

УДК 535.3

PACS 78.40.-q; 78.55.-m

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.64-74

Д.И. Блецкан<sup>1</sup>, В.Н. Кабацкий<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

<sup>2</sup> Мукачевский государственный университет, 89600 Мукачево, ул. Университетская, 26,  
e-mail: crystal\_lab457@yahoo.com

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И СТЕКЛООБРАЗНОГО ТИОГЕРМАНАТА СВИНЦА

Приводятся результаты сравнительного исследования спектров излучательной рекомбинации и возбуждения фотолюминесценции, температурной зависимости фотолюминесценции, люкс-яркостных характеристик кристаллического и стеклообразного  $\text{PbGeS}_3$  в интервале температур 77–300 К. Для обеих фаз тiogерманата свинца установлено наличие широкой ИК-полосы излучения с большим стоковским сдвигом, температурное гашение ФЛ, линейные люкс-яркостные характеристики, что указывает на однотипность собственных дефектов, создающих локализованные электронные состояния в глубине запрещенной зоны, контролирующие процессы излучательной и безызлучательной рекомбинации в упорядоченной и неупорядоченной фазах.

**Ключевые слова:** тiogерманат свинца, фотолюминесценция, температурное гашение ФЛ, спектры возбуждения, люкс-яркостные характеристики.

### Введение

Одним из наиболее интересных явлений, наблюдающихся в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) и их кристаллических аналогах, давших много информации о дефектных состояниях в щели подвижности, является фотолюминесценция (ФЛ). Исследования низкотемпературной фотолюминесценции направлены на изучение природы излучательных и безызлучательных центров, процессов генерации и рекомбинации неравновесных носителей в упорядоченных (кристаллических) и неупорядоченных (стеклообразных) полупроводниках. К настоящему времени, многочисленные исследования фотолюминесценции ХСП выполнены главным образом на бинарных стёклах  $\text{Ge}_x\text{Y}_{1-x}$  и  $\text{As}_x\text{Y}_{1-x}$  (где  $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ), однако не существует единого представления о

механизме явления и микроскопии центров излучательной рекомбинации в халькогенидных стеклах. Поэтому очень важно получить дополнительную информацию об излучательной рекомбинации в кристаллических ( $\kappa$ ) и стеклообразных ( $\sigma$ ) тройных халькогенидных полупроводниках со смешанной координацией (валентностью) катионов, к числу которых относится тiogерманат свинца ( $\text{PbGeS}_3$ ). Кристаллический и стеклообразный  $\text{PbGeS}_3$  являются высокоомными и фоточувствительными полупроводниками [1], что делает их перспективными для практического применения, например, в электрофотографии и фототермопластике [2].

Расчеты из первых принципов электронного энергетического спектра кристалла  $\text{PbGeS}_3$  с использованием метода функционала плотности показали [3], что он является непрямозонным

полупроводником. Результаты исследования спектров краевого поглощения  $\kappa$ - и  $c$ -PbGeS<sub>3</sub> в интервале температур 77–470 К изложены нами в работе [4]. Для кристалла установлена анизотропия температурного поведения края собственного поглощения, а именно для поляризации  $E||c$  в исследованном интервале температур наблюдается урбаховская форма края, тогда как для поляризации  $E||b$  имеет место почти параллельный сдвиг края поглощения в область меньших энергий с увеличением температуры. Отличительной особенностью спектров фундаментального поглощения стеклообразного PbGeS<sub>3</sub> по сравнению с бинарными стеклами GeS<sub>2</sub>, GeSe<sub>2</sub>, AsS<sub>2</sub>, AsSe<sub>2</sub> является наличие температурно-зависимого экспоненциального участка на краю фундаментального поглощения, подчиняющегося «кристаллическому» правилу Урбаха.

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования спектров излучения и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ), температурной зависимости интенсивности ФЛ, люкс-яркостных характеристик кристаллического и стеклообразного тиогерманата свинца.

### Методика эксперимента

Поликристаллическую шихту PbGeS<sub>3</sub> получали совместным сплавлением взятых в стехиометрическом соотношении образующих соединение элементов в вакуумированных до давления 0.013 Па кварцевых ампулах с применением вибрационного перемешивания расплава. Монокристаллы выращивали методом вертикальной направленной кристаллизации расплава (вертикальный метод Бриджмена). Условия выращивания кристаллов: температура горячей зоны

1140–1150 К; температура холодной зоны 1060–1070 К; температурный градиент в зоне кристаллизации 2–6 К/мм, скорость передвижения фронта кристаллизации 0.2–0.3 мм/ч. Кристаллы вырастали в виде цилиндра диаметром 18–20 мм и длиной до 60 мм и легко скалывались по плоскости спайности.

Кристаллическая решетка PbGeS<sub>3</sub> обладает моноклинной симметрией  $P2_1/c$  с параметрами решетки:  $a = 7.207$ ,  $b = 10.45$ ,  $c = 6.837$  Å,  $\beta = 105.62^\circ$ ,  $Z = 4$  [5], близкими к таковым [6]. Ближний порядок определяется тетраэдрическим окружением атома германия [GeS<sub>4</sub>] и  $\psi$ -октаэдрическими [PbS<sub>5</sub>•E•]. В PbGeS<sub>3</sub> атомы германия и их ближайшие тетраэдрические окружения – четыре атома серы – образуют бесконечные цепочки вдоль оси  $Z$ . Двухвалентные ионы Pb<sup>2+</sup> имеют октаэдрическое окружение из пяти атомов серы, дополненное неподеленной парой •E•. Указанные  $\psi$ -октаэдры [PbS<sub>5</sub>•E•], по причине отсутствия одного из лигандов, достаточно сильно искажены.  $\psi$ -Октаэдры [PbS<sub>5</sub>•E•], увязанные между собой общими ребрами, образуют зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль оси  $Z$ , которые через мостиковые атомы серы «сшивают» между собой тетраэдрические цепочки (GeS<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup>, что в итоге приводит к формированию гофрированных слоевых пакетов. Таким образом, кристаллы PbGeS<sub>3</sub> являются цепочечно-слоистыми.

Для исследования ФЛ кристаллические пластины необходимых размеров отслаивались путем скалывания слитков, имели гладкую зеркальную поверхность, не требующую дополнительной обработки. Фотолюминесценция наблюдалась со стороны свежесколотой поверхности пластин, ориентированных перпендикулярно оси  $c$ .

Стеклообразный PbGeS<sub>3</sub> получали закалкой расплава, находящегося при

температуре  $T_1 = 1150$  К или  $T_2 = 1220$  К, в воду. Общая масса навески составляла 10–12 г. Микроструктурный и РФА анализы показали, что все стекла были однородными и не содержали кристаллических включений. Для измерений ФЛ из объемного стекла вырезали плоскопараллельные пластины различной толщины, которые затем шлифовали и механически полировали. Использовались также естественные сколы стекла.

Исследования спектров фотолюминесценции и возбуждения ФЛ проведены на установке, собранной на базе двух монохроматоров МДР–2 и ДМР–4, один из которых служил для выделения возбуждающего света, а другой – для анализа излучения люминесценции. В качестве источника возбуждающего света использовалась ксеноновая лампа ДКСЛ мощностью 1000 Вт. Спектры ФЛ возбуждались с помощью ксеноновой лампы высокого давления, из спектра которой с помощью монохроматора ДМР–4 выделялся рабочий участок. Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) записывались в максимуме спектра ФЛ, а спектральное распределение люминесценции при возбуждении квантами, соответствующими максимуму СВЛ. Ввиду того, что в исследуемых стеклах наблюдается длинновременное затухание ФЛ в процессе стационарного возбуждения (эффект «усталости» ФЛ), приведенные спектры измерялись после установления квазистационарного состояния излучения, т. е. после того, как процессом усталости за время снятия самих спектров можно пренебречь. Для определения зависимости интенсивности ФЛ от уровня возбуждения (люксыяркостные характеристики) использовалась система нейтральных фильтров. Кинетика спада ФЛ из стационарного состояния исследовалась методом импульсного

синхродетектирования с пределом разрешения системы  $\sim 1$  мкс.

### Результаты и их обсуждение

Спектры фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции и краевого поглощения кристаллического и стеклообразного  $\text{PbGeS}_3$ , измеренные при  $T = 77$  К, приведены на рис. 1. Сравнительный анализ спектров краевого поглощения, ФЛ и ВФЛ показывает, что в кристаллическом и стеклообразном  $\text{PbGeS}_3$  полоса излучения имеет примесный характер, а межзонная излучательная рекомбинация не наблюдается. Из рис. 1 видно, что при возбуждении квантам света из области собственного поглощения в спектрах рекомбинационного излучения упорядоченной и неупорядоченной фаз наблюдается по одной достаточно широкой интенсивной полосе, энергетическое положение максимума которой  $h\nu_{max} = 1.04 \pm 0.005$  эВ для кристалла и находится в пределах 1.13–1.18 эВ для стекла. Таким образом, спектр излучения стекла  $\text{PbGeS}_3$  смещен в область высоких энергий относительно спектра излучения кристалла, что не характерно для бинарных соединений  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{GeSe}_2$ , для которых топологическое разупорядочение приводит к смещению максимума в спектре ФЛ в область меньших энергий [7–9]. Энергетическое положение максимума в спектре ФЛ кристалла  $\text{PbGeS}_3$  не соответствует энергии половины оптической ширины запрещенной зоны, а значительно меньше  $E_{\text{ФЛ}} < 1/2 E_g$ , в то время как для стекла  $E_{\text{ФЛ}} \approx 1/2 E_g$ , что характерно для стеклообразных халькогенидов мышьяка и германия [7–9]. Интенсивность люминесценции обеих фаз титогерманата свинца примерно одинакова. Как и в случае стехиометрических дихалькогенидов германия [7, 9], форма полос излучения кристаллического и стеклообразного титогерманата свинца в первом

приближении является симметричной и описывается распределением Гаусса:

$$S(h\nu) = \text{const} \cdot \exp\left[-(h\nu - E_{\text{фл}})^2 / \Delta^2\right], (1)$$

где  $E_{\text{фл}}$  – энергия максимума полосы излучения и  $\Delta$  – полуширина. Полуширина полосы излучения при 77 К равна  $\Delta_{\text{к}} = 0.41 \pm 0.005$  эВ для кристалла и  $\Delta_{\text{с}} = 0.375 \pm 0.005$  эВ для стекла.

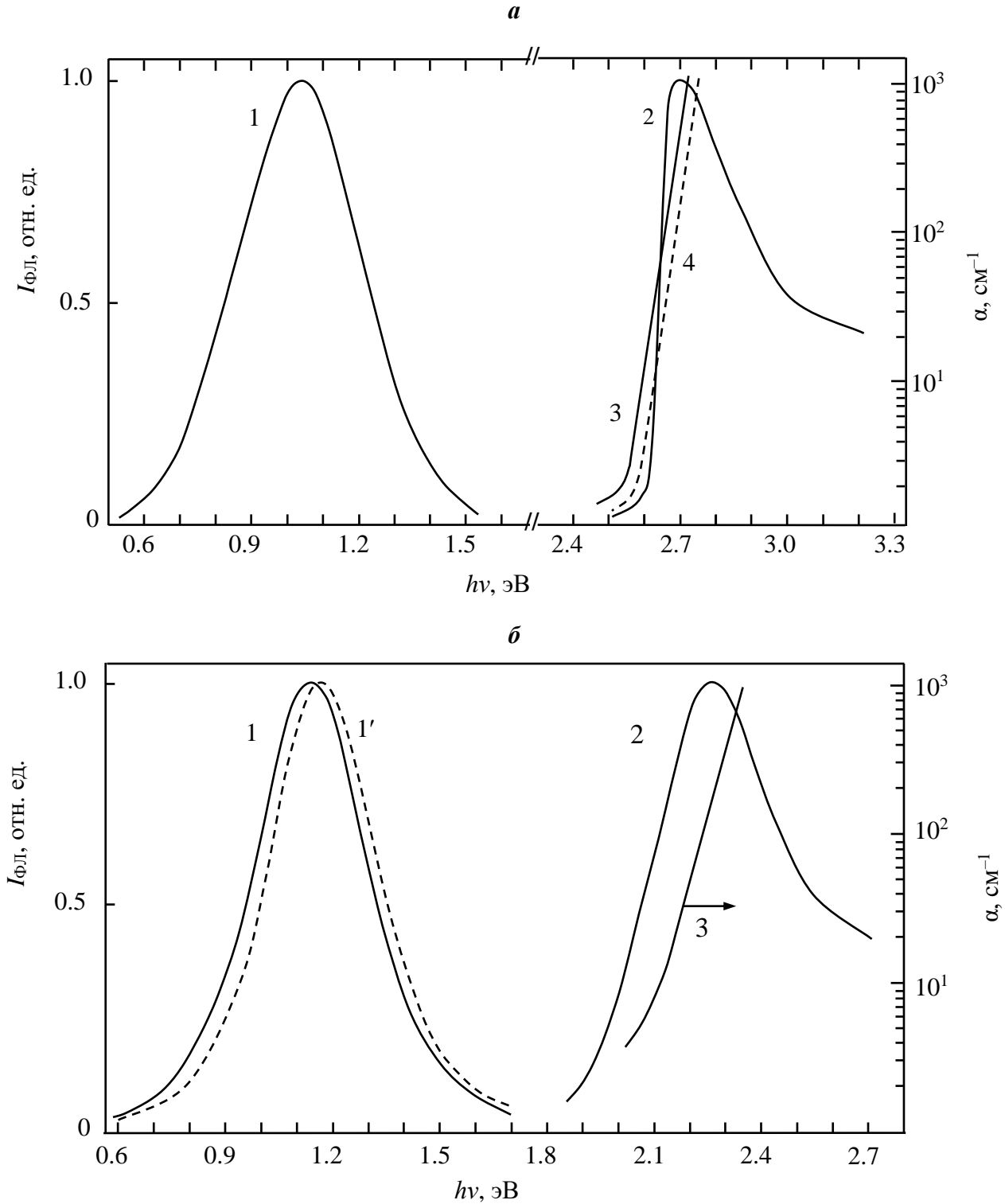


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (1, 1'), возбуждения фотолюминесценции (2) и краевого поглощения (3 –  $E \parallel c$ , 4 –  $E \parallel b$ ) кристаллического (а) и стеклообразного (температура расплава 1 –  $T_1 = 1150$  К и 1' –  $T_2 = 1220$  К) (б)  $\text{PbGeS}_3$ .  $T = 77$  К.

На фотолюминесцентные характеристики стеклообразного  $\text{PbGeS}_3$  существенно влияют условия синтеза, в частности, температура расплава, от которой производится закалка. Так, увеличение температуры расплава от 1150 К до 1220 К сопровождается увеличением интенсивности ФЛ, а полоса излучения при этом незначительно уширяется и сдвигается в область больших энергий (сравни кривые 1 и 1' на рис. 1, б). Поскольку стеклообразный  $\text{PbGeS}_3$

синтезируется в термодинамически неравновесных условиях, его атомная структура зависит от температуры расплава, от которой производится быстрая закалка и от скорости охлаждения, а наблюдаемые изменения ФЛ, являются лишь отражением изменения концентрации, а возможно и природы собственных дефектов (типа оборванных связей) с увеличением температуры расплава.

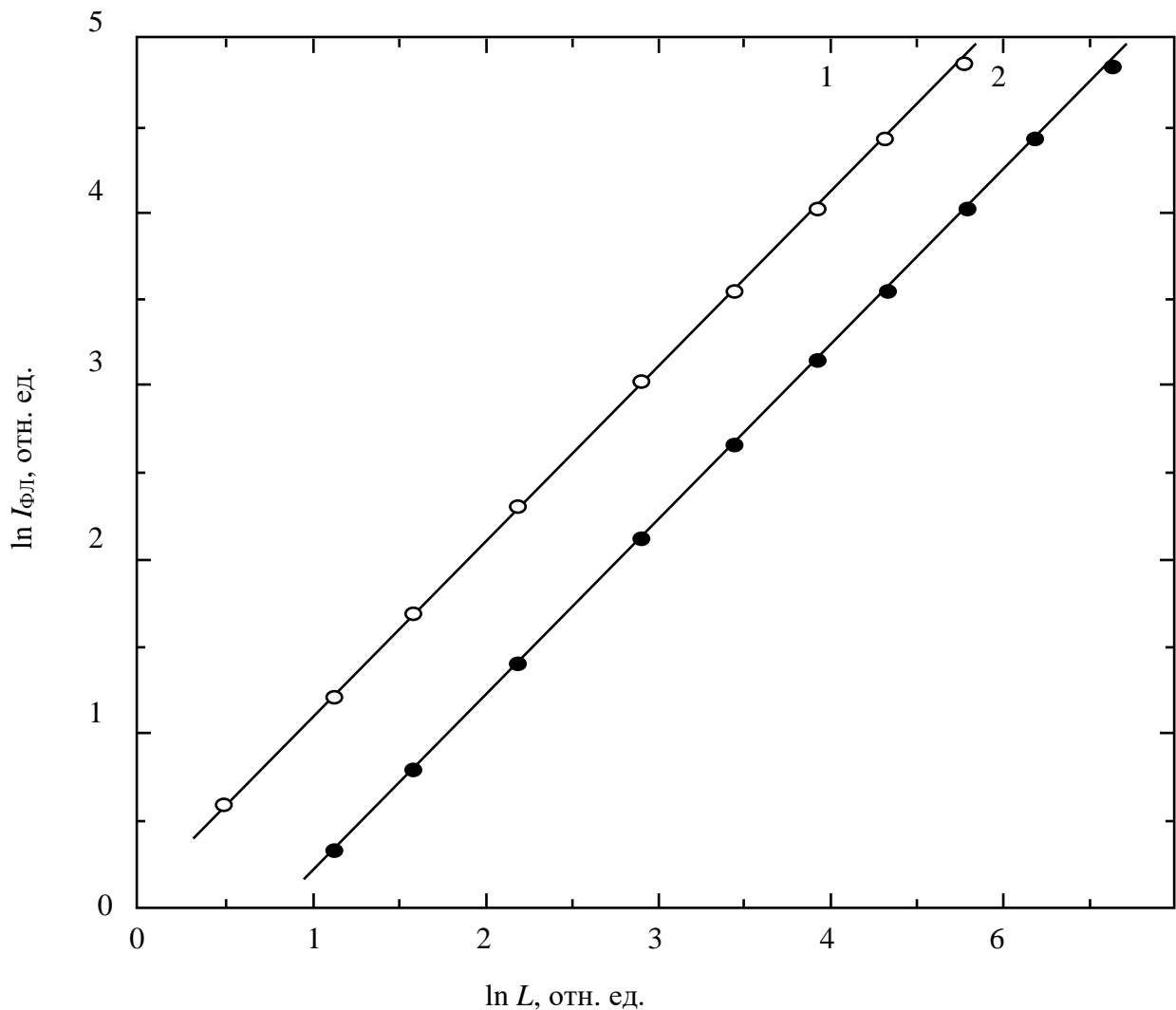


Рис. 2. Люкс-яркостные характеристики кристалла (1) и стекла (2)  $\text{PbGeS}_3$ .  $T = 77$  К.

Еще одним из существенных факторов, влияющих на процессы излучательной рекомбинации в стеклообразном  $\text{PbGeS}_3$ , является отклонение состава от стехиометрического.

Спектры фотолюминесценции нестехиометрических стекол системы  $\text{Pb-Ge-S}$  при 77 К изучены в [10]. Из сопоставления спектров излучения стехиометрических стекол  $\text{PbGeS}_3$  (рис. 1,

б) и нестехиометрических стекол Pb–Ge–S (рис. 2 [10]) следует, что в последних полоса излучения уширяется и становится несимметричной, а на ее длинноволновом спаде проявляется особенность в виде плеча. Кроме того, энергетическое положение основной полосы излучения изменяется в зависимости от состава и сдвигается в область меньших энергий. Так, для стекла состава  $\text{Pb}_{20}\text{Ge}_{23.5}\text{S}_{56.2}$

энергетическое положение полосы излучения при 77 К составляет 0.95 эВ. Для обеих фаз  $\text{PbGeS}_3$  спектр возбуждения люминесценции представляет собой колокообразную кривую с максимумом при энергиях квантов 2.7 эВ для кристалла и 2.26 эВ для стекла, близких к ширине запрещенной зоны упорядоченной и разупорядоченной фаз.

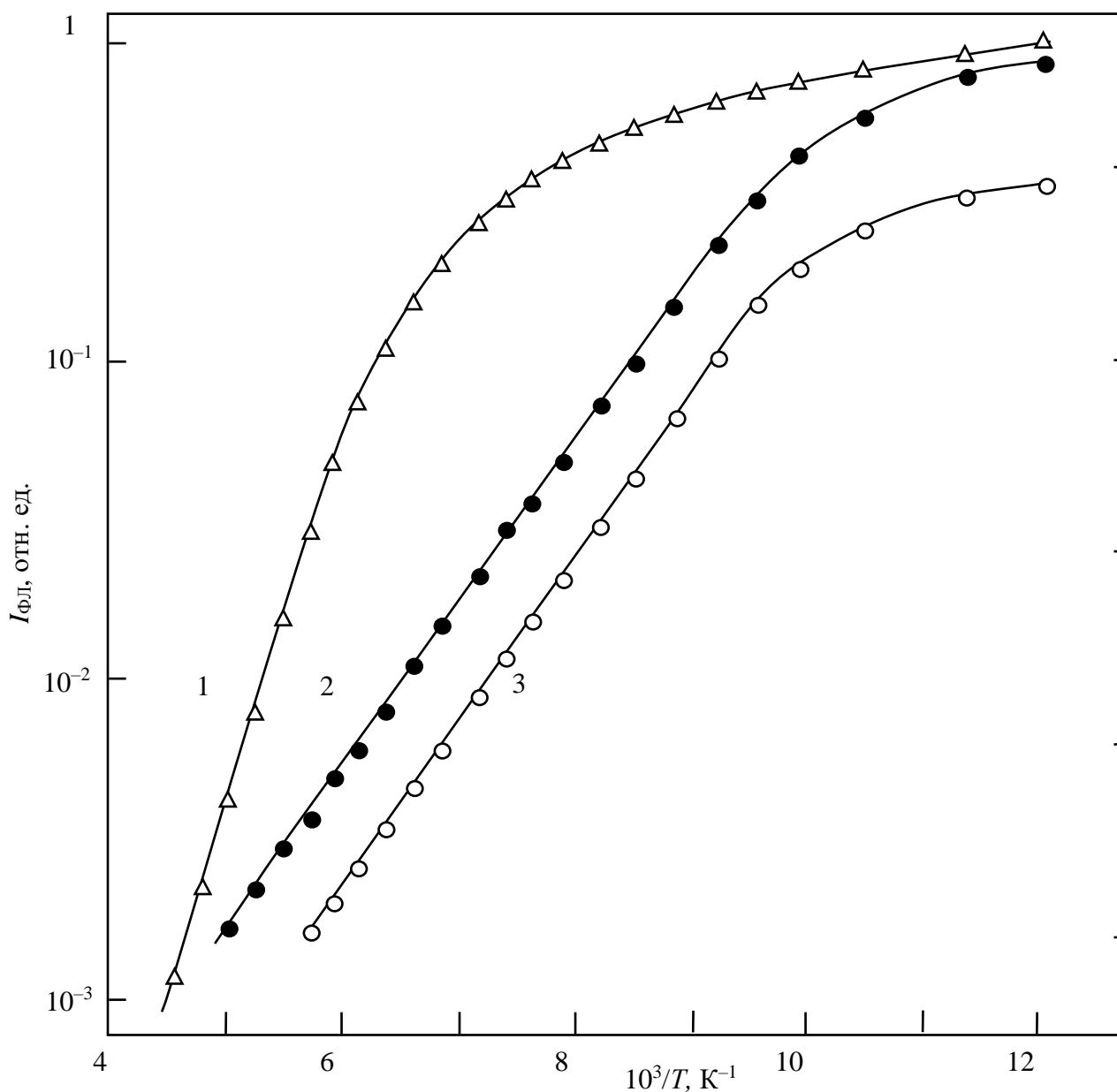


Рис.3. Температурные зависимости интенсивности ФЛ кристалла (1) и стеклов  $\text{PbGeS}_3$ , полученных закаливанием от температуры расплава  $T_1 = 1150 \text{ К}$  (3) и  $T_2 = 1220 \text{ К}$  (2).

Сравнительно большие полуширины при 77 К и отсутствие колебательной структуры полос люминесценции указывает на то, что в обеих фазах реализуется случай большого тепловыделения, а энергетическое положение максимумов полос в спектрах излучения свидетельствует о примесном характере люминесценции и больших стоксовых потерях. Наблюдаемый в стеклообразном  $\text{PbGeS}_3$  одновременный сильный длинноволновый сдвиг края собственного поглощения и спектра ВФЛ по сравнению с кристаллом, существенно уменьшает стоксовский сдвиг ФЛ относительно поглощения. Так, стоксовый сдвиг между спектрами ФЛ и ВФЛ  $W_S = E_{ВФЛ} - E_{ФЛ}$  в кристаллической фазе составляет  $W_{sc} = 1.65$  эВ и значительно больше, чем в стеклообразной  $W_{sg} = 1.07$  эВ. Этот факт вместе с величинами полуширин полос излучения, указывает на сильное электрон-фононное взаимодействие при электронных переходах с участием глубоких примесных центров.

Люкс-яркостные характеристики (ЛЯХ) имеют линейный характер, как для кристалла, так и для стекла  $\text{PbGeS}_3$  (рис. 2).

При этом наблюдается лишь слабое смещение максимума в спектрах ФЛ в область высоких энергий при увеличении интенсивности возбуждения. Линейные ЛЯХ, наряду с экспоненциальным затуханием ФЛ, указывает на мономолекулярный характер рекомбинации в обеих фазах.

Как и для подавляющего большинства кристаллических и стеклообразных широкозонных полупроводников в  $\text{PbGeS}_3$  наряду с излучательными каналами рекомбинации имеются безызлучательные каналы, уменьшающие квантовый выход ФЛ. Относительно малый квантовый выход ФЛ в кристаллической и стеклообразной фазах  $\text{PbGeS}_3$  указывает на то, что концентрация центров безызлучательной рекомбинации существенно превышает

концентрацию излучательных центров. Общеизвестно, что информацию об безызлучательных процессах в ХСП получают из данных по исследованию температурного гашения интегральной интенсивности ФЛ в широком интервале температур (4.2–300 К). Температурные зависимости интегральной ФЛ упорядоченной и неупорядоченной фаз титогерманата свинца при стационарном режиме возбуждения представлены рис. 3.

Видно, что квантовый выход полос излучения быстро уменьшается при увеличении температуры стекла, независимо от условий его синтеза, и существенно отличается в случае кристалла, где четко наблюдаются две энергии активации. При этом спектр стационарной ФЛ сдвигается в сторону более низких энергий (красное смещение); кроме того начиная от температуры 150 К полоса ФЛ уширяется.

Одной из характерных особенностей ФЛ халькогенидных стекол является ее усталость, т.е. уменьшение интегральной интенсивности ФЛ во время стационарного возбуждения. В кристаллах  $\text{PbGeS}_3$  усталость ФЛ не наблюдается, а в стеклообразной фазе наблюдается слабая усталость после длительного возбуждения. С увеличением температуры стеклообразного образца усталость ФЛ становится более выраженной.

## Выводы

Исследованы стационарные характеристики фотолюминесценции специально нелигированных кристаллов и стекол  $\text{PbGeS}_3$  в интервале температур 77–300 К. В спектрах фотолюминесценции обеих фаз наблюдается широкая полоса с контуром гауссовой формы, причем полоса излучения для стеклообразных образцов сдвинута на  $\sim 0.1$  эВ в сторону больших энергий, а полуширина полосы у кристаллических образцов больше, чем у стеклообразных. Спектры ВФЛ

упорядоченной и розупорядоченной фаз также представляют собой широкие полосы, энергетическое положение максимума которых находится в области края собственного поглощения. Наблюдаемый стоксов сдвиг для кристаллического  $\text{PbGeS}_3$  больше, чем для стеклообразного (1.65 и 1.07

соответственно). Для обеих фаз имеет место температурное гашение ФЛ.

Полученные данные указывают на собственно-дефектную природу центров излучательной рекомбинации в кристаллическом и стеклообразном  $\text{PbGeS}_3$ .

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bletskan D.I., Kabatsii V.M. Photoelectric properties of crystalline and glassy  $\text{PbGeS}_3$  // *Open Journal of Inorganic Non-Metallic Materials*. – 2013. – V. 3, № 3. – P. 29–36.
2. Бордовский Г.А., Кастро Р.А. Изучение распределения релаксаторов в халькогенидных стеклообразных полупроводниках методом изотермической релаксации тока // *Изв. Российского гос. пед. ун-та им. А.И. Герцена*. – 2002. Т. 2, № 4. – С. 7–16.
3. Bletskan M.M., Bletskan D.I., Kabatsii V.M. Electronic structure of  $\text{PbSnS}_3$  and  $\text{PbGeS}_3$  semiconductor compounds with the mixed cation coordination // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. – 2015. – V. 18, № 1. – P. 012–019.
4. Bletskan D.I., Kabacij V.N., Studenyak I.P., Frolova V.V. Edge absorption spectra of crystalline and glassy  $\text{PbGeS}_3$  // *Optics and Spectroscopy*. – 2007. – V. 103, № 5. – P. 772–776.
5. Блецкан Д.И., Тербан В.П., Гурзан М.И., Поторий М.В. Получение, структура и фотоэлектрические свойства кристаллов  $\text{PbGeS}_3$  и  $\text{Pb}_2\text{GeS}_4$  // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. – 1990. – Т. 26, № 3. – С. 509–514.
6. Ribes M., Olivier-Fourcade J., Philippot E., Maurin M. Structure Cristalline d'un Thiogermanate de Plomb a Chaines Infinies  $(\text{PbGeS}_3)_n$  // *Acta Crystallogr. B*. – 1974. – V. 30, № 6. – P. 1391–1395.
7. Bletskan D. I., Hryha E. M., Kabatsii V. N. Raman and photoluminescence spectra of crystalline and glassy  $\text{GeS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  solid solutions // *Inorganic Materials*. – 2007. – V.43, № 2. – P. 105–111.
8. Street R.A. Luminescence in amorphous semiconductors // *Adv. Phys.* – 1976. – V. 25, № 1. – P. 397–417.
9. Васильев В.А., Мамонтова Т.А., Чернышев А.В. Механизм излучательной рекомбинации в стеклообразном и монокристаллическом  $\text{GeSe}_2$  // *ФТТ*. – 1982. – Т. 24, № 6. – С. 1769–1775.
10. Васильев В.А., Коломиец Б.Т., Мамонтова Т.Н., Иванов Г.Хр. Излучательная рекомбинация в стеклообразных полупроводниках  $\text{Ge}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Ge-Pb-S}$  // *Письма в ЖЭТФ*. – 1975. – Т. 21, № 3. – С. 183–186.

Стаття надійшла до редакції 03.12.2018 р.



Д.І. Блецкан<sup>1</sup>, В.М. Кабацій<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

<sup>2</sup>Мукачівський державний університет, 89600 Мукачево, вул. Університетська, 26

## ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КРИСТАЛІЧНОГО І СКЛОПОДІБНОГО ТІОГЕРМАНАТУ СВИНЦЮ

Наводяться результати порівняльного дослідження спектрів випромінювальної рекомбінації і збудження фотолюмінесценції, температурної залежності фотолюмінесценції, люкс-якісних характеристик кристалічного і склоподібного PbGeS<sub>3</sub> в інтервалі температур 77–300 К. Для обох фаз тiogерманату свинцю встановлено наявність широкої ІЧ-смуги випромінювання з великим стоковим зсувом, температурне гасіння ФЛ, лінійні люкс-якісні характеристики, що вказує на однотипність власних дефектів, які створюють локалізовані електронні стани в глибині забороненої зони, і контролюють процеси випромінювальної й безвипромінювальної рекомбінації в упорядкованій та неупорядкованій фазах.

**Ключові слова:** тiogерманат свинцю, фотолюмінесценція, температурне гасіння ФЛ, спектри збудження, люкс-якісні характеристики.

D.I. Bletskan, V.M. Kabatsii

<sup>1</sup>Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

<sup>2</sup>Mukachevo State University, 89600 Mukachevo, University Str., 26

## PHOTOLUMINESCENCE OF CRYSTALLINE AND GLASSY LEAD THIOGERMANATE

**Purpose:** The interest to glasses Ge–Pb–S system is due to the opening possibilities of using them as a three-dimensional optical coating for active devices of integrated optics and multifunctional devices of semiconductor photonics, as well as electrophoto-graphic layers characterized by small value of the limit charging potentials and fast kinetics of dark half-decay.

**Methods:** This paper presents the comparative study results of radiative recombination and photoluminescence excitation (PLE) spectra, temperature dependence of photoluminescence, lux-brightness characteristics (LBC) of crystalline (*c*-) and glassy (*g*-) PbGeS<sub>3</sub> in the temperature range 77–300 K.

**Results:** The PL spectra of ordered and disordered phases are qualitatively similar; they contain one intense broad radiation band, the energy position of its maximum at  $T = 77$  K is  $h\nu_{max} = 1.04$  eV for the crystal and it lies within 1.13–1.18 eV for the glass. The luminescence excitation spectrum is a bell-shaped curve with a maximum at the photon energy of 2.7 eV for the crystal and 2.26 eV for the glass, which are close to the band gap of ordered and disordered phases, it indicates on the band-type excitation character. The Stokes shift  $W_s = E_{PLE} - E_{PL}$  for the crystal phase  $W_{sc} = 1.65$  eV is much larger than for the glassy phase  $W_{sg} = 1.07$  eV.

Lux-brightness characteristics (LBC) have the linear character for both PbGeS<sub>3</sub> phases. Only slight shift of the maximum in PL spectra into the high energy region is observed with the intensity excitation increasing. Linear LBCs along with the

exponential decay of PL indicate to the monomolecular character of recombination in both phases.

The similarity of PL and luminescence excitation spectra of *c*- and *g*-PbGeS<sub>3</sub> as well as their comparison to the known results for *c*- and *g*-GeS<sub>2</sub> (GeSe<sub>2</sub>) allow to conclude that the radiative processes in lead thiogermanate are determined primarily by the chemical nature of luminescence centers and poorly depend on the presence of long-range order, while the nonradiative processes are very sensitive to the structure disordering.

**Conclusion:** For the first time, in the photoluminescence spectra of both PbGeS<sub>3</sub> phases, a wide band with a Gaussian-shaped contour was detected, with the emission band for glassy samples shifted by ~0.1 eV towards higher energies. The relatively large half-widths and the absence of the oscillatory structure of the luminescence bands indicate that in both phases a high heat release occurs, and the energy position of the band maxima in the emission spectra indicates the impurity nature of the luminescence and high Stokes losses.

**Keywords:** lead thiogermanate, photoluminescence, temperature quenching of PL, excitation spectra, lux-brightness characteristics.

**PACS NUMBER:** 78.40.-q; 78.55.-m

## REFERENCES

1. Bletskan, D.I., Kabatsii, V.M. (2013), "Photoelectric properties of crystalline and glassy PbGeS<sub>3</sub>", *Open Journal of Inorganic Non-Metallic Materials*, Vol. 3, No 3, pp. 29–36.
2. Bordovsky, G., Castro, R. (2002), "A study of the distribution of relaxators in chalcogenide glassy semiconductors by the method of isothermal relaxation current" ["Izucheniye raspredeleniya relaksatorov v khalkogenidnykh stekloobraznykh poluprovodnikakh metodom izotermicheskoy relaksatsii toka"], *Izvestia: Herzen University Journal of Humanities & Science*, Vol. 2, No 4, pp. 7–16.
3. Bletskan, M.M., Bletskan, D.I., Kabatsii, V.M. (2015), "Electronic structure of PbSnS<sub>3</sub> and PbGeS<sub>3</sub> semiconductor compounds with the mixed cation coordination", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, Vol. 18, No 1, pp. 012–019.
4. Bletskan, D.I., Kabacij, V.N., Studenyak, I.P., Frolova, V.V. (2007), "Edge absorption spectra of crystalline and glassy PbGeS<sub>3</sub>", *Optics and Spectroscopy*, Vol. 103, No 5, pp. 772–776.
5. Bletskan, D.I., Terban, V.P., Gurzan, M.I., Potori, M.V. (1990), "Production, structure and photoelectric properties of PbGeS<sub>3</sub> and Pb<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> crystals" ["Polucheniye, struktura i fotoelektricheskiye svoystva kristallov PbGeS<sub>3</sub> i Pb<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>"], *Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Inorganic Materials*, Vol. 26, No 3, pp. 509–514.
6. Ribes, M., Qlivier-Fourcade, J., Philippot, E., Maurin, M. (1974), "Structure Cristalline d'un Tiogermanate de Plomb a Chaines Infinies (PbGeS<sub>3</sub>)<sub>n</sub>", *Acta Crystallogr. B.*, Vol. 30, No 6, pp. 1391–1395.
7. Bletskan, D. I., Hryha, E. M., (2007), Kabatsii, V. N. "Raman and photoluminescence spectra of crystalline and glassy GeS<sub>2x</sub>Se<sub>2-2x</sub> solid solutions", *Inorganic Materials*, Vol.43, No 2, pp. 105–111.
8. Street, R.A. (1976), "Luminescence in amorphous semiconductors", *Adv. Phys.*, Vol. 25, No 1, pp. 397–417.
9. Vasiliev, V.A., Mamontova, T.A., Chernyshev, A.V.. (1982), "The mechanism of radiative recombination in glassy and single-crystal GeSe<sub>2</sub>" ["Mekhanizm izluchatelnoy rekombinatsii v stekloobraznom i

- monokristallicheskom GeSe<sub>2</sub>"], Physics of the Solid State, Vol. 24, No 6, pp. 1769–1775.
10. Vasiliev, V.A., Kolomiets, B.T., Mamontova, T.N., Ivanov, G.Khr. (1975) "Radiative recombination in glassy semiconductors Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ge<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, and Ge–Pb–S" ["Izluchatel'naya rekombinatsiya v stekloobraznykh poluprovodnikakh Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ge<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> i Ge–Pb–S"], JETP Letters, Vol. 21, No 3, pp. 183–186.

© Ужгородський національний університет