв заряду, особливості поглинання світла в області краю поглинання, а також фотоструктурні перетворення у стеклах

Підтвердженням зробленим розрахунками електронної структури стекел Ge_xS_{100-x} служить концентраційна зміна положення краю власного стекел (рис.5) [13]. Для складу Ge₄₀S₆₀, який відповідає Ge₂S₃, ширина псевдозабороненої зони різко зменшується внаслідок утворення кластерів Ge₂S_{6/2} та SGe_{3/3}.

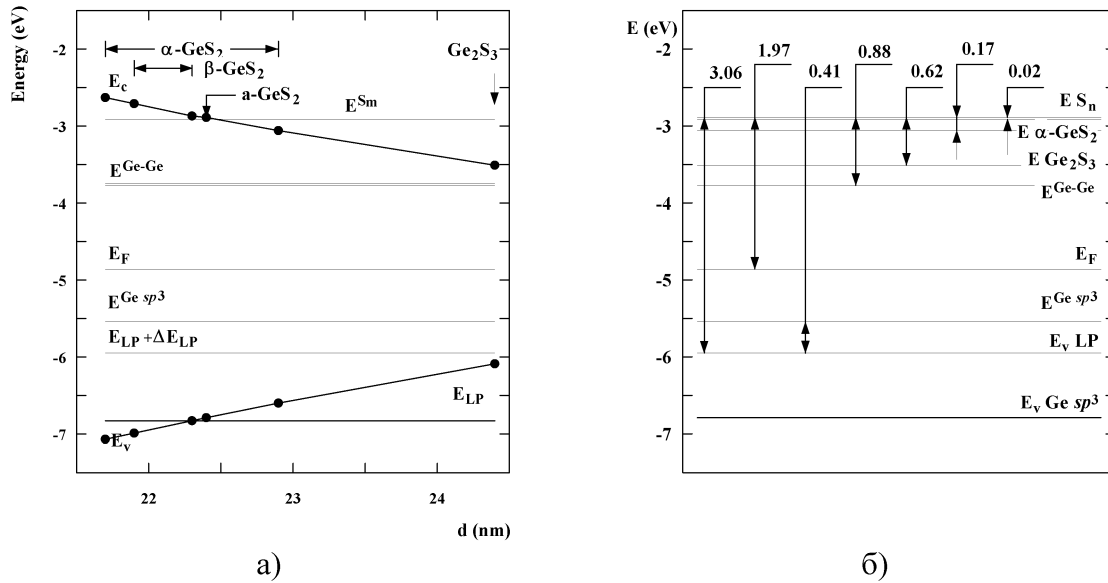


Рис.4. Залежність міжатомної відстані від ширини оптичної зони для сполуки $Ge_n S_m$ (а); можливі стани в забороненій зоні скла GeS_2 (б).

Таблиця

Енергетичні параметри для сполуки $Ge_n S_m$: E_c — енергетичне положення нижньої частини зони провідності, E_v — енергетичне положення верху валентної зони, E_g — ширина псевдозабороненої зони, ΔE_c — розмиття зони провідності, ΔE_v — розмиття валентної зони.

Енергетичний параметр	a- GeS_2	α - GeS_2	β - GeS_2	Ge_2S_3
$-E_c, eV$	2.89	3.06	2.71	3.51
$-E_v, eV$	6.79	6.60	6.99	6.09
E_g, eV	3.2	4.28	3.54	2.58
$\Delta E_g = E_{g1} - E_{g2}, eV$	-	-0.38	0.36	1.32
$\Delta E_c = E_{c1} - E_{c2}, eV$	-	0.17	-0.18	0.62
$\Delta E_v = E_{v1} - E_{v2}, eV$	-	-0.19	0.20	-0.70
$\Delta E_v = \Delta E_g - \Delta E_c, eV$	-	-0.52	0.54	0.70

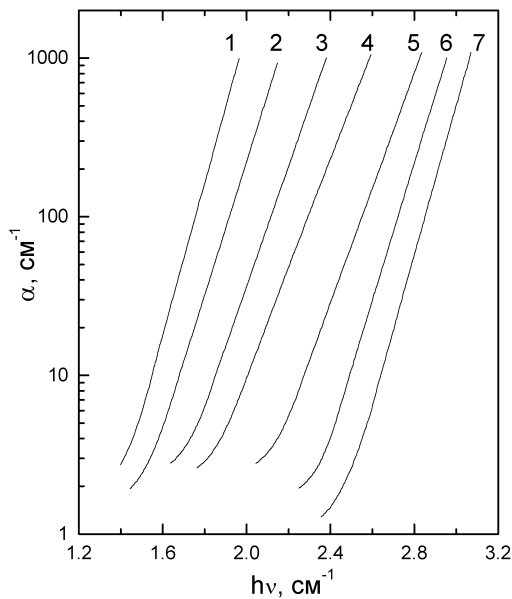


Рис. 5. Край власного поглинання стекел $Ge_x S_{100-x}$ при 293 К: 1) $x=41.6$; 2) $x=40$; 3) $x=38.4$; 4) $x=37$; 5) $x=35.7$; 6) $x=20$; 7) $x=33$ [13].

4. Висновки

1. Дослідження впливу температури розплаву (T_p) при швидкості гартування $v=1.5 \cdot 10^2$ К/с на структурні зміни в с- GeS_2 ($T_{p1}=1173$, $T_{p2}=1273$, $T_{p3}=1373$, $T_{p4}=1473$ К) виявило у спектрах КРС с- GeS_2 резонансну природу смуг при 370 і 433 cm^{-1} . Природа цих смуг пов'язується з наявністю в матриці структури стекел тетраедрів, з'єднаних по ребру. Було виявлено, що в с- GeS_2 структурно відмінною компонентою від основної матриці структури є нанокластери на основі с.о. $SGe_{3/3}$. При рості температури розплаву вище 1273 К спостерігається їх асоціація з утворенням мікрокристалітів моносουλфіду германію κ - GeS .

2. На основі методу лінійної комбінації атомних орбіталей і методу псевдопотенціалу здійснено моделювання діаграми енергетичних зон бінарних сполук $Ge_n S_m$ і визначено енергетичне положення станів у забороненій зоні з врахуванням нанорозмірного розділення фаз.

Література

1. Fairman R. and Ushkov B. *Semiconducting Chalcogenide Glass*. P.I–III. Elsevier, 2004. P.I. Glass formation, structure, and simulated transformations in chalcogenide glass — Vol.78. — 300 p.; P. II. Properties of chalcogenide glasses — Vol.79. — 182 p.; P.III. Applications of chalcogenide glasses — Vol.80. — 144 p.
2. Boolchand P., Georgiev D.G., Goodman B. Discovery of the intermediate phase in chalcogenide glasses // *J. Optoelect. Adv. Mat.* — 2001. — Vol.3. — P. 703–720.
3. Khare S.V., Nakhmanson S.M., Voyles P.M., Koblinski P., and Abelson J.R. Evidence from atomistic simulations of fluctuation electron microscopy for preferred local orientations in amorphous silicon // *Appl. Phys. Lett.* — 2004. — Vol.85. — P. 745–747.
4. Harrison W.A. *Elementary Electronic Structure* / New Jersey, London, Singapore, Shanghai, Hong Kong, Taipei, Chennai: World Scientific Publishing Co., 2004. — 838 p.
5. Mann J. B. *Atomic Structure Calculations, 1: Hartree-Fock Energy Results for Elements from Hydrogen to Lawrencium* / Springfield: Clearinghouse, 1967. — 22151.
6. Shchurova T. N., Savchenko N. D., Kondrat A. B., Opachko I. I. Auger analysis and simulation of electronic states for $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ - p-Si heterojunction // *Surface and Interface Analysis*. — 2006. — Vol. 38. — P. 448–451. — DOI: 10.1002/sia2297.
7. N. Mateleshko, V. Mitsa, R. Holomb. *Structural studies of technologically modified GeS_2 glasses and film* // *J. Physica B: Cond. Matter* — Vol. 349. — 2004. — P. 30–34.
8. Holomb R.M., Mitsa V.M. Simulation of Raman spectra of $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ glasses by the results of ab initio calculations of As_nS_m clusters vibrations // *J. Optoelect. Adv. Mat.* — 2004. — V.6, № 4. — pp. 1177–1184.
9. Holomb R., Mitsa V., Johansson P. Localized states model of GeS_2 glasses based on electronic states of Ge_nS_m clusters calculated by using TD-DFT method // *J. Optoelect. Adv. Mat.*, — 2005. — V.7. — pp. 1881–1888.
10. Holomb R., Johansson P., Mitsa V. and Rosola I. Local structure of technologically modified g- GeS_2 : resonant Raman and absorption edge spectroscopy combined with ab initio calculations // *Philosophical Magazine*. — 2005. — Vol. 85, №25. — P. 2947–2960.
11. Inoue K., Matsuda O. and Murase K. A comparison between the Raman modes of the tetrahedral network in amorphous and layered crystalline GeSe_2 // *J. Non-Cryst. Solids* — 1992. — Vol.150. — P. 197–201.
12. Jackson K., Briley A., Grossman S., Porezag D.V. and Pederson M.R. Raman-active modes of a- GeSe_2 and a- GeS_2 ; A first-principles study // *Phys. Rev. B*. — 1999. — Vol.60. — P. R14985– R14989.
13. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе: Монографія. — Ужгород: ВАН Видавництво “Закарпаття”, 2004. — 292 с.