

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**GeAsSeS ŞÜŞƏVARİ SİSTEMİNİN ELASTİK, İZOSTATİK VƏ SƏRT
GƏRGİN OBLASTLARDA LOKAL QURULUŞU VƏ FİZİKİ XASSƏLƏRİ**

İxtisas: 2220.01-Yarımkeçiricilər fizikası

Elm sahəsi: Fizika

Fəlsəfə doktoru

elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş

DİSSERTASIYA

İddiaçı:  **Samir Mehman oğlu Məmmədov**

Elmi rəhbərlər:  AMEA-nın müxbir üzvü, fizika- riyaziyyat

elmləri doktoru, professor

Səlimə İbrahim qızı Mehdiyeva

 fizika elmləri doktoru, dosent

Rəhim İbad oğlu Ələkbərov



Bakı - 2025

MÜNDƏRİCAT

Giriş.....	5
1. I FƏSİL. AMORF XALKOGENİD YARIMKEÇİRİCİLƏRİN QURULUŞ XÜSUSİYYƏTLƏRİ, RƏQSI, ŞÜŞƏYƏKEÇİD VƏ OPTİK XASSƏLƏRİNİN TƏHLİLLƏRİ	
1.1. Amorf xalkogenid yarımkeçiricilər.....	12
1.1.1. Bəsit xalkogenid şüşələr	13
1.1.2. Binar və çoxkomponentli xalkogenid şüşələr.....	14
1.2. Amorf xalkogenid yarımkeçiricilərin atom və elektron konfigurasiyaları.....	17
1.3. Xalkogenid şüşələrin yaxın və orta nizam quruluş xüsusiyyətləri	20
1.3.1. Birinci kəskin difraksiya piki.....	22
1.3.2. Lokal quruluşun analizində tətbiq olunan müasir simulyasiyon modellər.....	23
1.4. Amorf xalkogenid yarımkeçiricilərin rəqsi xassələri	26
1.4.1. Raman səpilməsi və Bozon piki.....	28
1.5. Amorf xalkogenid yarımkeçiricilərdə şüşəyə keçid mexanizmləri və modelləri.....	30
1.5.1. Kövrəklik anlayışı və kristallaşma.....	31
1.6. Xalkogenid şüşələrdə sehrli koordinasiya ədədləri və topoloji məhdudiyyətlər.....	32
1.7. Qeyri-kristal maddələrin elektron xassələri.....	35
1.7.1. Zona quruluşu.....	35
1.7.2. Qadağan zona və yürüklük aralığı, qadağan zona halları.....	36
1.8. Amorf xalkogenid yarımkeçiricilərin optik xassələri.....	37
1.8.1. Optik udulma və Taus düsturunun qadağan zonanın təyininə tətbiqi.....	39
1.8.2. Urbax kənarı və zəif udulma.....	40
1.9. Xalkogenid şüşələrdə optik qeyri-xəttilik.....	41

2. II Fəsil. GeAsSeS XALKOGENİD ŞÜŞƏVARI MADDƏLƏRİNİN SİNTEZİ, NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN ALINMASI, TƏRKİB ANALİZLƏRİ, ÖLÇMƏ METODLARI, LOKAL QURULUŞU VƏ OPTİK XASSƏLƏRİ

2.1. GeAsSeS şüşəvari maddələrinin sintezi.....	43
2.2. GeAsSeS nazik təbəqələrinin alınması.....	43
2.3 Skanedici Elektron Mikroskopunun (SEM) iş prinsipi.....	43
2.4 GeAsSeS şüşəvari sistemlərinin tərkib analizləri.....	47
2.5 GeAsSeS şüşəvari sistemlərinin Rentgen difraksiyası.....	49
2.6. GeAsSeS xalkogenid şüşəvari sistemlərində Raman səpilməsi.....	55
2.7. GeAsSeS xalkogenid şüşəvari sistemlərində optik udulmanın təbiəti.....	64

3. III Fəsil. Ge-As-Se və Ge-As-Se-S XALKOGENİD ŞÜŞƏVARI SİSTEMLƏRİNİN İSTİLİK XASSƏLƏRİ

3.1. Diferensial skanlayıcı kalorimetriya üsulu ilə Ge-As-Se və Ge-As-Se-S sistemlərinin tədqiqi.....	75
3.2. Diferensial skanedici kalorimetriya təcrübələri.....	75
3.3. Kimyəvi nizamlı şəbəkə modelinin şüşəyə keçid proseslərinə tətbiqi.....	78
3.4. Topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsinin şüşəyə keçid proseslərinə tətbiqi.....	83
3.5. Topoloji laylı quruluş ideyasının şüşəyə keçid proseslərinə tətbiqi.....	84
3.6. Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari sisteminin müxtəlif tərkiblərində şüşə formalaşma qabiliyyətinin və termik sabilliyin tədqiqi.....	89
3.7. Kristallaşmanın sürət əmsalı (ICR-index of crystallization rapidity).....	95

4. IV Fəsil. KARBOHİDROGEN MÜHİTİNİN XALKOGENİD ŞÜŞƏLƏRİN ELEKTRON XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

4.1. Propan-butan qaz qarışığına malik mühitdə Al-Ge ₃₃ As ₁₇ Se ₁₅ S ₃₅ -Te sendviç strukturunun volt–amper xarakteristikasının tədqiqi.....	105
4.2. Alifatik və tsiklik zəncir quruluşlarına malik karbohidrogen mühitinin Al-	

Ge ₃₃ As ₁₇ Se ₁₅ S ₃₅ -Te sendviç strukturunun volt–amper xarakteristikasına təsiri.....	113
4.3. Alifatik (butan) və tsiklik (benzol) zəncir quruluşlarına malik karbohidrogen mühitinin Ge ₃₃ As ₁₇ Se ₁₅ S ₃₅ xalkogenid şüşəvari nazik təbəqəsinin optik buraxma spektrinə təsiri.....	116
ƏSAS NƏTİCƏLƏR.....	121
DƏRC OLUNMUŞ ELMİ İŞLƏRİN SİYAHISI.....	123
ƏDƏBİYYAT SİYAHISI.....	125

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Optik siqnalların itkisiz ötürülməsi məqsədi ilə yüksək texnoloji xüsusiyyətlərə və optimal parametrlərə malik fiber optik materialların alınması və eləcə də onların uğurlu tətbiqi müasir opto-elektron sənayesinin qarşısında duran əsas problemlərdən biri hesab olunur. Bu istiqamətdə tərkibi kristallaşmaya daha davamlı olmaqla yanaşı, termik sabilliyi, kimyəvi davamlılığı, şüşə formalaşma qabiliyyəti və ya Hruby ədədi yüksək qiymətlərə malik olan yeni funksional materialların alınması və onların fiziki xassələrinin araşdırılmasına ciddi zərurət vardır. Bunları nəzərə alaraq adı çəkilən parametrlərin tədqiq olunan maddələrdə yüksək olması səbəblərinin onların lokal quruluşu, istilik və optik xassələrinin təbiəti və eləcə də fiziki mexanizmləri ilə əlaqələndirilərək araşdırılması elmi və tətbiqi baxımdan aktualdır. Elmi araşdırmalar göstərir ki, bəsit və binar xalkogenid şüşələrdə quruluş və termik qeyri-sabilliyin mövcud olması onların fiberlərdə tətbiqinə məhdudiyyətlər yaradır. Buna görə tələb olunan şüşələşmə temperaturuna (T_g) və termik genişlənmə əmsalına malik olan maddələrin alınması və onların istilik, optik xassələrinin araşdırılması fiber optikada xüsusilə zəruridir. Bu onunla izah olunur ki, geniş funksional imkanlara malik mürəkkəb komponentli xalkogenid şüşəvari materialların alınması və fiziki xassələrinin araşdırılması tətbiqi məqsədlər üçün əlverişli zəmin yaradır.

Təqdim olunan dissertasiyada aparılan elmi araşdırmalar göstərir ki, Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari sistemində xalkogen (Se, S) və xalkogen olmayan (Ge, As) tərkib komponentlərinin atom faiz nisbətini məqsədyönlü şəkildə dəyişərək, şüşə formalaşma meyilliyinin göstəricisi (şüşə formalaşma qabiliyyəti və ya Hruby ədədi (H_r)) və termik sabillik parametrləri (H' , S) yüksək və optik parametrləri geniş intervalda dəyişən materiallar almaq mümkündür. Beləliklə qeyd olunan maddələrin müxtəlif topoloji şüşə hallarında (elastik, izostatik və sərt gərgin) lokal quruluşu və fiziki xassələri arasında əlaqələrin mexanizmlərinin dəqiq araşdırılması tətbiqi və elmi nöqteyi nəzərdən aktualdır.

Tədqiqatın obyektı və predmeti: Tədqiqatın obyektı germanium və arsenin (Ge, As) xalkogenidləri əsasında $Ge_4As_{14}Se_{82}$, $Ge_4As_{14}Se_{80}S_2$, $Ge_7As_{16}Se_{72}S_5$,

$\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$, $\text{Ge}_{17.5}\text{As}_{15}\text{Se}_{52.5}\text{S}_{15}$, $\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$, $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$, $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$ və $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ sistemləri, predmeti isə bu maddələrin elastik, izostatik və sərt gərgin oblastlarda lokal quruluşu və fiziki xassələrinin araşdırılmasıdır.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri: Ge-As-Se-S şüşəvari sistemlərində xalkogen (Se, S) və qeyri-xalkogen (Ge, As) modifikatorların müxtəlif topoloji şüşə hallarına (elastik, izostatik, sərt gərgin) lokal quruluşuna, şüşə formalaşma qabiliyyətinə, termik sabilliyinə, şüşə və kristallaşma oblastlarına, optik parametrlərinə təsir mexanizmlərinin müəyyənəşdirilməsidir.

İşin praktiki məqsədi passiv fiber ötürücülər üçün kristallaşmaya davamlılığı, termik sabilliyi və şüşə formalaşma qabiliyyəti (Hr) yüksək olan yeni funksional materialların alınmasıdır.

Bu məqsədlə aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir

- Mürəkkəb komponentli və müxtəlif topoloji şüşə hallarına malik (izostatik, sərt, elastik) $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{82}$, $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{80}\text{S}_2$, $\text{Ge}_7\text{As}_{16}\text{Se}_{72}\text{S}_5$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$, $\text{Ge}_{17.5}\text{As}_{15}\text{Se}_{52.5}\text{S}_{15}$, $\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$, $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$, $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$ və $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ maddələri sintez edilmişdir;
- Sintez olunan maddələrin lokal quruluşu Rentgen difraksiya səpilməsi metodu ilə, tərkibi isə enerji dispersiv Rentgen analizi vasitəsi ilə müəyyən edilmişdir;
- Sintez olunan maddələrin lokal quruluşunu təşkil edən müxtəlif rabitələrin və quruluş elementlərinin (piramidal və tetraedrik) identifikasiyası Raman spektroskopiyası vasitəsilə araşdırılmışdır.
- Diferensial skanlayıcı kalorimetriya metodu ilə sintez olunan maddələrdə şüşə və kristallaşma prosesləri, şüşələşmə qabiliyyəti, kristallaşma sürəti parametrləri və eləcə də onların lokal quruluş parametrləri ilə əlaqələri topoloji məhdudiyyətlər, laylı quruluş ideyası və kimyəvi nizamlanmış şəbəkə modelləri əsasında araşdırılmışdır.
- Vakuumba termik buxarlandırma üsulu ilə alınan nazik təbəqələrin optik udulması maddənin fraktal xüsusiyyətləri nəzərə alınaraq tədqiq edilmişdir;

- Vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə alınan sendviç quruluşlu nazik təbəqələrin volt amper xarakteristikasına (VAX) karbohidrogen mühitinin təsiri və nümunələrin tətbiq xüsusiyyətləri öyrənilmişdir.

Tədqiqatın metodları: Ge-As-Se-S şüşəvari sistemlərində müxtəlif topoloji şüşə hallarına uyğun lokal quruluşun, şüşə və kristallaşma proseslərinin, şüşə formalaşma qabiliyyətinin, termik sabilliyin və optik parametrlərin tədqiqində Rentgen şüalarının difraksiyası, diferensial skanlayıcı kalorimetriya, Raman spektroskopiyası, optik spektroskopiya metodları tətbiq olunmuşdur

Müdafiəyə çıxarılan əsas elmi müddəalar:

1. Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari sisteminin amorf matrisasını əmələ gətirən tetraedrik ($\text{GeS}_{4/2}$, $\text{GeSe}_{4/2}$) və piramidal ($\text{AsSe}_{3/2}$) quruluş elementlərinin birgə nisbi konsentrasiyasının artması hesabına kristallaşmanın həcmi payının temperaturdan asılılığına məxsus qüvvət üstünün (n) və kristallaşmanın sürət əmsalının (ICR) azalması;
2. Kristallaşmanın sürət əmsalının (ICR) azalması ilə amorf matrisin rabitə əlaqəliliyinin və o cümlədən orta rabitə enerjisinin ($\langle E \rangle$) artması arasındakı korrelyativ əlaqələrin aşkarlanması;
3. Topoloji nizamlılıq şərtinə yaxın olan ($f \sim 0$; $N_{co} \sim 3$) maddələrdə kristallaşmanın sürət əmsalı (ICR) aşağı olmaqla yanaşı, şüşə və kristallaşma temperaturları fərqlərinin ($\Delta T_{c-g} = 71 \div 87 \text{ K}$) nisbətən yüksək olması;
4. Germaniumun atom faiz miqdarı yüksək olan $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ tərkibində kristallaşma prosesinin sürətlənməsi ilə yanaşı şüşə və kristallaşma temperaturları fərqlərinin (ΔT_{c-g}) ədədi qiymətinin nəzərə çarpacaq səviyyədə azalması ($\Delta T_{c-g} = 60 \text{ K}$);
5. Nümunələrin optik udulma əmsalının üstlü asılılıq oblastındakı spektral asılılıqlarından alınan nəticələrin maddənin fraktal təbiəti ilə əlaqələndirilməsi.

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

- Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari sistemlərində optik udulmanın üstlü asılılıq oblastındakı qüvvət üstünün (n) $n=1,5$ və 2-dən fərqlənən müxtəlif qiymətlərə

malik olması, hal sıxlığının enerjiden asılılığının sərbəst elektron halları sıxlığından kənara çıxması və maddənin fraktal təbiəti ilə bağlıdır;

- Göstərilmişdir ki, topoloji ($f \sim 0$), kimyəvi nizamlılıq ($R=1$) halına yaxın və kristallaşmaya ($\Delta T_{c-g} \sim 87$ K) davamlı olan nümunələr passiv fiber optikada perspektiv tətbiq imkanlarına malikdir;
- Göstərilmişdir ki, amorf matrisanı formalaşdıran əsas quruluş elementləri ($AsSe_{3/2}$, $GeS_{4/2}$, $GeSe_{4/2}$) maddələrin kristallaşmanın sürət əmsalına (ICR), şüşə və kristallaşma temperaturları fərqinə (ΔT_{c-g}) ciddi təsir edir;
- Germaniumun miqdarı yüksək olan $Ge_{33}As_{17}Se_{15}S_{35}$ tərkibində kristallaşma prosesinin sürətlənməsi, şüşə və kristallaşma temperaturları fərqlərinin (ΔT_{c-g}) kəskin azalması zəif quruluş transformasiyası ilə bağlıdır.
- Orta koordinasiya ədədi $Z=2,5-2,7$ -ə uyğun olan $Ge_{0.175}As_{0.15}Se_{0.525}S_{0.15}$, $Ge_{0.24}As_{0.19}Se_{0.37}S_{0.20}$, $Ge_{0.25}As_{0.10}Se_{0.40}S_{0.25}$, $Ge_{0.26}As_{0.18}Se_{0.26}S_{0.30}$ tərkiblərində Porod asılılığının qüvvət üstünün (n_p) $1 < n_p < 3$ intervalında dəyişməsi nahamar səthli səpici mərkəzlərin fəza (həcmi) ölçülü fraktallara çevrilməsi ilə bağlıdır.
- Karbohidrogen mühitinin təsiri nəticəsində $Al-Ge_{33}As_{17}S_{35}Se_{15}-Te$ sendviç strukturlarının volt-ampere xarakteristikasında cərəyan osilyasiyaları zəifləyərək aradan qalxır.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti:

Dissertasiyanın nəticələri germanium və arsenin (Ge, As) xalkogenidləri əsasında olan mürəkkəb komponentli şüşəvari maddələrin elastik, izostatik və sərt gərginlikli hallarda şüşə və kristallaşma proseslərinin və onların optik udulmaya təsir mexanizmlərinin araşdırılmasında istifadə oluna bilər;

Mürəkkəb komponentli və kristallaşmaya davamlı $Ge_4As_{14}Se_{82}$, $Ge_4As_{14}Se_{80}S_2$, $Ge_7As_{16}Se_{72}S_5$, $Ge_{10}As_{20}Se_{60}S_{10}$, $Ge_{17.5}As_{15}Se_{52.5}S_{15}$, $Ge_{24}As_{19}Se_{37}S_{20}$, $Ge_{25}As_{10}Se_{40}S_{25}$, $Ge_{26}As_{18}Se_{26}S_{30}$ və $Ge_{33}As_{17}Se_{15}S_{35}$ nümunələri passiv fiber optikada və qaz sensorlarında uğurlu tətbiq oluna bilər.

Aprobasiyası və tətbiqi:

Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə edilmişdir:

- Akademik L.M. İmanovun 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Molekulyar spektroskopiya mövzusunda konfrans, Azərbaycan və rus dillərində məqalələr (Bakı-Şuşa, 2022);
- H. Əliyevin 100 illiyinə həsr olunmuş nəzəri və tətbiqi fizikanın inkişafı mövzusunda beynəlxalq konfrans (Bakı, 2023);
- Конференция; Аморфные и микрокристаллические полупроводники (Санкт-Петербург, Россия, 2023);
- International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT) (LS-I-10, Samara, Russia, 2023);
- Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri Beynəlxalq Elmi Konfrans (Gəncə, 2023);
- Fizikanın aktual problemləri mövzusunda Beynəlxalq Elmi Konfrans (Naxçıvan, 2024);
- The 31th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT) (Vladivostok, Russia, 2024);

Dissertasiya işinin mövzusunə dair yerli və xarici elmi nəşrlərdə 15 elmi əsər çap olunmuşdur. Bunlardan 8-i elmi məqalə, 7-i konfrans materialıdır.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı: Dissertasiya işi, Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil nazirliyi, Akademik Həsən Abdullayev adına Fizika İnstitutunun, “Qeyri-kristallik yarımkeçiricilərin fizikası və elektronikası” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi istiqamətin seçilməsi, dissertasiya işinin əsas ideyası və onun həlli üçün qarşıya qoyulan məsələlərin müəyyənləşdirilməsində müəllifin iştirakı həlledici olmuşdur.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi: Dissertasiya işi giriş, dörd fəsil, nəticələr və 158 adda istinad edilmiş ədəbiyyatın biblioqrafik siyahısından ibarət olmaqla, 144 səhifədə şərh olunmuşdur. Dissertasiya işində 26 şəkil, 14 cədvəl vardır. Şəkillər, cədvəllər və istinad edilmiş ədəbiyyat siyahısı istisna olmaqla giriş 11481, I fəsil 60347, II fəsil 42669, III fəsil 34320, IV fəsil 20026, nəticələr 2584, ixtisarlər və şərti

işarələr 523 işarədən ibarətdir. Dissertasiya işinin ümumi həcmi 171950 işarədən ibarətdir.

Girişdə dissertasiya işinin mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti göstərilmiş, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar, aprobeasiya dərəcəsi, nəşrlər barədə məlumat verilmiş, həmçinin fəsillər üzrə əsas məzmunu qısaca izah olunmuşdur.

Birinci fəsildə bəsit, binar və daha mürəkkəb xalkogenid şüşələrin lokal quruluşu, şüşə və kristallaşma prosesləri və onların optik xassələri geniş analiz olunmuş və nəticədə aparılan təhlil nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, germanium və arsenin (Ge, As) xalkogenidləri əsasında olan mürəkkəb komponentli şüşəvari maddələrin elastik, izostatik və sərt gərginlikli hallarda şüşələşmə və kristallaşma proseslərinin və onların optik udulmaya təsir mexanizmlərinin müxtəlif nəzəri modellər və yaxınlaşmalarla analizinə ciddi zərurət vardır.

İkinci fəsildə GeAsSeS şüşəvari maddələrinin sintez üsulları və alınmış nümunələrin tərkib analizi verilmişdir. Daha sonra Skanedic Elektron Mikroskopiyası (SEM) metodunun tədqiq olunan materialların morfologiyasının təhlilindəki rolu açıqlanır. Fəsildə həmçinin GeAsSeS nazik təbəqələrinin hazırlanma metodikası göstərilərək, Rentgen difraksiyası (XRD) və Raman səpilməsi üsulları ilə şüşəvari sistemlərin lokal quruluşu, topoloji fazaları və şüşəvari materialların optik udulma xüsusiyyətləri təhlil olunmuşdur.

Üçüncü fəsildə diferensial skanedic kalorimetriya (DSC) metodu ilə Ge-As-Se və Ge-As-Se-S şüşəvari sistemlərinin istilik prosesləri araşdırılmışdır. DSC - metodunun tətbiqi nəticəsində şüşələşmə temperaturu (T_g), kristallaşma temperaturu (T_c) və şüşələşmə qabiliyyəti, termik sabillik parametrləri təyin edilmiş və bu parametrlərin tərkibdən asılılıq qanunauyğunluqları araşdırılmışdır. Topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsi (TMN), kimyəvi nizamlı şəbəkə modeli (CON) və laylı quruluş ideyası şüşəyə keçid proseslərinin başa düşülməsi üçün nəzəri əsas kimi istifadə olunmuş və şüşəvari şəbəkənin quruluşunda iştirak edən rabitələrin rolu izah edilmişdir. Kristallaşmanın sürət əmsalı (ICR – Index of Crystallization Rapidity)

hesablanmış, sistemin amorf haldən kristal hala keçid sürətinə dair mühakimələr irəli sürülmüşdür.

Dördüncü fəsildə butan və propan-butan qaz qarışığı olan mühitlərdə Al–Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅-Te sendviç strukturunun volt–amper xarakteristikası araşdırılmış, qaz mühitinin cərəyankeçmənin mexanizmlərinə təsiri təhlil olunmuşdur. Alifatik (butan) və tsiklik (benzol) zəncir quruluşuna malik karbohidrogen qazlarının təsiri altında həmin sendviç strukturlarda volt–amper xarakteristikalarında müşahidə olunan qeyri-xətti asılılıqlar, yükdaşıyıcılarının rekombinasiyası və zəbtetmə effektləri ilə əlaqələndirilmişdir. Müxtəlif karbohidrogen qaz mühitlərinin, xüsusilə butan və benzolun, Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅ nazik təbəqəsinin optik buraxma spektrinə təsiri araşdırılmış, qazların adsorbsiyası nəticəsində optik udulma əmsalının qiymətlərində baş verən dəyişikliklərin mexanizmləri müəyyən olunmuşdur.

I Fəsil

AMORF XALKOGENİD YARIMKEÇİRİCİLƏRİN QURULUŞ XÜSUSİYYƏTLƏRİ, RƏQSI, ŞÜŞƏYƏ KEÇİD VƏ OPTİK XASSƏLƏRİNİN TƏHLİLLƏRİ

1.1. Amorf xalkogenid yarımkeçiricilər

Amorf xalkogenid yarımkeçiricilər dövrü cədvəlin VI qrupunun kükürd, selen və tellur kimi bəsit elementləri və o cümlədən onların germanium (Ge) və arsen (As) kimi IV və V qrup elementləri ilə birləşmələrindən əmələ gəlir. Qeyd olunan materiallar nizamsız atom quruluşuna malik kristal olmayan bərk maddələrdir. Xalkogenid şüşələr amorf maddələr qrupuna daxil olmaqla yanaşı, termodinamik tarazlıq halında deyil, kvazi-tarazlıq halında olur. Başqa sözlə, bu maddələrin xüsusiyyətləri temperatur və təzyiqlə birmənalı şəkildə müəyyən edilə bilmir. Belə kvazi-tarazlıq xüsusiyyəti zamandan və həmçinin, amorf nümunənin hazırlanma üsullarından, şərtlərindən və işlənməsindən asılı olaraq tədricən dəyişir. Digər yarımkeçirici maddələr kimi, amorf xalkogenidlər də quruluş xüsusiyyətləri və həmçinin qadağan zonanın eni ilə xarakterizə olunur. Xalkogenidlər amorfluq və yarımkeçirici olmaları baxımından digər materiallarla da müqayisə edilə bilər. Məsələn, üzvi polimerlər, qeyri-üzvi şüşələr - oksidlər və halogenidlər daxil olmaqla $E_g = 5-10$ eV enerjili qadağan zonaya malik şəffaf izolyatorlardır. Buna baxmayaraq, amorf xalkogenidlər və a-Si:H kimi tetraedrik quruluşlu materiallar 1-3 eV qadağan zonaya malik olan yarımkeçirici maddələrdir. Qeyd etmək lazımdır ki, a-As₂S₃ kimi bəzi amorf materiallar yüksək müqavimətli yarımkeçirici olub, elektrik izolyasiya materialları kimi də tətbiq oluna bilər. Quruluşuna görə a-Se [77, s.9777] və polietilen (–CH₂–) kimi polimerlər bir ölçülü zəncirlər şəklində xarakterizə olunur. Bəsit selenə əlavə olunan üç və dörd koordinasiyalı arseniumun və germaniumun konsentrasiyasından asılı olaraq alınan qeyri-stexiometrik tərkiblər və As₂S(Se)₃ və GeS(Se)₂ birləşmələr iki və üçölçülü şəbəkə ilə xarakterizə oluna bilər. Tədqiqatlar göstərir ki, şüşəyəbənzər material olaraq orqanik polimerlərdən, xalkogenidlər və

oksid şüşələrə tədrici keçid zamanı maddənin sərtliliyi artır. Digər tərəfdən, yarımkeçirici kimi yükdaşıyıcıların yürüklüyü və habelə materialın alınması zamanı sərf olunan iqtisadi dəyərə görə xalkogenidlər kristal yarımkeçiricilərdən daha məqsədəuyğundur. Bu hal materialların alınması prosedurlarından - vakuumda tozlandırma, çökdürmə və epitaksial metodların seçilməsindən asılı olaraq dəyişə bilər.

Oksid şüşələrin tədqiqi və istifadəsi daha qədim tarixə malik olmasına baxmayaraq xalkogenid şüşələrin öyrənilməsi sahəsində geniş tədqiqatlar əsasən 1950-ci illərdən başlanmışdır. Daha sonra 1964-cü ildən başlayaraq Kolomiets və onun əməkdaşları [61, s.713] şüşəvari yarımkeçiricilərin fotokeçirici maddələr olduğunu araşdırmalarla müəyyən etdi. Göstərildi ki, xalkogenid şüşələrin spektrin infraqırmızı oblastında şəffaf olması optik material kimi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bu maddələr nizamsız atom quruluşuna və təqribən 2 eV qadağan zona eninə malikdirlər. Sonrakı dövrlərdə 1970-ci illərdən başlayaraq akademik H.Abdullayevin rəhbərliyi ilə amorf və kristal selenə dair tədqiqatlar intensiv şəkildə inkişaf etdirildi və nəhayət 1976-cı ildən „Qeyri-kristal yarımkeçiricilərin fizikası” laboratoriyasında AMEA-nın müxbir üzvi S.İ.Mehdiyevanın rəhbərliyi altında selenin binar və çoxkomponentli birləşmələri və o cümlədən həmin birləşmələrə çoxsaylı modifikatorların (polimerlər, nadir torpaq elementi ionlarının, halogenlərin, keçid elementlərinin) təsirləri quruluş, optik, elektrik və istilik xassələrinin tədqiqi metodları ilə ətraflı şəkildə araşdırılmışdır.

1.1.1. Bəsit xalkogenid maddələr

O, S, Se, Te elementlərinin birləşmələri molekulyardan, kovalent, sonra metallik rabitəyə doğru dəyişir. Bu elementlər arasında yalnız Se otaq temperaturunda amorf təbəqə şəklində və təkatomlu şüşə külçə şəklində rast gəlinir.

Bunun əksinə olaraq, amorf S və Te otaq temperaturunda qeyri-stabildir və dərhal kristallaşdığından bu materialların tədqiqi amorf selenə nisbətən məhduddur [153, s.1]. Amorf oksigen (O) yalnız kriogen temperaturda mövcud ola bilər. Kükürd (S) üçün bir neçə molekulyar allotropik quruluş formaları məlumdur. Qeyd olunan

quruluş formalarından daha stabil olanı S_8 halqa molekullarıdır. Bu baxımdan, halqa şəklində kiçik molekullar bərabər paylandığından zəif kristallaşmaya səbəb olur. Analoji tədqiqatlar göstərir ki, S zəncirlərindən ibarət olan şüşələr $\sim 160^\circ\text{C}$ temperaturdan yuxarı qızdırılmış və $\sim 30^\circ\text{C}$ şüşələşmə temperaturundan aşağı temperatura qədər soyudularaq əldə olunmuşdur [128, s.2000206-2].

Se yeganə bəsit maddədir ki, otaq temperaturunda şüşə halı mövcuddur [127, s.646]. Şüşə halında selenin quruluşu nisbətən sadə olub, əsasən –Se-Se-zəncirlərindən ibarətdir. Digər tərəfdən xüsusilə qeyd etmək lazımdır ki, hazırlanma texnologiyasından asılı olaraq yuxarda qeyd olunan şüşəvari selendə Se_8 halqalarının mövcudluğu da istisna olunmur. Qeyd edək, Se_8 zəncirlərinin qismən spiral forma əldə etməsi kristal halında olan selenin daha dayanıqlı olması ilə nəticələnir. Amorf selenin mühüm xüsusiyyəti fotokeçirici qurğularda uğurlu tətbiq imkanları olan yüksək fotokeçiriciliyə malik olmasıdır. Sözügedən fundamental xüsusiyyət selenin tətbiq sahələrini aşkar etmək üçün çoxsaylı təcrübələrin aparılmasına səbəb olmuşdur. Selendən fərqli olaraq tellurun metallikliyi yüksək, polyar rabitəliliyi aşağı olduğundan, nisbətən asan kristallaşır ki, bu da həcmi şüşənin alınmasını çətinləşdirir. [113, s.971]. Ge-As-Te infraqırmızı oblastda geniş şəffaflığa malikdir. Lakin, Te atomlarının metallikliyi səbəbindən kristallaşmaya meyillilik artır, bu damaddələrin tətbiq imkanlarını azaldır [51, s.1187].

1.1.2. Binar və çoxkomponentli xalkogenid şüşələr

Binar sistemlərdən $As_2S(Se)_3$ tərkibləri ətraflı öyrənilmişdir. Bu stexiometrik şüşəvari tərkiblərin kovalentlik dərəcəsi yüksək olub, termik və kimyəvi baxımdan stabildir. Həmçinin arsenin sulfid və selenidli binar birləşmələri ~ 2.4 (~ 1.8) eV optik qadağan zonasına və $\sim 200^\circ\text{C}$ şüşələşmə temperaturuna malikdir. Stexiometrik halda qeyd olunan birləşmələrin orta koordinasiya ədədi 2,4-ə bərabərdir ki, bu da topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsinin şərtlərinə görə stabil şüşələrin əlaməti olduğu hesab edilir. Elektrik keçiriciliyi cəhətdən As_2Se_3 tərkibi As_2S_3 tərkibindən daha yüksək keçiriciliyə malik olub, yarımkəçirici xüsusiyyət kəsb edir. Digər binar birləşmə As_2Te_3 isə kifayət qədər elektrik keçiriciliyinə malikdir və kristallaşmaya meyillidir.

Bu birləşmənin amorf halda öyrənilməsinə çox az rast gəlinir.

$\text{GeS}(\text{Se})_2$ tərkibləri $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$ tərkiblərinə nisbətə təcrübi olaraq daha az öyrənilmişdir. Bunun aşağıdakı iki səbəbi var: Birincisi, $\text{GeS}(\text{Se})_2$ tərkibinin sintezi $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$ tərkibinin sintezindən daha yüksək temperaturda aparılır və daha sürətli soyutma prosesi tələb olunur. İkincisi, alınan tərkibin şüşə xüsusiyyətləri sintez texnologiyasından kəskin asılıdır. Bu xüsusiyyət, orta koordinasiya ədədi 2.67-ə bərabər olduqda ikilaylı və ya üçölçülü formalara malik iki kristal polimorfun mövcudluğu ilə əlaqələndirilə bilər (c-GeS_2 -də $E_g \sim 3.2$ və ~ 3.5 eV). Digər problem isə $\text{GeS}(\text{Se})_2$ -nin vakuumda termik buxarlanmasının daha çətin olmasıdır. Tellur rabitələrinin konsentrasiyası yüksək olan Ge-Te isə əsasən metallik olduğundan şüşə halının alınması çətinləşir [95, s.120730-1].

Qeyd etmək lazımdır ki, selenin konsentrasiyasının nisbətən yüksək qiymətlərində $\text{As}(\text{Ge})\text{-S}(\text{Se}, \text{Te})$ sistemləri daha parlaq şüşə xüsusiyyətlərinə malikdir. Bu xüsusiyyət kovalent heteropolyar rabitələr və kation və anionların ölçülərinin yaxın olması ilə izah oluna bilər. $\text{Si}(\text{Se}, \text{Te})_2$ tərkiblərinin alınması daha çətinləşir və onlar qeyri-stabildir, bu da tetraedrik koordinasiyalı silisium ionlarının effektiv ölçüsünün $\text{S}(\text{Se}, \text{Te})$ –lərə nisbətən kiçik olması ilə əlaqələndirilir [79, s.033002-2].

Tərkibində üç və dörd koordinasiyalı (arsenium, stibium, silisium, germanium) elementlər olan xalkogenid şüşələr daha effektiv fiziki xüsusiyyətləri ilə diqqəti cəlb edir. Məsələn, tədqiqatlar göstərir ki, tellurla zəngin (45-55 mol%) və aşqarlardan təmizlənmiş As-Se-Te xalkogenid şüşəsi uzaq infraqırmızı oblastda geniş dalğa uzunluqları intervalını əhatə etməklə böyük optik buraxma əmsalına, yəni aşağı optik itkiyə malikdir. Müəllif [97, s.1] həmin maddələrin fiziki, termik, optik, quruluş və mexaniki xassələrini tədqiq edərək göstərir ki, spektrin $\sim 1.6\text{--}19$ mkm oblastında nisbətən yüksək şəffaflıq mövcuddur ($>45\%$). Rentgen quruluş analizləri vasitəsilə göstərilmişdir ki, termik işlənmədən sonra (4 saat) tədqiq olunan maddədə As_2Te_3 stexiometrik fazaları mövcuddur. Həmin fazaların hesabına mövcud olan struktur vahidlər Raman spektrində 120 cm^{-1} tezlikli kəskin pikin müşahidə olunmasına səbəb olur [97, s.123093-1].

$\text{As}_2\text{S}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ stexiometrik psevdobinar birləşməsində şüşə şəbəkənin piramidal

struktur vahidlərində atomar əvəzlənməni sübut etmək üçün Raman spektroskopiyası və genişlənmiş rentgen spektroskopiyası metodları tətbiq olunmuşdur. Bu birləşmədə qonşu atomlar arasındakı məsafə üçün alınan qiymətlər ($\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{S}_{30}$ -də $r_{\text{As-Se}} = 2,37 \text{ \AA}$; $r_{\text{As-S}} = 2,33 \text{ \AA}$) S/Se nisbətindən asılı olaraq As atomlarının hər birinin S və Se-lə rabitə yaradaraq AsS_2Se və AsSe_2S qarışıq piramidalar əmələ gətirməsi mümkünlüyünü göstərən mühakimələr irəli sürülmüşdür. Göstərilmişdir ki, Se atomları yalnız əsas piramidal struktur vahidlərini birləşdirən və eyni məsafədə yerləşən As atomları ilə rabitədədir ($=\text{As-Se-As}=\text{ körpülər şəklində}$). İşdə Se-S rabitəsinin mövcudluğuna dair əlavə təcrübi faktlar aşkar olunmamışdır [121, s.119533-1].

Rentgen analizi sübut edir ki, ərintinin sürətli soyudulması texnologiyası ilə alınmış $\text{Se}_{(50-x)}\text{Te}_{30}\text{Ge}_{20}\text{As}_x$ ($x=5, 10, 15, 20 \text{ at\%}$) tərkibi amorf təbiətinə malikdir. Bu halda, Eg-nin qiyməti arsenin konsentrasiyasının artması ilə azalır. Urbax enerjisinin artması isə quruluşun nizamsızlığının artması ilə izah olunur [19, s.416841-1]. Ge-Sb-Se xalkogenid şüşələri də Se-nin miqdarından asılı olaraq geniş intervalda şüşələşməyə malikdir. İşdə [110, s.17809-17810] sübut edilmişdir ki, $\text{Ge}_{27.5}\text{Sb}_{12.5}\text{Se}_{60}$ (at%) tərkibi uzundalğalı infraqırmızı oblastda optik linzaların hazırlanması üçün perspektivli material olub, kiçik qaytarma əmsalına malikdir. Selenin kükürdlə əvəz olunması tədqiq olunan maddənin istilik və mexaniki xüsusiyyətlərini təkmilləşdirir, və həmçinin, sındırma əmsalının dalğa uzunluğundan asılılıq dispersiyasına təsir edir. Genişlənmiş rentgen difraksiya metodu ilə aparılmış analizlər göstərdi ki, $\text{Ge}_{27.5}\text{Sb}_{12.5}\text{S}_x\text{Se}_{60-x}$ birləşməsi, Mott-un 8-N qaydasına tabe olub, onun tərkibində əsasən Ge atomu qonşuluğunda olan S və Se atomları ilə rabitələr yaradır. Bu halda Sb-un bənzər rabitələr yaratması üstünlük təşkil etmir. Digər tərəfdən Ge–Sb və Ch–Ch (Ch = S və ya Sb) rabitələrinə demək olar ki, rast gəlinmir. Germanium atomunun miqdarından asılı olaraq kimyəvi nizamın pozulması, onun xüsusiyyətlərinin dəyişməsinə gətirir [110, s.17809-17810].

$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0, 4, 8, 12, 16, 20$) xalkogenid sistemləri orta rabitə enerjisi yüksək olduğuna görə stabil şüşələr hesab olunur. Bu maddələrdə orta koordinasiya ədədi ilə şüşələşmə temperaturu və optik qadağan zona arasında korelyasiyanın mövcudluğu öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, Sb-un atom faiz miqdarı $x=16 \text{ at\%}$

olduqda alınan $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{64}\text{Sb}_{16}$ tərkibi daha optimal rabitə və şəbəkə əlaqəliliyinə malik olmaqla davamlı şüşə hesab olunur. Bu tərkib infraqırmızı tətbiqlər üçün daha məqsədəuyğundur [63, s.227].

Şüşə şəbəkəyə və onun xassələrinə xalkogen atomlarının təsirini araşdırmaq üçün $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ şüşə sistemi S/Se atomlarının müxtəlif konsentrasiyasında ($x=0, 15, 30, 45$ və 60) tədqiq olunmuşdur. Əsasən sisteməlik olaraq tərkib dəyişməsi, şüşə xüsusiyyətləri və rabitə konfigurasiyaları arasında əlaqə öyrənilmişdir. Aşkar olunmuşdur ki, xalkogen atomlarının ($30 < x < 45$) konsentrasiyasının dəyişməsi ilə dominant rabitə Ge-Se-dən Sb-Se-ə dəyişir. Bu xüsusiyyət mikro-raman və Rentgen spektroskopiyası ilə də müəyyən olunmuşdur. Dominant rabitədə bu dəyişiklik şüşənin mikro-sərtlilik, termik və özlülük kimi xüsusiyyətlərinə də təsir edir. Nəticələr göstərir ki, bu dəyişiklik şüşələşmə temperaturundakı dəyişikliyə də səbəb olur [45, s.1740].

1.2. Amorf xalkogenid yarımkeçiricilərin atom və elektron konfigurasiyaları

Bildiyimiz kimi, xalkogen atomları (S, Se, Te) dövrü cədvəlin VI qrupunda olub, valent elektronların sayı 6, xarici elektronların ümumi konfigurasiyası s^2p^4 şəklindədir. Bu konfigurasiya unikal atom rabitələri yaradaraq, p səviyyəsinin E_p enerjisi s səviyyəsinin E_s enerjisindən daha yüksək olduğundan, bir çox hallarda kimyəvi rabitənin yaranmasına gətirir. Məlum olduğu kimi, p səviyyəsi 3 xanaya malikdir və hər xana əks spinli 2 elektron saxlaya bilər. Hund qaydasına görə, p səviyyəsində 1 xana dolur, 2 xana isə yarımdolu olur (1 elektron yerləşməklə). Bu 2 tip p vəziyyətləri bərk cisimdə müxtəlif rol oynayır. Digər tərəfdən, p^4 konfigurasiyasındakı p_x və p_y orbitallarındakı elektronlar qonşu atomlarla kovalent bağlar əmələ gətirir və nəticədə ilkin p vəziyyətindən daha aşağı (sabitləşmiş) enerjiyə sahib olan σ hallarının yaranmasına səbəb olur. Yəni koordinasiyası 8-N qaydasına uyğundur [85, s.446], burada $N = 6$ -dır. Kovalent rabitə həm də keçiricilik zonasını təşkil edən anti-rabitə σ^* vəziyyəti ilə müşayiət olunur. Qeyd edək ki, bu p^4 birləşmə sxemi kristal və ya qeyri-kristal quruluşdan asılı olmayaraq kovalent qrupuna malik VI^b materiallarına xasdır [146, s.2208485-4].

Kristal yarımkeçiricilərdən fərqli olaraq, amorf xalkogenidlər uzaq nizama deyil, yaxın və orta nizam quruluşuna malikdirlər [64, s.1347].

S, Se, Te kimi xalkogen atomları 2 koordinasiya, Ge, Si IV qrup elementləri 4 koordinasiya malik olub, tetraedrik vahidlər [130, s.2962], As, Sb isə 3 koordinasiyalı olub, piramidal strukturlar əmələ gətirirlər [92, s.168170-1]. Belə struktur vahidlərin mövcudluğunu aşkar etmək üçün Əks Monte-Karlo simulyasiyasından alınan nəticələri [13, s.152] binar As-Se sisteminin Raman səpilmə spektrinə tətbiq edərək tədqiq olunan maddələrin stexiometrik tərkiblərinə məxsus şüşəvari matrisanın əsasən piramidal $\text{AsSe}_{3/2}$ quruluş elementlərindən formalaşdığı məqalədə original yanaşma ilə sübut olunmuşdur. Bu nəticələr Indian Journal of Physics jurnalında dərc olunmuşdur. Neytron difraksiya səpilməsinin nəticələrinə Əks Monte-Karlo modelləşməsi (ƏMK) tətbiq olunaraq $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ -ə məxsus cüt parsial korrelyasiya funksiyalarının radial paylanması müəyyənləşdirilmiş, göstərilmişdir ki, cüt parsial korrelyasiya funksiyalarının radial paylanmasından koordinasiya sferalarının radiuslarını təyin edərək Walter Gordy və Herzberg tərəfindən təklif olunan piramidal quruluş elementlərinə ($\text{AsSe}_{3/2}$) məxsus k -qüvvə sabitini, optik modun kütləsini və lokal quruluşu formalaşdıran piramidal quruluş elementlərinin ($\text{AsSe}_{3/2}$) və onlar arasındakı körpü əlaqələrin (As-Se-As) hesabına Raman səpilməsində yaranan rəqsi modların tezliklərini (ν) hesablamaq mümkündür [10, s.4671]. Təklif olunan yanaşmaya əsasən piramidal quruluş elementlərinə ($\text{AsSe}_{3/2}$) və onların arasındakı körpü əlaqələrinə (As-Se-As) məxsus rəqsi modların tezlikləri $\nu_{\text{AsSe}_{3/2}} = 226 \pm 0.5 \text{ sm}^{-1}$ və $\nu_{\text{As-Se-As}} = 281 \pm 0.5 \text{ sm}^{-1}$ qiymətlərini almışdır [10, s.4671].

Xalkogenid şüşələrdə nizamsızlıq səbəbindən rabitə uzunluğu və bucağı dəyişən olmaqla kovalent rabitəlilik üstünlük təşkil edir. Xalkogen atomları cüt olmayan (lone-pair) elektron konfigurasiyasına malikdir. Qeyd olunan konfigurasiya xalkogenidlərdə optik keçidlərə əsaslı şəkildə təsir edir. Belə amorf quruluşa malik olan maddələr əsasən heteropolyar (Ge-S, As-Se) və bəzən də homopolyar rabitələrdən (Se-Se, Sb-Sb) təşkil olunur [147, s.057105-3]. Ge-Se xalkogenid şüşələrdə Se atomları şüşə şəbəkə daxilində struktur boyunca zəncirvari quruluş vahidləri formalaşdırırlar. Bu maddələrə germaniumun əlavə olunması selen

zəncirləri ilə əlaqəli olan, germaniuma mərkəzləşmiş teraedral strukturlar əmələ gətirir. Belə quruluşlar şüşənin kövrəkliyinə və optik xassələrinə təsir edir [101, s.133]. Amorf xalkogenid yarımkəçricilərin nizamsızlığı qadağan zonada lokallaşmış halların mövcudluğuna və eləcə də elektron xassələrə özünəməxsus təsir edir ki, bu da onların kristallardan fərqlənməsi ilə nəticələnir. Lokal hallar qadağan zona daxilində genişlənərək optik udulmada Urbax kənarının yaranmasına səbəb olur. Lokal hallar arasındakı keçidlərdə iştirak edən yüklər nisbətən aşağı yürüklüyə malik olurlar. Tədqiqatlar göstərir ki, tərkibindən asılı olaraq çoxkomponentli xalkogenid şüşələrdə (məsələn Ge və Sb artması ilə) defektlərin azalması nəticəsində şəbəkənin sərtliyinin artması baş verir. Zəncirvari struktur vahidlərinə malikdir Se-lə zəngin birləşmələrin optik xassələrində çevirmə xüsusiyyətləri mövcud olur [31, s.11894-1]

As atomları ilə aşqarlanma Ge-S tərkibində lokal quruluşda dəyişikliyə səbəb olur, As atomları Ge və S atomları ilə güclü rabitələr yaradır. As atomların iştirakı yük paylanmasına təsir etmir. Yəni, As atomları stabilizasiya kimi rol oynayır, ancaq yüklərin transferinə təsir etmir. Arsen atomları ilə aşqarlanma qadağan zona daxilində əlavə hallar yaradır, materialın ümumi elektron konfigurasiyasına təsir etmir. Arsenin əlavə olunması lone-pair elektronların olmasına təsir etmir, yəni materialın amorfluğu saxlanılır. Daha güclü rabitələrin yaranması materialın davamlılığı artırır və uzunömürlülüynə səbəb olur. As-Ge-Se materialının daha perspektivli olmasına gətirir [46, s.114834-1].

Te əsaslı xalkogenid şüşələrin, xüsusilə $\text{Ge}_{10}\text{Te}_{80}\text{Se}_{10-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8, 10$) sisteminin Ga ilə aşqarlanmasında galliumun rolu, onun elektron və struktur xüsusiyyətlərinə təsiri tədqiq olunmuşdur. Ga atomlarının təsirindən orta koordinasiya ədədi artır. Kovalent şəbəkədə rabitə enerjisi azalır. Ga atomlarının Te atomları ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində Te-Te rabitələrinin sayı azalır. Ga atomunun Te-un lone pair elektronları ilə qarşılıqlı təsiri ilə, onların əlçatanlığı azalır. Lone pair elektronların sayının azalması dielektrik və optik xüsusiyyətlərə təsir edir. Elektron konfigurasiya baxımından Ga koordinasiya ədədini dəyişdirir, rabitə enerjisini zəiflədir və tək elektron cütlərinin (lone pair electrons) sayını azaldır, eyni zamanda əsasən kovalent xarakteri saxlayır. Bu dəyişikliklər, şüşə əmələ gəlməsini sabit

saxlayaraq, qadağan zonanın enini kiçiltməklə materialı infraqırmızı tətbiqlər üçün potensial hala gətirir [106, s.100].

1.3. Xalkogenid şüşələrin yaxın və orta nizam quruluş xüsusiyyətləri

Defektləri olmayan ideal quruluşa malik kristallarda atomların düzülüşü ideal periodikliyə malik olduğundan onların vəziyyətinin quruluş metodları ilə (rentgen difraksiya, neytron difraksiya) birmənalı olaraq müəyyən olunması mümkündür. Nəzəri olaraq, belə bir quruluş modelinin seçilmiş ərintinin 0 K temperatura qədər sonsuz yavaş soyudulması ilə alınması mümkündür.

Amorf materiallarda nizamsız lokal topologiyanın mövcudluğu onların universal və birmənalı struktur təsvirini çətinləşdirir. Xüsusilə, bir dolmamış rabitə ilə xarakterizə olunan dördkoordinasiyalı Si atomlarından təşkil olunmuş, 6 atomlu halqa ilə, bütün rabitələri doymuş 5 atomlu halqanın ümumi enerji sabitliyinin (elektron + qəfəs) müqayisəsi müasir ədəbiyyatda açıq suallardan biri kimi qalmaqdadır. Bu baxımdan, amorf silisiumun “dolmamış rabitəsi olmayan” formalarının tədqiqi vacibdir. Belə modellərdə hər bir Si atomunun dörd qonşusu ilə rabitə yaratması Polk tərəfindən təklif olunmuş davamlı nizamsız şəbəkə yanaşması ilə uyğun gəlir və bu, amorf yarımkeçiricilərin struktur xüsusiyyətlərini izah etmək üçün əsaslı metodlardan biri hesab olunur. 100 % dördkoordinasiyalı atomlardan ibarət, yəni dolmamış rabitəsi olmayan modellər qurmaq mümkünlüyü son illərdə maşın öyrənməsi ilə işlənmiş potensiallar və ARTn tipli metodların tətbiqi göstərmişdir. Bu modellər həm radiasiya sabitliyi, həm də elektron hal sıxlığı baxımından klassik Polk modelinin müasir interpretasiyası kimi qəbul olunur və halqa paylanmaları ilə bağlı nəzəri mübahisələrə yeni baxış bucağı gətirir [28, s.2882].

Aşağı təzyiqlərdə faza diaqramının tədqiqinə dair eksperimentlər göstərir ki, kükürdlə zəngin molekullar (S_n , $n = 6-20$) qapalı həlqələr, nisbətən az sayda kükürdə malik molekullar (S_n , $n = 1,2,3$) isə açıq zəncir quruluşlar əmələ gətirir [109, s.357-1].

Bir sıra tədqiqatlarda xaotik-şəbəkə modelini ideal struktur kimi qəbul edirlər. Lakin, quruluş tədqiqatları göstərir ki, qeyd olunan modelin tətbiq olunduğu şüşəvari

şəbəkələr daha çox gərginliklə xarakterizə olunmalıdır. Belə strukturlarda fərqli formalaşma enerjisinə malik atomar halqalar da mövcud ola bilər. Bu halda, ideal şüşə strukturunun necə təsəvvür olunması sual doğurur ki, bu da daha kompleks tədqiqatların aparılmasını zəruri edir.

Qeyri-kristal quruluş dedikdə nə kristallardakı kimi periodik struktur, nə də ideal qazlarda olduğu kimi tamamilə xaotik bir mənzərə nəzərdə tutulur. Quruluş tədqiqatları ideal kristaldan başlayaraq tamamilə xaotik paylanmaya malik qazlara qədər geniş bir sahəni əhatə edir. Çoxsaylı tədqiqatlar göstərir ki, termodinamik tarazlıq halı ilə xarakterizə olunan mayelərdən fərqli olaraq, qeyri-kristal maddələr kvazi-tarazlıq halı və ya metastabil hallarla xarakterizə olunmalıdır. Yəni, amorf material termodinamik baxımdan müəyyən olunmuş tarazlıq vəziyyətinə uyğun faza təşkil etmir. Lakin, bunun əksi olaraq, amorf maddə spontan bir termodinamik tarazlıq halında olur ki, bu da zamandan asılı olaraq dəyişə bilər. Bəzi şüşələrin texnoloji şəraitdən asılı olaraq zamanla kristallaşması mümkündür ki, bu da nisbətən daha stabil termodinamik tarazlıq halı ilə xarakterizə oluna bilər.

Yaxın nizam dedikdə atomların bir neçə atom məsafəsində (ümumiyyətlə 2-5 Å) yerləşməsi başa düşülür. Bu, amorf materialların lokal struktur xüsusiyyətlərini anlamaq üçün çox vacibdir. $\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$ şüşələrinin yaxın nizam və topologiyası neytron diffraksiya metodu ilə tədqiq olunub, alınan məlumatlar Reverse Monte Carlo simulyasiya metodu ilə öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, bütün tərkiblərdə hər iki komponent (Ge və S) Mott qaydasına tabedir. Bu şüşələrin quruluşu kimyəvi nizamlı şəbəkə modeli ilə təsvir oluna bilər. Stexiometrik tərkiblərdə Ge-S rabitələri, germaniumla zəngin birləşmələrdə Ge-Ge rabitələri, kükürdlə zəngin birləşmələrdə isə S-S rabitələri mövcud olur [91, s.168170-1].

Orta nizam yaxın nizamdan sonrakı diapazona uyğun olmaqla, $\sim 5-20$ Å məsafəni əhatə edir. Bu halda maddənin quruluşu klasterlər şəklində mövcud olur. Orta nizam materialların fiziki xüsusiyyətlərinə, o cümlədən optik və mexaniki xüsusiyyətlərinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Qeyri-stexiometrik $\text{AsS}_3\text{--GeS}_4$ xalkogenid şüşələrində orta nizam quruluşu və elastiklik xüsusiyyətləri tədqiq olunmuşdur. Aşkar olunmuşdur ki, strukturda domenlərin konsentrasiyası ilə Yunq

modulu arasında güclü korelyasiya mövcuddur. Bu isə yaxın nizam quruluşunun dəyişməsinin şüşələrin kövrəklik xüsusiyyətlərinə güclü təsir etdiyini göstərir. Göstərilmişdir ki, germaniumun konsentrasiyasının 7,7 at. % miqdarında domenlərin orta ölçüsü və domenlər arasındakı məsafə minimal olur. Bu halda tərkibdə domenlərin konsentrasiyası maksimal olur [138, s.121207-1]. Digər bir tədqiqatda ifrat soyudulmuş $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ maddəsinə molekulyar dinamik model tətbiq olunmaqla göstərilir ki, temperatur artdıqca kimyəvi rabitələr daha homogen olur, yaxın və orta nizam quruluşu daha da təkmilləşir. Orta nizamda rabitə uzunluğu və bucağını dəyişməklə, daha nizamlı oktaedrlər formalaşır [99, s.9759].

1.3.1. Birinci kəskin difraksiya piki

Şəbəkə əmələ gətirən şüşə və mayələrin difraksiya mənzərəsində əsas xarakteristik xüsusiyyətlərdən biri birinci kəskin difraksiya pikinin olmasıdır (BKDP). O, Q difraksiya dalğa vektorunun ($Q=4\pi\theta/\lambda$, burada λ -şüalanma mənbəyinin dalğa uzunluğu, 2θ -səpilmə bucağıdır) $1-2 \text{ \AA}^{-1}$ qiymətində meydana çıxır və anomal xüsusiyyətlərə malik olub, son onilliklərdə müzakirə mövzusunə çevrilmişdir [107, s.37].

BKDP şüşədəki aralıq fazanın bir əlaməti olub, molekulyar rabitələr, atomların düzülüşü, atom zəncirlərinin yaranması və əsas molekulyar vahidlərin təsadüfi yerləşməsi haqqında məlumat almağa imkan verir.

Şəbəkə əmələ gətirən şüşə və mayələrdə çoxlu sayda struktur tədqiqatlarının aparılmasına baxmayaraq, BKDP-nin mənşəyi haqqında birmənalı izah verilə bilməmişdir. Ədəbiyyatın araşdırılması göstərir ki, BKDP -nin mənşəyi haqqında bir-birinə zidd müxtəlif mühakimələr mövcuddur. Bu mühakimələr göstərir ki, BKDP-nin mövcudluğuna səbəb orta nizam quruluşunun varlığıdır.

BKDP-nin vəziyyəti, eləcə də difraksiya maksimumunun yarımənli temperaturdan [78, s.1038], təzyiqdən və tərkibdən asılı olaraq dəyişir. Xalkogenid şüşələrdə BKDP-nin vəziyyətinin aşqar orta koordinasiya ədədindən asılı olaraq dəyişdiyi müəyyən olunmuşdur [81, s.014206-1].

BKDP-nin parametrləri – pikin vəziyyəti, intensivliyi, sahəsi, maksimumun yarıməni, tərkibdən kəskin asılıdır. Yüksək enerjili sinxron rentgen şüalanması ilə $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ tərkiblərində tədqiqat aparılmış, Q-nün $1,2 \text{ \AA}^{-1}$ qiymətlərindən başlamış, tərkibdə germaniumun konsentrasiyası artdıqca kiçik qiymətlərə doğru sürüşmüş, stexiometrik GeSe_2 birləşməsində ən böyük qiymət almış, ondan sonra azalmağa başlamışdır [139, s.2300482-1].

Ən son tədqiqatlarda [27, s.139828-1; 89, s.6020] $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ sistemlərində BKDP-nin mövcudluğunu elastik və ya aralıq fazanın olması ilə əlaqələndirilir.

$(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ qeyri-stexiometrik sisteminin Rentgen difraksiyası əyrisində BKDP-nin mövcudluğu bu materialların fiziki xassələrinə təsir edən orta nizamin olduğunu göstərir. BKDP-nin vəziyyəti tərkibdən asılı olaraq dəyişir, belə ki, Ge-un konsentrasiyası artdıqca BKDP-nin vəziyyəti kiçik səpilmə bucaqlarına doğru sürüşür. Tərkibin, $x=0,5$ ($Z=2,33$) qiymətində BKDP-nin vəziyyətinə uyğun Q lokal minimum qiymət alır. Ge-un konsentrasiyası artdıqca kvaziperiodun qiyməti (d) artır. Lakin $x=0,5$ –də minimum olur. Alınan nəticələr bu nazik təbəqələrin optik yaddaş elementlərində, qaz sensorlarında istifadəsinə imkan verir [27, s.1,6]. Ge-Sb-Se tərkibinin quruluş tədqiqatları göstərir ki, Se-nin konsentrasiyasının yüksək qiymətlərində BKDP $1,10 \text{ \AA}^{-1}$ -də qiymətində, $1,00 \text{ \AA}^{-1}$ -də müşahidə olunur. BKDP-nin intensivliyi stexiometrik birləşmə ($\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$) üçün daha böyük olur. Ge-un konsentrasiyasının sonrakı artımında Ge-Ge rabitələrinin miqdarının artması, şəbəkədə nizamsızlığın artmasına və BKDP-nin intensivliyinin azalmasına səbəb olur. Bu dəyişiklik müxtəlif struktur vahidlərinin olması ilə əlaqələndirilir (məsələn $\text{GeSe}_{4/2}$ tetraedr və $\text{SbSe}_{3/2}$ piramidaları). BKDP-də baş verən dəyişiklik maddənin sıxlığı və şüşələşmə temperaturu (Tg) kimi kəmiyyətlərdə baş verən dəyişikliklərlə uzlaşır [144, s.119991-2-4].

1.3.2. Lokal quruluşun analizində tətbiq olunan müasir simulyasiyon modellər

Xalkogenid şüşələrin quruluşunu və elektron xassələrini başa düşmək üçün müasir simulyasiya modelləri müstəsna əhəmiyyətə malikdir. Bu modellər yeni maddələrin dizayn olunmasında və mövcud texnologiyaların təkmilləşməsində

istifadə olunur.

Molekulyar dinamik (MD) simulyasiya zamanla atomların və molekulların fiziki hərəkətlərini öyrənmək üçün istifadə olunan kompüter modelləşdirmə metodudur. Temperatur, təzyiq və həcm kimi ilkin şərtlər verilməklə, simulyasiya qutusunda atomlar/molekullar daxil edilir. Atomlar/molekullar arasında hərəkət edən qüvvələr qarşılıqlı təsir potensialından istifadə etməklə hesablanır. Hər atomun hərəkəti Nyutonun ikinci qanunu ilə müəyyən edilir. Bu tənlik atomların mövqelərini və sürətlərini diskret zaman aralığında müəyyənləşdirmək üçün ədədi olaraq həll olunur. Atomlar hesablanmış qüvvələrə görə hərəkət etdikcə sistem zamanla inkişaf edir. Bu metod atom səviyyəsində molekulların davranışını anlamaq üçün fizika, kimya, materialşünaslıq və biologiyada geniş istifadə olunur.

Molekulyar dinamik (MD) simulyasiya xalkogenid şüşələrin struktur xüsusiyyətlərini öyrənmək üçün geniş istifadə olunmuşdur. Bu modelləşdirmə atomların düzülüşü, şəbəkədə rabitələrin xüsusiyyətləri və müxtəlif istehsal üsullarının şüşə quruluşuna təsiri barədə fikir əldə etməyə imkan verir. Molekulyar dinamik simulyasiyalar şüşəvarı materialların, xüsusilə də xalkogenid şüşələrinin struktur quruluşunu öyrənmək üçün ən geniş tətbiq olunan üsullardan biridir. Ənənəvi olaraq ərimə-soyutma üsulu tətbiq edilir: ilkin mərhələdə sistem əridilərək yüksək temperaturda tarazlığa gətirilir, daha sonra isə sürətlə soyudularaq amorf vəziyyət alınır. Bununla belə, simulyasiyalarda tətbiq olunan soyutma sürəti eksperimental şəraitdə müşahidə edilən soyuma sürətlərindən çox böyükdür. Bu fərq nəticəsində alınan modellər real şüşələrin tam termal tarixçəsini əks etdirməsə də, onların lokal və orta nizam xüsusiyyətlərini (koordinasiya ədədləri, halqalar, defektlər və s.) etibarlı şəkildə təsvir etməyə imkan verir. Simulyasiyaların nəticələri göstərir ki, ərimə-soyuma (melt–quench) yolu ilə alınan strukturlar enerji baxımından metastabil vəziyyətdə qalır və fiziki buxar çökdürülməsi (PVD) ilə əldə olunan “ultrastabil” şüşələrlə müqayisədə daha yüksək daxili enerjiyə malikdir. Buna görə də real sistemlərin uzunmüddətli relaksasiya proseslərini modelləşdirməkdə məhdudiyyətlər mövcuddur. Problemin həlli üçün klassik MD və ab initio MD yanaşmalarının kombinasiyası tətbiqi perspektivli istiqamət hesab olunur. Belə yanaşmalar bir

tərəfdən ab initio səviyyəsində dəqiqliyi, digər tərəfdən isə klassik MD miqyasında sürət və statistikanı təmin etməyə imkan verir [70, s.36, 37].

Funksional sıxlıq nəzəriyyəsinə əsaslanan sıx əlaqəlilik modelindən xalkogenid şüşələrə məxsus sistemlərin elektron quruluşunu araşdırmaq üçün geniş istifadə olunur. Dalğa funksiyaları əvəzinə əsas dəyişən kimi elektron sıxlığından istifadə edərək elektronların qarşılıqlı təsirinin mürəkkəb məsələləri izah olunmuşdur. Bu yanaşma materialların struktur, elektron və optik xüsusiyyətləri daxil olmaqla müxtəlif xüsusiyyətlərini hesablamağa imkan verir. Simdyankin və başqaları [114, s.144202-1] As_2S_3 tərkibinin struktural modelini yaratmaq üçün funksional sıxlıq nəzəriyyəsinə əsaslanan sıx əlaqəlilik modelindən istifadə etmişdilər. Simulyasiya ilə homopolyar rabitələr və dəyişən valentli elektron cütləri kimi müxtəlif defektlər öyrənilmişdir. Alınan nəticələr xüsusilə struktur, rəqsi və elektron xassələrində təcrübə ilə yaxşı uyğunluq nümayiş etdirmişlər.

GeS_2 xalkogenid şüşələrinin şüşələşmə temperaturuna soyutma sürətinin təsirini araşdırmaq üçün [100, s.196102-1] molekulyar dinamik modeldən istifadə edilmişdir. Aşkar olunmuşdur ki, bu model soyutma sürəti ilə şüşələşmə temperaturu arasında təcrübə ilə uzlaşan yaxşı nəticələr əldə etməyə imkan verir.

Bu tədqiqatlar molekulyar dinamik simulyasiya metodunun xalkogenid şüşələrin mürəkkəb strukturlarını və xassələrini öyrənmək üçün effektiv metod olduğunu göstərdi.

Amorf xalkogenidlərin struktur xüsusiyyətlərini araşdırmaq üçün geniş istifadə olunan metodlardan biri də kvant mexaniki hesablama metodu olan sıxlıq funksional nəzəriyyəsi (Density Functional Theory (DFT)) metodudur. Bu metod materialda elektronlar üçün Şredinger tənliyini həll etməklə, elektron, optik və istilik xarakteristikaları haqda məlumat almağa imkan verir. Sıxlıq funksional nəzəriyyəsi metodu xalkogenidlərdə kimyəvi rabitənin təbiətini aydınlaşdırmaqda vacib rol oynamışdır. Lee və Elliott çoxmərkəzli hiperrabitəli konsepsiyayı sıxlıq funksional nəzəriyyəsinə tətbiq etməklə xalkogenidlərin atomar səviyyədə davranışlarını öyrənmək imkanı əldə etdilər. Bu baxış materialların fərqli xüsusiyyətlərini və amorf və kristal fazalar arasındakı fərqləri izah etməyə kömək edir [66, s.2000340-1].

Monte Carlo və Əks Monte Carlo (ƏMK) metodları, amorf xalkogenid şüşələr kimi nizamsız materiallar da daxil olmaqla kompleks sistemlərin modelləşdirilməsi və təhlili üçün istifadə olunan stoxastik hesablama metodlarıdır. Monte Carlo metodu (MC) riyazi və fiziki problemləri həll etmək üçün təsadüfi seçimə əsaslanan statistik bir üsuldur. Sistem atomların və ya molekulların orijinal konfigurasiyası ilə yaradılır və təsadüfi dəyişikliklərə məruz qalır. Yeni konfigurasiya enerji funksiyasından istifadə etməklə qiymətləndirilir (məsələn, güc sahəsi və ya potensial modelindən əldə edilir). Əks Monte Carlo metodu (ƏMK), eksperimental məlumatlardan (məsələn, neytron/rentgen difraksiyası) atom quruluşlarını modelləşdirmək üçün istifadə olunan Monte Carlo yanaşmasının bir növüdür. Bu metodlar fizika, materialşünaslıq, maliyyə və mühəndislikdə geniş istifadə olunur.

Monte Carlo və Əks Monte Carlo metodu xalkogenid şüşələrinin quruluşunu təhlil etmək üçün qiymətli vasitələrdir. Bu üsullar neytron və rentgen difraksiyası ölçmələrindən alınan eksperimental məlumatlara uyğun üçölçülü atom konfigurasiyaları yaratmağa imkan verir. Patrice və başqaları tərəfindən $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ və $\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ şüşələrinin neytron difraksiyası, rentgen difraksiyası ölçmələrindən istifadə edərək hərtərəfli struktur təhlili aparılmışdır. Bu eksperimental məlumatları eyni vaxtda uyğunlaşdırmaq üçün Əks Monte Carlo simulyasiyasından (ƏMK) istifadə edərək, yaxın nizam parametrləri və koordinasiya ədədləri təyin olunmuşdur. Nəticələr göstərmişdir ki, Ge, Sb və Si atomlarının koordinasiya ədədləri Mott qaydasına uyğundur və müvafiq olaraq 4, 3 və 2-dir, Ga atomlarının isə orta hesabla 4 ən yaxın qonşusu var. Tədqiqat nəticəsində bu stexiometrik şüşələrin quruluşunun Ge-S, Ga-S və Sb-S rabitələrinin üstünlük təşkil etdiyi kimyəvi nizamlı şəbəkə modeli ilə təsvir edilə biləcəyi qənaətinə gəlini [92, s.340]. Fabian və başqaları Ge-Sb-S-Te tərkiblərinin struktur xüsusiyyətlərini öyrənmək üçün neytron və yüksək enerjili rentgen difraksiyası üsullarından istifadə etdilər. Eksperimental məlumatları şərh etmək üçün tədqiqatçılar müşahidə olunan difraksiya mənzələri ilə uyğunlaşan atomların üçölçülü konfigurasiyalarını qurmağa imkan verən Əks Monte Carlo simulyasiyasından (ƏMK) istifadə etdilər. Bu yanaşma parsial atom korelyasiyası, struktur faktoru, koordinasiya ədədi, rabitə

bucağı paylanmasının dərin təhlilinə imkan verdi. Tədqiqatda həmçinin kükürd və selenin şüşə strukturda atomar mühitə təsiri öyrənilmişdir, bu da tərkibin lokal struktura necə təsir etdiyi hada məlumat almağa imkan verir. Hər bir birləşmə üçün qablaşma sıxlığı, orta atomar həcm, kompaktlıq kimi parametrlər təyin olunmuşdur [37, s.1355].

1.4. Amorf xalkogenid yarımkəçiricilərin rəqsi xassələri

Amorf xalkogenidlər nizamsız quruluşa görə bir sıra rəqs modları nümayiş etdirirlər. Bu modlar akustik və optik fononlar kimi təsnif oluna bilirlər. Nizamsız quruluş termik və elektron xüsusiyyətlərinə təsir edən aşağı tezlikli rəqs modlarının, onlara uyğun geniş spektrin yaranmasına gətirib çıxarır.

Akustik fononlar materialdakı atomların kollektiv hərəkəti ilə əlaqələndirilir. Amorf xalkogenidlərdə bu rejimlər səs və istilik enerjisinin yayılmasına kömək edir. Materialın nizamsız təbiəti bu fononların səpilməsinə səbəb ola bilər ki, bu da istilik keçiriciliyinə təsir göstərir.

Optik fononlar kristal qəfəsin bazasında atomların nisbi hərəkəti ilə əlaqələndirilir. Amorf xalkogenidlərdə bu rejimlər atomların lokal düzülüşündən və rabitə konfigurasiyasından təsirlənə bilər. Optik fononların olması, udulma və fotokeçiricilik də daxil olmaqla materialın optik xüsusiyyətlərini anlamaq üçün çox vacibdir.

Amorf xalkogenidlərin nizamsız quruluşu aşağı tezlikli rəqs modlarının zəngin spektri əmələ gətirir. Bu rəqs modlarının lokallaşması enerjinin yayılmasına mane olduğundan istilikötürmə xüsusiyyətlərinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edə bilər, və nəticədə istilik keçiriciliyi azalır. Bu xüsusiyyət, istilik keçiriliyinin azalması ilə effektivliyi artan termoelektrik cihazlarda tətbiq üçün xüsusilə faydalıdır [15, s.2817-1]

Germaniumla aşqarlanmış Ga-Ge-Sb-Se tərkibinin Raman spektroskopiyası tədqiqatlarının nəticəsi göstərmişdir ki, selenin konsentrasiyası azaldıqca Ge-Ge rabitələrinin miqdarı artır, bu da spektrdə 173 sm^{-1} xəttinin güclənməsinə səbəb olur. $100\text{-}150\text{ sm}^{-1}$ və $240\text{-}330\text{ sm}^{-1}$ xətləri isə Se-Se və Ge-Se rabitələrinə uyğun rəqs

modlarını göstərir [54, s.109943-2].

As-S xalkogenid şüşələrində struktur və aksuto-optik xassələrin tərkibdən asılılığı tədqiq olunmuşdur. Arsenlə zəngin oblastlarda homopolyar As-As və kükürdlə zəngin birləşmələrdə homopolyar S-S rabitələrinin mövcudluğu şüşə şəbəkənin çarpaz əlaqəliliyini azaldır. $As_{40}S_{60}$ tərkibi As-S-As uzun zəncirvari rabitələrin mövcudluğuna görə daha yaxşı akusto-optik xüsusiyyətlər nümayiş etdirir. Sərtlilik və elastiklik modulu da özünü eyni cür aparır. Arsenlə zəngin sahələrdə As_4S_4 struktur vahidinin mövcudluğu müşahidə olunur. Optik şəffaflıq kükürdlə zəngin birləşmələrdə daha yüksək qiymət alır [157, s.26261].

Ga və Sb-la aşqarlanmış Ge-S şüşələrdə struktur xüsusiyyətləri Raman spektroskopiyası vasitəsilə tədqiq olunaraq, Ge-S, Sb-S, və Ga-S rabitələrinə uyğun rəqs modları aşkarlanmamışdır. Tərkibdə Ge-S şüşələrinə xas ortaq kənarlı ($\sim 372 \text{ sm}^{-1}$) və ortaq küncü $GeSe_4$ (344 sm^{-1}) tetraedrlərinin mövcudluğu aşkar olunmuşdur. Stibiumun konsentrasiyası yüksək olan birləşmələrdə $SbS_{3/2}$ piramidal vahidlər aşkar olunmuşdur. Ortaq küncü tetraedrin mövcudluğu Ge-S şüşələrində şəbəkənin əlaqəlilik dərəcəsi haqda məlumat verir. Ge-Ge və Sb-Sb (Sb konsentrasiyası yüksək birləşmələr) kimi homopolyar rabitələr də mövcuddur. SbS_3 və SbS_5 piramidal vahidlər şüşə şəbəkənin quruluşunu dəyişir [42, s.237].

Mikroskopik quruluşlar, rabitələrin davamlılığı (strengths) və atomların rəqsləri elastik sabitlər, xüsusi istilik tutumu və istilik keçiriciliyi kimi struktur xüsusiyyətlərini təyin edən vacib amillərdir. Qeyri-kristallik maddələrin atom rəqsləri kristallardakı rəqslərdən kəskin fərqlənir. Nizamsız maddələrdə atom səviyyəsində periodiklik olmadığına görə kristal üçün tətbiq olunan hesablamalar burada tətbiq oluna bilməz. Uzun dalğalı atom rəqsləri bir neçə atom məsafəsində lokallaşırlar. Atomik və optik vibrasiyalar fərqləndirilə bilmir. Spektral əyrilər daha dəqiq olmasa da nəzəri və ya təcrübi alınmış hal sıxlığı yenə də həlledici rol oynayır. Hətta xalkogenid və oksid şüşələrdə də hal sıxlığında fərqlər var.

1.4.1. Raman səpilməsi və Bozon piki

Amorf xalkogenidlərdə işığın Raman səpilməsi bu materialların unikal optik və struktur xüsusiyyətlərinə görə geniş tədqiq olunan sahədir. Raman spektroskopiyası rəqs rejimlərini araşdırmaq və struktur dinamikasını anlamaq üçün vacib üsuldur. Raman səpilməsi lokal atom əlaqələri, məsələn rabitə tipləri (məsələn Ge–Se, As–Se və ya Se–Se) və onların koordinasiyası haqda məlumat əldə etməyə imkan verir.

Amorf materiallarda uzaq nizamın olmaması səbəbindən onların Raman səpilmə spektrində kristallardan fərqli olaraq kəskin piklər əvəzinə genişlənmiş zolaqlar müşahidə olunur.

Amorf xalkogenidlərin Raman spektri onların tərkibindən əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır. Arsen-selen (As-Se) şüşələrində selenin artması Raman spektrlərinə, xüsusən Se-Se rabitələri ilə əlaqəli rəqs modlarına təsir edir. Tədqiqatlar selenin artması ilə tezliyin $200\text{--}280\text{ sm}^{-1}$ oblastında Raman piklərinin aşağı tezliklərə doğru sürüşdüyünü göstərir [67, s.053503-9]. Bu sürüşmə selenin yüksək konsentrasiyasında Se-Se rabitələrinin meydana gəlməsi ilə əlaqələndirilir. Se-Se rabitələrinin artması, Raman spektrlərində nəzərəcarpacaq dəyişikliklərə səbəb olan şüşə şəbəkənin rəqs dinamikasını dəyişdirir. Bundan əlavə As-Se şüşələrinin müxtəlif tərkiblərinin analizi göstərir ki, 250 sm^{-1} tezlikdə dominant rabitə də tərkibin dəyişməsi ilə forma və mövqeyini dəyişir. Bütün nümunələrin Raman spektrləri $200\text{--}300\text{ sm}^{-1}$ intervalında yerləşən geniş zolaqdan ibarətdir. Bu zolaq $220\text{--}230\text{ sm}^{-1}$ yaxınlığında müşahidə olunan və $\text{AsSe}_{3/2}$ piramidal vahidlərinin vibrasiya rejimləri ilə əlaqədar olan əsas zolağın üst-üstə düşməsi nəticəsində formalaşır. Təxminən 235 sm^{-1} -dəki zolaq --(Se--Se) - zəncirlərinə aid edilir, 255 sm^{-1} yaxınlığındakı zolaq isə həm Se_8 halqalarının, həm də Se_8 dalğavari zəncirlərinin mövcudluğu ilə əlaqələndirilir [55, s.42748].

Raman spektroskopiyası kristal, eləcə də amorf materialların quruluşunu öyrənmək üçün vacib metoddur. Ge-As-Se və Ge-Sb-Te xalkogenid tərkibləri Raman spektroskopiyaya ilə tədqiq olunmuşdur. Tədqiqat göstərir ki, tərkibin müxtəlif komponentlərinin dəyişməsi xarakterik zolaqların intensivliyinin dəyişməsinə səbəb olur. Əsasən germaniumun miqdarının artması ilə spektrdə baş verən dəyişikliklərə diqqət yetirilmişdir. Müəlliflər Ge-As-Se nümunəsinin strukturunda $\text{AsSe}_{3/2}$

piramidal və GeSe_4 tetraedrik quruluş vahidlərinin olduğunu diqqətə çatdırmışlar [111, s.489].

$(\text{Si})(\text{Ge})\text{As}_x\text{Te}_3$ ($x=2$ və ya 5) və $(\text{Si})(\text{Ge})\text{As}_2\text{Se}_3$ tərkibləri Raman spektroskopiyası vasitəsilə tədqiq olunmuşdur. Arsen çatışmazlığı və arsenlə zəngin telluridlərdə As-As və Te-Te rabitələrinə uyğun piklər dominantdır. Selenli birləşmələr halında isə As-Se rabitəsinə uyğun piklər üstünlük təşkil edir. Hər iki sistemdə germaniumun əlavə olunması spektrə nəzərəcarpacaq təsir göstərir. Bundan fərqli olaraq, silisiumun əlavə olunması sistemə az təsir göstərir, əsasən silisium atomları öz aralarında rabitədə iştirak edirlər.

[57, s.123175-6] işində təmiz və Si və Ge aşqarlı As_2Se_3 nazik təbəqələrinin Raman spektrləri tədqiq olunmuşdur. Bu tədqiqatlar aşqarın xalkogenidin strukturunun dinamikasına və rabitə konfigurasiyasına necə təsir etdiyini anlamaq baxımından əhəmiyyətliyədir. Selenli birləşmələr tellurlu birləşmələrə nisbətən As-Se heteropolyar rabitəsi meydana gətirməyə daha meyllidirlər. Heteroployar As-Se rabitəsinin meydana gəlməsi onun As-As homopolyar rabitəsinə nisbətən daha çox rabitə enerjisində malik olması ilə əlaqədardır.

Raman spektrində $190\text{--}195\text{ sm}^{-1}$ tezliyində aydın pik görünür. Bu ortaq küncü GeSe_4 tetraedrlərinə uyğundur. Burada As-Se rabitələri enerji cəhətdən daha əlçatan Ge-Se rabitələri ilə əvəz olunur. Ge-Ge rabitələrin artması etanabənzər $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ struktur elementlərinə uyğun $170\text{--}180\text{ sm}^{-1}$ rəqs modlarının meydana çıxmasına gətirir. Ge-Ge klasterlərinin artması 250 sm^{-1} tezliyində geniş zolaq şəklində görünür. Ge-un konsentrasiyasının artması ilə As-Se rabitəsinə uyğun xətlərin intensivliyi azalır və kiçik dalğa ədədinə doğru sürüşür [57, s.123175-6].

Bu nəticələr Raman spektroskopiyasında spektrin xalkogenid şüşələrin tərkibindəki dəyişikliklərə həssaslığını göstərir və tərkib haqda qiymətli məlumatlar əldə etməyə imkan verir.

Spektral bozon piki dedikdə şüşə spektrlərində aşağı tezliklərdə müşahidə olunan rəqs modlarının yığını başa düşülür. Bu əsasən aşağı tezlikli Raman səpilməsində və qeyri-elastik neytron səpilməsində üzə çıxır. Bu pikin mənşəyi nanomiqyasda qeyri-homogenliyin olması və soft modlarla əlaqəli olduğu fərz

olunur. Bozon pikinə uyğun tezlik şüşə şəbəkəsində struktur dəyişikliyi və rabitə dərəcəsinin göstəricisi kimi müəyyən olunur. Şəbəkənin əlaqəliliyi (connectivity) artdıqca bozon piki yüksək tezliklərə doğru sürüşür, bu da şüşənin tərkibi və struktur sərtliyi ilə əlaqəni göstərir. Müxtəlif tərkibli As-S şüşələri fərqli spektral bozon piki xüsusiyyətləri göstərir, çünki, klasterlərin olması rəqs modlarına, uyğun olaraq spektral bozon pikinin yerləşməsinə təsir edir. Elastik, izostatik və sərt-gərgin oblastlara uyğun birləşmələrdə bozon pikində fərqlər aşkar olunmuşdur [18, s.122913-3].

1.5. Amorf xalkogenid yarımkeçiricilərdə şüşəyə keçid mexanizmləri və modelləri

Şüşəyə keçid prosesi qeyri-kristallik bərk cisimlərdə çox rast gəlinən bir hadisədir. O, təkcə qeyri-üzvi şüşələrdə deyil, qeyri-üzvi materiallarda, biopolimerlərdə daxil olmaqla meydana çıxır. Fərqli xüsusiyyətlərinə görə bu fenomen bərk cisimlərin tədqiqində böyük marağa səbəb olub.

Məlumdur ki, şüşə çubuq qızdırıldıqda tədricən özlülük meydana çıxır. Bu tədrici dəyişiklik şüşəni üfürməklə, dartmaqla və qəlibləməklə müəyyən forma verməyə imkan verir. Şüşələşmə temperaturu şüşə haldan özlü – ifrat soyudulmuş maye hala keçid temperaturudur.

Maye sürətlə soyuduqda o, termik tarazlıq halında olmur, ərimə temperaturunda (T_m) heç bir siqnal müşahidə olunmur. Burada „sürətlə” dedikdə materialdan asılı olaraq 10^{-5} s $\sim$ 1 gün vaxt aralığı nəzərdə tutulur. Soyuma prosesində klasterlərin əmələ gəlməsi və/və ya molekulyar vahidlərin yaranması ilə özlülüyn artması sayəsində nizamlı bir quruluş yarana bilmir. Müəyyən temperaturda ifrat soyudulan maye bərk hala keçir. Burada bərk maddə empirik olaraq özlülüynü $\sim 10^{13}$ poise-dən çox olan maddə nəzərdə tutulur, çünki bu qiymətdən sonra, baxılan müddətdə maddə xarici formasını saxlayır.

Burada əsas məsələ şüşəyə keçidin hansı temperaturda baş verməsidir. Ən geniş yayılmış empirik asılılıq aşağıdakı kimidir [98, s.1900784-1]:

$$T_g \simeq \frac{2}{3} T_m \quad (1.5.1),$$

burada T_g - şüşələşmə temperaturu, T_m - ərimə temperaturudur.

Daha dəqiq desək, şüşəyə keçid fiksə olunmuş bir temperaturda baş vermir. Ərimə temperaturu 1 atm təzyiqdə müəyyən qiymət götürülür. Şüşələşmə temperaturu isə termik analizdə qızdırılma sürəti artdıqca artır. Beləliklə, göstərilən şüşələşmə temperaturları təqdimat (representive) xarakteri daşıyır. Burada şüşələşmənin faza keçidinin bir növü olub olmadığı sualı yarana bilər. Bu suala birmənalı şəkildə cavab vermək olar ki, praktik olaraq müşahidə olunan şüşələr relaksasiya hadisələri nəticəsində yaranır, çünki istilik və soyutma sürətinə görə temperatur dəyişir. Xalkogenid mayelərdə şüşələşmə temperaturu daha aşağıdır [102, s.203].

Şüşəvari şəbəkələrin dinamikası onların topoloji quruluşu və sərtliyi ilə sıx bağlıdır. Amorf xalkogenid yarımkəçiricilərdə şüşələşmə qabiliyyəti tərkibin kimyəvi quruluşu və bağlanma enerjilərindən güclü şəkildə asılıdır [122, s.18]. Sərtlik nəzəriyyəsinə əsasən, atomların koordinasiya ədədi və rabitələrin məhdudiyyətləri şəbəkənin elastiklik dərəcəsini müəyyən edir. Nəticədə, elastik bölgələrdə sürətli relaksasiya müşahidə olunur, sərt şəbəkə hissələri isə daha stabil davranış nümayiş etdirir [80, s.066504-15-25].

1.5.1. Kövrəklik anlayışı və kristallaşma

Qeyd etdiyimiz kimi, şüşə şüşələşmə temperaturuna qədər ifrat soyudulmuş mayedən əldə olunur. İfrat soyudulmuş mayələr kvazi-tarazlıq halındadır, deməli onlar uyğun kristaldan daha yüksək enerjiyə malikdir (kristalın termodinamik halı birmənalı təyin olunduğuna görə). Özlülükdə baş verən dəyişiklikləri xarakterizə etmək üçün „kövrəklik” əmsalı daxil edilmişdir. Özlülüklə bağlı ifadələrdən „kövrəklik” əmsalı üçün ifadə alınmışdır.

$$m = \frac{E_a}{R \cdot T_g \cdot \ln 10} \quad (1.5.2)$$

burada E_a -aktivasiya enerjisi, R -sabit, T_g -şüşələşmə temperaturudur.

Kövrəklik əmsalı (m) ümumiyyətlə 16 ilə 200 arasında dəyişir. Kövrəklik əmsalı kiçik olan şüşələr sərt, bu əmsal böyük olan şüşələr kövrək adlanır. Bu əmsalın kiçik olması şəbəkədə homopolyar rabitələrin olması ilə bağlıdır [23, s.111833-6]. Bir çox qeyri-kristal maddələr qızdırıldıqda termik kristallaşma baş verir. Kristallaşma makroskopik xüsusiyyətlərdə nəzərəcarpacaq dəyişikliklərə səbəb olur. S və Se kimi elementar amorf maddələrin kristallaşmaya meyilli olmasına səbəb onların yalnız topoloji struktur nizamsızlığına malik olmasıdır. $A-Si$ təbəqələri $\sim 500^\circ C$ -dən yuxarı temperaturda kristallaşır. Stabil şüşələr (SiO_2 , As_2S_3 kimi) kristallaşma nümayiş etdirmirlər, ifrat soyudulmuş haldan tədricən mayeyə çevrilirlər. Tərkibində Se olan As_2Se_3 birləşməsi isə kristallaşmaya daha meyillidir. Ən çox kristallaşan Te tərkibli maddələrdir. Səbəb onların metala bənzər olması, yəni zəif izotrop rabitələrə malik birləşmələr olmasıdır. Qızdırılma sürətinin artması ilə kristallaşma temperaturu (T_c) da artır. Kristallaşma ilə şüşələşmənin əsas fərqi odur ki, kristallaşma qeyri-kristal maddənin qızdırılması zamanı baş verir. Kristallaşma prosesi özlüyündə nizamsızlıqdan nizamlılığa doğru struktur çevrilməsidir (qeyri-tarazlıqdan tarazlığa). Bunun əksinə olaraq, şüşələşmə prosesi həm qızdırılma, həm də soyudulma prosesində (demək olar eyni temperaturda) meydana çıxır.

Şüşə kristala çevrildikdə, nizamsız rabitələr qırılmalı və yenidən nizamlı bir quruluş əmələ gətirəcək şəkildə birləşməlidir. Fərz olunur ki, T_c rabitələrin davamlılığı ilə korrelyasiya edir. Elementar amorf materiallarda T_c - rabitə enerjisi (Pauling energy) ilə korrelyasiya etmir. Bundan əlavə, T_c koordinasiya ədədinin (Z) artması ilə demək olar xətti artır. Tədqiqatlar göstərir ki, böyük koordinasiya ədədli, daha yüksək ölçülü strukturlara malik materiallarda termik olaraq induksiya edilmiş rabitələrin yenidən qurulması daha mürəkkəbdir. 1,4 – 2 eV aralığında dəyişən rabitə enerjisi ikinci dərəcəli rol oynayır.

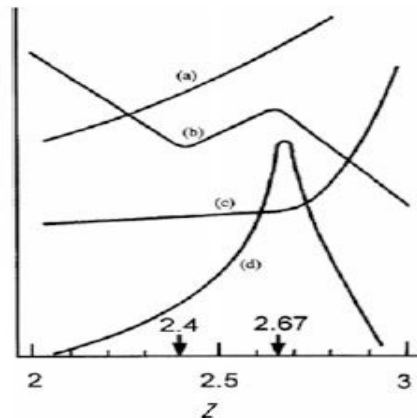
1.6. Xalkogenid şüşələrdə sehrli koordinasiya ədədləri və topoloji məhduddiyyətlər

Davamlı olaraq tərkibin dəyişməsi şüşələrə xas bir xüsusiyyətdir. Bu da bir çox tədqiqatların aparılmasına təkan verir. Xalkogenid şüşələrdə atom faiz nisbətini geniş aralıqda dəyişmək mümkündür. Bu kovalent rabitələrlə əlaqədardır. Xalkogenid şüşələrdə hər atoma düşən orta koordinasiya ədədi həlledici faktora çevrilir. $\text{Ge}(\text{Si})_x\text{As}(\text{P}, \text{Sb})_y\text{S}(\text{Se})_{100-x-y}$ şəklində birləşmələr üçün orta koordinasiya ədədi bu şəkildə müəyyən oluna bilər:

$$Z = 4x + 3y + 2 \cdot (100 - x - y) \quad (1.6.1),$$

burada x, y xalkogen olmayan atomların sayı, 4, 3, və 2 kovalent rabitələrin sayıdır. Qeyd edək ki, Te üçün bu qayda ödənmir, tellerun metallik xassəsinə görə koordinasiya ədədi 2-6 aralığında dəyişir.

Koordinasiya ədədinin dəyişməsi ilə xassələr necə dəyişir? $\text{Ge-As-S}(\text{Se})$ –in müxtəlif tərkibləri üçün bir neçə parametrin Z -dən asılılıqları Şəkil 1.6.1-də verilmişdir.



Şəkil 1.6.1. Müxtəlif fiziki xassələrin orta koordinasiya ədədindən (Z) asılılığı: a) şüşələşmə temperaturu və BKDP-nin vəziyyəti, b) atomik həcm (sıxlıq) və optik qadağan zona enerjisi, c) elastiklik sabiti və Bozon pikin sabiti, d) BKDP-nin inertsivliyi və fototündləşmə maqnetudası [125, s.83].

Şəkil 1.6.1-dən göründüyü kimi, koordinasiya ədədinin 2,4 və 2,67 qiymətlərində b, c və d qrafiklərində nəzərəcarpacaq siqnallar görünür. [94, s.157] işində $Z=2,4$ qiymətinin əhəmiyyəti belə ifadə edilmişdir: fərz edək ki, kovalent rabitə (rabitə uzunluğu və rabitə bucağı) kifayət qədər sərt (rigid) və bu sərtlilik topoloji cəhətdən

atomların yerləşməsinə müəyyən edir. Z koordinasiya ədədinə uyğun məhdudiyyətlərin sayı belə təyin oluna bilər:

$$N_{co}(Z) = Z/2 + (2Z-3) \quad (1.6.1),$$

burada $Z/2$ və $(2Z-3)$ məhdudiyyətlərin uzunluğu və bucaqdan meydana çıxır. Fərz olunur ki, $N_{co}=3$ (üçölçülü fəza) olduqda şəbəkə yalnız sərt gərgin və ən davamlı haldadır. Bu kriteriya ilə yuxarıdakı ifadədən $Z=2,4$ alınır. $Z>2,4$ olarsa rabitələr sərt gərgin, $Z<2,4$ olarsa elastik olur. Və bu şüşələr uyğun olaraq gərilmə enerjisinə görə və konfiqural entropiyaya görə dayanıqsız olurlar. Məsələn üçün $As_2S(Se)_3$ tərkibi bu kritik qiymətə uyğun gəlir və bu şüşənin sabilliyinin $Z=1,4$ olması ilə əlaqələndirilir. Qeyd edək ki, bu ideyada rabitələrin kimyəvi təbiəti və orta-nizam nəzərə alınmır. Təəccüblüdür ki, sırf topoloji olmaqla belə sadə və yenilikçi bir fikir, kvant mexanikası və s. istifadə etmədən, kovalent şüşələrin tərkibindəki dəyişiklikləri anlamaq üçün möhkəm bir zəmin yaratdı. Topoloji ideya sonralar ən azı üç istiqamətə inkişaf etdi.

Tanaka laylı struktur ideyasını genişləndirdi. Bu fikrə görə, məhdudiyyət-ölçü balansını $Z/2+Z-1=3$ şəklində yazıla bilər, buradan $Z=2,67$ alınır. Buradan görünür ki, ikiölçülü amorf strukturlar orta koordinasiya ədədinin $Z=2,67$ qiymətində ən davamlı halda olurlar [126, s.1274]. Bu iki seyrli ədəd - 2,4 və 2,67 fiziki xassələrin tərkibdən asılılığını izah edə bilər [126, s.1271]. Tərkibində Ge olan üçkomponentli tərkibdə optik və termik xassələrlə topoloji quruluş və kimyəvi nizam arasında əlaqə təhlil olunaraq, göstərilmişdir ki, $Z=2,67$ olduqda kimyəvi astana müşahidə olunur. Bu da bu da şüşə şəbəkəsinin tetraedrik struktur vahidlərindən təşkil olunduğu kimyəvi hədd kimi müəyyən edilir [72, s.115]. $Z=2,4$ olanda atomar həcm minimal qiyməti ən satbil və kompakt amorf struktura uyğundur. $Z=2,67$ qiymətində laylararası geniş boşluqlarda Van-der Waals rabitələri ilə əmələ gələn ikiölçülü strukturlar yaranması ilə həcm maksimal olur. Bir sözlə $Z=2,67$ -də meydana çıxan xüsusiyyətlər ikiölçülü strukturla əlaqədardır.

[20, s.707] göstərdi ki, $Z=2,4$ qiymətində elastik haldan sərt gərgin hala keçid

baş vermir. Bu işdə müəlliflər aralıq fazanın olduğunu iddia edirlər. Bu fazada öz-özünə təşkil olunma olduğu güman edilir. Nə qədərki, öz-özünə təşkil olunma müəyyən məhdudiyyətlər qəbul edir, 2,4 qiyməti tərkibdən asılı olaraq dəyişir, sabit bir qiymət olaraq qalmır. Şüşə bircins davamlı random şəbəkə deyil [80, s.066504-1]. Təcrübələr göstərir ki, aralıq faza çətin müşahidə olunandır (ya az müşahidə olunandır və mümkündür ki, bu nümunənin hazırlanmasından asılıdır. Bundan əlavə, biz öz-özünə təşkil olunma ilə orta nizamı necə fərqləndirə bilərik sualı yaranır.

Topologiya, stexiometriya və ölçülülük əlaqəli struktur xüsusiyyətlərində korrelyasiyaları müəyyən etmək məqsədi ilə Ge-As-Se, As-Se və Ge-Se sistemlərində sıxlıq və kövrəklik meyilləri analiz olunmuşdur. Ayrı-ayrı effektləri müşahidə etmək baxımından Ge-As-Se sistemi daha uyğundur. Ge-As-Se sistemində kövrəklik stexiometrik faktorlarla yaxşı idarə olunur. Lakin, $Z = 2,4$ qiymətində bu sistemdə topoloji keçid müşahidə olunmur. Ge-As-Se şüşələrinin sıxlığı orta koordinasiya ədədi ilə əlaqəli artır, lakin $Z = 2.4$ və 2.67 yaxınlığında mərkəzləşmiş iki anomaliya müşahidə olunur. Bu anomalialar stexiometrik tərkibə uyğun hallarda bir ekstremumda birləşir. Bu anomalialar Selenin artıqlığı/ çatışmazlığı ilə müqayisə edildikdə stexiometrik tərkibə uyğun vahid ekstremumda birləşir və bununla da stexiometrik amillərlə ümumi əlaqələri ortaya qoyur. Fiksə olunmuş stexiometrik faktorlarda tetraedrik Ge miqdarından xətti asılı ölçü effektləri aşkar olunur. Eynilə, $Z = 2.4$ topoloji keçiddə paylanma maksimum yalnız Se-artıq kompozisiyalar nəzərə alındıqda müşahidə olunur. As-Se sistemi üçün kövrəkliyin lokal maksimumu ikiölçülü As_2Se_3 tərkibində müşahidə olunur. Bununla da ölçü effektinin kövrəkliyə təsiri aşkar olunur. Nəhayət, Ge-Se sistemində topoloji məhdudiyyətlərin miqdarı və sərbəstlik dərəcəsi ilə əlaqəli topoloji keçid $Z = 2,4$ qiymətində müşahidə olunur, haradaki ölçülülük və stexiometriya yoxdur. Bütün sistemlərdə topoloji təsirlərin stexiometrik və ya ölçünün təsirlərindən üstünlük təşkil etdiyi heç bir hal aşkar edilmir. Belə qənaətə gəlmək olar ki, stexiometriyanın təsiri daha üstündür [71, s.180-1]

1.7. Qeyri-kristal maddələrin elektron xassələri

1.7.1. Zona quruluşu

Zona quruluşu bərk cisimlərin elektron strukturunu izah edir. Müxtəlif enerji səviyyələrinin elektronlarla necə dolmasını göstərir. Ayrı-ayrı izolə olunmuş atomda elektronlar diskret enerji səviyyələrində yerləşir. Atomlar bir yerə yığılıb, kristal qəfəs əmələ gətirdikdə, enerji səviyyələri bir-birini örtür (üst-üstə düşür) və kəsilməz enerji zonaları əmələ gətirir. Bu enerji zonaları dielektrik və yarımkəçiricilərdə qadağan zona vasitəsilə iki yerə ayrılır. Valent zona 0 K temperaturda elektronların mövcud olacağı səviyyədir. Bu zonada olan elektronlar atomla güclü rəbitədə olurlar və keçiricilikdə iştirak etmirlər. Keçirici zona daha yüksək enerjiyə malik zonadır. Bu zonanadakı elektronlar lokallaşır və keçiricilikdə iştirak edə bilirlər. Valent və keçirici zona arasında enerji fərqi isə qadağan zona adlanır.

Kristal maddələrdə atomların periodik yerləşməsi dəqiq enerji hallarının formalaşmasına imkan verir (Bloch hallar). Amorf materiallarda isə nizamsızlıq periodikliyi pozur, enerji zonalarının tutuqunlaşmasına, enerji hallarının genişlənməsinə və qadağan zonada yaranan hallar hesabına zonanın yayılmasına gətirib çıxarır.

Kristal maddələrdə zonaların kənarı kəskin olur. Amorf materiallarda isə zonanın kənarında halların sıxlığı eksponensial paylanması baş verir.

Kristal və qeyri-kristallar maddələrin elektron quruluşları bir-birindən fərqlənir. Kristallarda elektronların hal sıxlığını müəyyən etmək üçün Bloch funksiyası istifadə olunur. Əksinə, nizamsız quruluşlu materiallar üçün Bloch funksiyası istifadə oluna bilmir. Ancaq hal sıxlığı vacib bir kəmiyyət olaraq qalır və aşağıdakı kimi müəyyən oluna bilər: Əvvəlcə, tərkibdəki atomların enerji səviyyələri və yaxın nizam quruluşu əsasında molekulyar enerji səviyyələri araşdırılır. Daha sonra molekulyar səviyyə qismən genişlənir, uyğun dalğa funksiyasını örtür. Yaranan enerji səviyyələrinin sıxlığı molekulyar/klaster hal sıxlığını verir.

Ümumi olaraq, atomlar və struktur zonaları arasında qarşılıqlı əlaqəni qrafik

təsvir etmək üçün tetraedrik ikiölçülü qəfəslərdən istifadə etmək olar. Qeyd edək ki, bu üç qrupun yaxın nizam strukturları oxşardır. Bu iki ölçülü təsvirlərdə əlaqə bucağı artırıla bilər, üç ölçülü fəzada isə azaldıla bilər.

1.7.2. Qadağan zona və yürüklük aralığı, qadağan zona halları

Yürüklük aralığı nizamsız sistemlərdə lokallaşmış və genişlənmiş elektron hallarını ayıran kritik enerjidir. Enerjisi bu enerjiden kiçik olan elektronlar nizamsızlıq səbəbindən lokal olaraq qalır, enerjisi bu enerjiden böyük olan elektronlar keçiricilikdə iştirak edir. Defektlər qadağan zona daxilində hallar yaradır. Qadağan zona daxilində hallar yaratmaq üçün bəzi nüanslara diqqət etmək lazımdır. İlkin olaraq sıxlığı $\sim 10^{18} \text{ sm}^{-3}$ –dən az olan hallar almaq üçün təmizliyi 5 nane-dan böyük olan nümunə hazırlanmalıdır. Həmçinin amorf selenin elektron xassələri aşqarlanmadan kəskin asılıdır. İkincisi, qadağan zona halları nümunənin hazırlanma texnologiyasından da asılıdır. Üçüncüsü, ölçmə prosesində də müəyyən çətinliklər meydana çıxa bilər. Qadağan zona daxilində energetik hallara uyğun enerjilər optik, fotoelektrik və elektrik metodlarla ölçülə bilər. Digər metodlarla müqayisədə, lazımı əsas avadanlıq, vakuum olmayan manipulyasiya, istismar asanlığı və dağıdıcı təbiəti olmaması nəzərə alınmaqla, optik tədqiqatların üstünlüyü var [24, s.2000555-1]. $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ tərkiblərində kükürd miqdarının artması ilə qadağan zonanın eni xətti olaraq artır. Tədqiqat göstərir ki, dispersiya (hansı ki elektron xassələrinin sabitliyini təmin edir) baş vermədən, valent zonanın maksimumunun kəskin sürüşməsi baş verir [108, s.165112-1].

Xalkogenid şüşələrdə qadağan zonanın enini materialın tərkibini dəyişməklə idarə etmək mümkündür. Üçqat və dördqat birləşmələr üçün qadağan zonanın enini proqnozlaşdırmaq üçün müəllif [86, s.450] model təklif etmişdir. Model mövcud rabitələr və ümumi elektromənilik fərqi nəzərə almaqla eksperimental üsuldan 10 faiz daha az xəta ilə nəticələr əldə etməyə imkan verir. Tədqiqatda göstərilir ki, qadağan zonanın eni təkcə tərkibdəki elementlərdən deyil, eyni zamanda şüşə matrisdə kimyəvi rabitənin təbiətindən və eyni zamanda şəbəkə strukturundan

asılıdır. Məsələn daha sərt şəbəkəyə malik şüşə daha böyük qadağan zonaya malikdir. Tərkibə Sn, İn və ya Sb əlavə olunması qadağan zonanın enini azaldır, Ge və S əlavə olunması isə artırır. Həmçinin göstərilir ki, qadağan zonanın eni tərkibdən xətti asılı deyil, rabitələrin gərilməsi və bükülməsi ilə qadağan zonada əyilmə baş verə bilər. Materialda elektromənfilikdə olan müxtəliflik yükdaşıyıcıların lokallaşmasına təsir edir. Şüşəvari strukturun pozulması lokal halların əmələ gəlməsinə və keçiricilikdə sıçrayışa gətirir [86, s.458].

1.8. Amorf xalkogenid yarımkeçiricilərin optik xassələri

Amorf xalkogenidlər adətən yüksək sındırma əmsalına malik olurlar (təxminən 2-2,5). Bu onları fotonik qurğular – dalğaötürücülər və linzalar üçün yararlı edir. Sındırma əmsalını materialın tərkibini dəyişməklə idarə etmək olur (məsələn, tərkibdə kükürdün miqdarının artması ilə sındırma əmsalı azalır) [30, s.271].

Xalkogenid şüşələr infraqırmızı oblastda şəffafdırlar ki, bu da onların infraqırmızı optikada, fiberlərdə və optik pəncərələrdə istifadəsinə imkan verir. Onların infraqəffaflığı tərkibdən asılı olaraq yaxın infraqırmızı oblastdan uzaq infraqırmızı oblasta kimi dəyişə bilər (Məsələn, As_2S_3 dalğa uzunluğu ~ 11 mkm-ə kimi şəffafdır, lakin Ge-Te əsaslı şüşələrin şəffaflığı dalğa uzunluğunun 20 mkm qiymətinə çatır) [156, s.338]. Bundan başqa, orta infraqırmızı oblastda xalkogenid şüşələrin tərkibində olan anion elementlərinin kütləsindən asılı olaraq, buraxma oblastı 12-20 mkm aralığında dəyişir [143, s.65602].

Göstərilmişdir ki, fotodetektorların işıq udma effektivliyini artıraraq optoelektronik cihazlarda performansın yüksəldilməsinə nail olmaq mümkündür [39, s.7202]. Analoji yanaşmalar, xalkogenid şüşə əsaslı fotonik qurğuların, xüsusilə görünən və yaxın infraqırmızı bölgələrdə, işığa yüksək həssaslıq göstərməsi və optoelektronik tətbiqlərdə istifadəsi üçün əhəmiyyət kəsb edir.

Amorf şüşələr öz fətohəssasılığı ilə fərqlənir, bu məsələn fototündləşmə və fotoşəffaflaşma kimi hadisələrdə meydana çıxır. Fototündləşmə işığın təsirindən şəffaflığın azalmasıdır ki, bu da optik udma kənarının qırmızı sürüşməsinə səbəb olur. Bu effektlər informasiya saxlanması, optik çeviricilərin işlənməsi və digər

tətbiqlər üçün faydalıdır. Fototündləşmə və fotoşəffaflaşma effektlərinin mənşəyini izah etmək üçün iki alternativ model istifadə edilə bilər: biri homopolar rabitələrin heteropolar rabitələrə çevrilməsi ilə baş verən foto-induksiya olunmuş struktur dəyişikliklərindən qaynaqlanır; digəri isə foto-oksidləşmədən yaranır [154, s.14585-1].

Amorf Ge-Sb-Se nazik təbəqələrinin xətti və qeyri-xətti optik xüsusiyyətlərini co-sputtering texnologiyası ilə araşdırılmışdır [47, s.1523]. Tədqiqatda, müxtəlif tərkibli nazik təbəqələrin sındırma əmsalı, Kerr əmsalı və iki fotonlu udma əmsalı qiymətləndirilmişdir. Nəticələr göstərmişdir ki, $\text{Ge}_7\text{Sb}_{25}\text{Se}_{68}$ və $\text{Ge}_9\text{Sb}_{20}\text{Se}_{71}$ tərkibli nazik təbəqələri yüksək Kerr əmsalı və aşağı optik itki ilə qeyri-xətti optik integrasiya edilmiş platformalar üçün perspektivli namizədlərdir.

Selen və tellur əsaslı xalkogenid şüşələrinin nazik təbəqələrinin optik xüsusiyyətləri araşdırılmışdır [8, s.110291-1]. Tədqiqatda, tellur və selenin tərkibdəki nisbətinin dəyişdirilməsinin optik qadağan zonasının eninə təsiri öyrənilmişdir. Nəticələr göstərmişdir ki, tellurun miqdarının artırılması qadağan zonasının enini azaldır və udma kənarını uzun dalğa uzunluqlarına doğru sürüşdürür. Bu, xalkogenid şüşələrin optik xüsusiyyətlərini tənzimləmək və müxtəlif tətbiq sahələrində istifadə etmək üçün mühüm məlumatlar təqdim edir.

Yenidən yazıla bilən optik yaddaş qurğuları əsasən az sayda elementlərin – əsasən Ge, Sb və Te ərintilərindən istifadə üstünlük təşkil edir. Son 30 ildən artıq müddətdə tərkibi $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$) olan Ge/Sb/Te ərintiləri kommersiya qurğularında əsas material kimi seçilmişdir: bu ərintilərin hamısı metastabil “rock-salt” quruluşuna malikdir, arxivləmə temperaturunda onilliklər ərzində az dəyişiklik göstərir və hamısında vakansiyalar (boşluqlar) mövcuddur [53, s.024103-1].

Amorf xalkogenid şüşələr oksid şüşələrdən fərqli olaraq kiçik fonon enerjisinə malikdir. Fonon enerjisinin kiçik olması şüalanmasız itkiləri azaldır. Bu da xalkogenid şüşələrin orta infraqırmızı oblastda lüminessensiya və gücləndiricilərdə tətbiqini asanlaşdırır [43, s.2].

Xalkogenid şüşələr getdikcə fotonik tətbiqetmələr, xüsusən də orta infraqırmızı optik təsvirlər sahəsi üçün inkişaf etdirilir. Femtosaniyəli lazer qeydi ilə

xalkogenidlərin işığa həssaslığını və mikrooptikada mümkün tətbiqini araşdırılmışdır. Faza keçidlərinin və sındırma əmsalının əlaqəli dəyişikliklərin yaradılmasına xüsusi diqqət yetirilmişdir. Lazerin qeyd sürətinə və enerjisinə görə müxtəlif növ davamlı dəyişikliklər müşahidə edilmişdir. Bu, infraqırmızı tətbiq üçün optik komponentlərin inkişafı üçün yaxşı imkanlar yaradır və aşağı optik itkilərdə yüksək yazma sürətinə imkan verən femtosaniyəli lazerlə birbaşa qeyd texnologiyasının potensialını açmağa kömək edir. [29, s.1].

1.8.1. Optik udulma və Taus düsturunun qadağan zonanın təyininə tətbiqi

Optik udulma materialın fotonlarla qarşılıqlı təsiri zamanı fotonları udması prosesidir. Bu udulma düşən fotonun enerjisinin materialın iki elektron halları arasında enerji fərqinə bərabər olanda baş verir. Düşən fotonun təsiri ilə elektronların aşağı enerji hallarından (məsələn valent zona) daha yüksək enerjili hallara (məsələn yarımkeçiricilərdə keçirici zona) keçidi baş verir. Udulma prosesi udulma əmsalı ilə xarakterizə olunur, bu da maddənin daxilində vahid məsafədə nə qədər işıq udulduğunu göstərir. Riyazi olaraq optik udulma Beer-Lambert qanununa tabedir.

$$I=I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad (1.8.1),$$

burada I - buraxılan işığın intensivliyi, I_0 –düşən işığın intensivliyi, α - udulma əmsalı, d - nümunənin qalınlığıdır.

Qadağan zonanın eni (E_g) materialın valent zonası ilə keçirici zona arasında enerji fərqi. O, udulma prosesinin baş verməsi üçün elektronların keçirici zonaya keçə bilməsi üçün tələb olunan astana enerjisidir. Materiallar qadağan zonanın eninə görə təsnif edilir: $E_g > 4$ eV olan materiallar keçirici olmur, izolyator adlanır. Qadağan zonanın eni 1-4 eV olan materiallar yarımkeçiricilərdir. Valent zonası keçirici zonanın üzərini örtən materiallar naqillərdir (metallar). Bir çox optoelektrik və fotoelektrik tətbiqlərdə qadağan zonanın eni həlledici faktordur.

Qadağan zonada həyəcanlanan elektron valent zonadakı deşiklə Kulon qüvvələri vasitəsilə qarşılıqlı təsirdə iştirak edir. Bu əlaqəli sistem – eksiton əmələ

gətirir. Eksitonların enerjisi qadağan zonanın enerjisindən kiçik olur, bu da qadağan zonadan kiçik enerjilərdə udulmada əlavə xüsusiyyətlər meydana gətirir. Bu effektlər güclü elektron deşik qarşılıqlı təsir olan materiallarda optik udulmaya daha güclü təsir edir.

Taus formulu materialın, xüsusən amorf yarımkeçiricilərin, optik qadağan zonasının enini təyin etmək üçün işlədilən əsas metoddur. Bu metod udulma spektrini xarakterizə etməklə, elektronun valent zonadan qadağan zonaya keçməsi üçün lazım olan enerjini tapmağa imkan verir. Taus metodu udulma əmsalı ilə (α) fotonun enerjisi ($h\nu$) arasında əlaqəyə əsaslanır. Amorf materiallar üçün bu formula aşağıdakı kimidir:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B \cdot (h\nu - E_g) \quad (1.8.2),$$

burada h – Plank sabiti, ν -düşən fotonun tezliyi, E_g - optik qadağan zonanın eni, B -materialdan asılı olan sabit, n - keçidin təbiətindən asılı olan sabitdir (icazəli çəp keçidlər üçün 2, icazəli düz keçidlər üçün $\frac{1}{2}$). Qadağan zonanın enini tapmaq üçün $(\alpha \cdot h\nu)^{1/n}$ ifadəsinin $h\nu$ -dən asılılıq qrafiki qurulur. Yaranan qrafikin xətti hissəsindən fotonun enerji oxuna (absis oxu) ekstrapolyasiya edilir. Bu ekstrapolyasiyanın absis oxu ilə kəsişmə nöqtəsindən qadağan zonanın eni tapılır. Bu metod ənənəvi üsullarla qadağan zonanın enerjisini tapmaq çətin olan materiallar üçün daha faydalıdır [75, s.6814].

1.8.2. Urbax kənarı və zəif udulma

Urbax enerjisi dedikdə yarımkeçiricilərdə udulma spektrinin zonanın kənarına yaxın qrafikin eksponensial hissəsi başa düşülür. Bu enerji kəmiyyət olaraq həmin hissənin eninə bərabər olub, materialda nizamsızlığın ölçüsüdür. Urbax enerjisi fotonun enerjisinin qiymətinin qadağan zonanın eninə yaxınlaşdıqca udulma əmsalının necə artdığını müəyyən edir.

Zəif udulma dedikdə aşağı intensivliklərdə və əsas maksimumdan kiçik enerjilərdə işığın maddə tərəfindən udulması başa düşülür. Bu oblastda maddədən keçən işığın intensivliyində demək olar dəyişiklik baş vermir. Zəif udulma uducu

aşqarın konsentrasiyasından və aşağı enerjili keçid ehtimalı kimi amillərdən asılıdır.

Riyazi olaraq qadağan zonanın yaxınlığında udulma əmsalının fotonun enerjisindən asılılıq funksiyası belə verilə bilər:

$$\alpha(E)=\alpha_0\cdot\exp(\frac{E-E_0}{E_U}) \quad (1.8.3),$$

burada α_0 - eksponent qarşısındakı əmsal, E_0 - udma kənarının enerjisi, E_U - urbax enerjisidir. Urbax enerjisi temperaturdan asılıdır və materialda mövcud olan elektron-fonon qarşılıqlı təsirləri haqda fikir yürütməyə imkan verir. Urbax əyrisi bir neçə amillərdən meydana çıxa bilər. Amorf yarımkeçiricilərdə uzaq nizamın olmaması müxtəli rabitə uzunluğu və rabitə bucaqlarının yaranmasına səbəb olur. Bu da qadağan zona daxilində lokallaşmış hallar yaradır [152, s.223].

Müəyyən temperaturda qəfəs rəqsləri hesabına potensial enerji mənzərəsində dalğalanmalar müşahidə oluna bilər, bu da elektron hallarının genişlənməsinə səbəb ola bilər.

Aşqarlar və defektlər də qadağan zonaya təsir edərək, lokallaşmış hallar yarada bilər. Urbax enerjisinin qiyməti materialdakı nizamlığın dərəcəsini göstərir. Urbax enerjisinin böyük qiyməti udma kənarına təsir edən daha böyük nizamsızlıq olduğunu göstərir. Bu enerjinin qiymətinin kiçik olması, daha sərt udma kənarının olmasına gətirir, bu da daha nizamlı – kristal materiallara xasdır.

1.9. Xalkogenid şüşələrdə optik qeyri-xəttilik

Optik qeyri-xəttilik materialın sındırma əmsalının və udulma əmsalının ondan keçən işığın intensivliyindən asılı olması hadisəsidir. Bu hadisə işığın maddənin elektron quruluşu və molekulyar strukturunda dəyişikliyə səbəb olduğunda meydana çıxır. Xalkogenid şüşələrdə optik qeyri-xəttilik onların böyük sındırma əmsalı, aşağı fonon enerjiləri və infraqırmızı diapazonda geniş şəffaflığa malik olmasıdır [26, s.1].

Xalkogenid şüşələrdə əsas iki tip optik qeyri-xəttilik müşahidə olunur:

1. Kerr qeyri-xəttiliyi - həssaslığın üçüncü dərəcəsi ilə mütənəsib olan optik sındırma əmsalının dəyişməsinin intensivlikdən asılılığını göstərir. Bu öz-özünə fokuslanma, öz-özünə faza modulyasiyası və digər effektləri nəzərdə tutur. Bu

effektlər optik signal proseslərində və superdavamlı generasiyada qiymətli rola malikdir. 2. Qeyri-xətti udulma – ikifotonlu və çoxfotonlu udulma hadisələrini özündə ehtiva edir. Bu hadisələr elektronları daha yüksək enerji vəziyyətlərinə həyəcanlandırmaq üçün eyni vaxtda bir neçə foton udulduqda baş verir [32, s.2].

Xalkogenid şüşələrin optik qeyri-xəttiliyi onların unikal strukturu və elektron xüsusiyyətlərinə görədir: Yüksək atomar polyarlaşma, kovalent rabitənin mövcudluğu, xalkogenid şüşələrdə qadağan zonanın eninin Silisiumlu şüşələrə nəzərən kiçik olması, tərkibin çevik idarə olunması onların tətbiq imkanlarını genişləndirir [142, s.3].

II Fəsil

GeAsSeS XALKOGENİD ŞÜŞƏVARİ MADDƏLƏRİNİN SİNTEZİ, NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN ALINMASI, TƏRKİB ANALİZLƏRİ, ÖLÇMƏ METODLARI, LOKAL QURULUŞU VƏ OPTİK XASSƏLƏRİ

2.1. GeAsSeS şüşəvari maddələrinin sintezi

Ənənəvi ərimə-soyudulma metodu ilə 5N saflıqlı elementlərdən bu tərkiblər sintez olunmuşdur: $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{82}$, $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{80}\text{S}_2$, $\text{Ge}_7\text{As}_{16}\text{Se}_{72}\text{S}_5$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$, $\text{Ge}_{17.5}\text{As}_{15}\text{Se}_{52.5}\text{S}_{15}$, $\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$, $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$, $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$ və $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$. Nümunələr kvarts ampulalara yerləşdirilmiş və 10^{-3} Pa qədər vakuum alınmışdır. Bircins tərkib almaq üçün nümunələr fırlanan sobada 950°C temperaturda 11 saat müddətində sintez olunmuşdur. Sintez bitdikdən sonra ampulalar havada soyudulmuşdur. Yüksək temperaturda sintez olunma tərkibin komponentlərinin mümkün qədər az özüllüyünə nail olunmuşdur. Fırlanan soba nixrom spiralla qızdırılıb və temperatur xromel-alumel termocütü ilə ölçülmüşdür.

2.2. GeAsSeS nazik təbəqələrinin alınması

Sintez prosesi ilə alınan bir neçə santimetr ölçülü nümunələrin nazik təbəqələri vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə alınmışdır. Şüşə altlıqlar üzərində Ge-As-Se-S tərkiblərinin nazik təbəqələri vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə alınmışdır. Çökdürmə prosesi üçün xüsusi formalı və çətinəriyən (tantal) metal qayıqcıqdan buxarlandırıcı kimi istifadə olunmuşdur. Raman spektroskopiyası, həmçinin optik tədqiqatların aparılması üçün Ge-As-Se-S tərkibləri əsasında nazik təbəqələrin alınması otaq temperaturunda və 10^{-4} tor təzyiqli vakuumda ABII-0.5 markalı vakuum qurğusunda və şüşə altlıqlar üzərinə termik buxarlandırma üsulu ilə həyata keçirilmişdir. Nazik təbəqələrin alınması $6\div 10$ nm/san buxarlandırılma sürəti ilə həyata keçirilmişdir. Tərkibdən asılı olaraq buxarlanma prosesi buxarlandırıcının $450\text{--}510^\circ\text{C}$ temperaturunda aparılmışdır.

Elektrik ölçmələri üçün isə sendviç strukturlu nazik təbəqələr alınmışdır. Beləki, yuxarıda adı çəkilən vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə, əvvəlcə şüşə altlıqlar üzərinə $0,5-1 \text{ sm}^2$ sahəyə malik alüminium kontakt alınır. Sonra isə tədqiq olunan Ge-As-Se-S tərkiblərinin $d=2 \text{ mkm}$ nazik təbəqəsi alüminium kontaktın üzərinə çökdürülür. Daha sonra injeksiyanı təmin etmək üçün nazik təbəqənin üzərinə tellur kontakt eyni texnologiya ilə çökdürülür.

Proses ərzində buxarlandırıcının temperaturu sabit saxlanılmaqla yüksək vakuumda aparılmış, nazik təbəqələrin güzgü səthinə malik olması təmin edilmişdir.

2.3. Skanedic elektron mikroskopunun (SEM) iş prinsipi

Skandici elektron mikroskopiyası metodu (SEM) nümunələrin səthinə fokuslanmış elektron dəstəsi vasitəsilə skan edərək, onların səthinin şəklini almağa imkan verən güclü analitik metoddur. Bu metod müxtəlif elmi və sənaye məqsədləri üçün materialın topoqrafiyası, tərkibi və başqa xassələrinin analizi üçün geniş istifadə olunur. Fokuslanmış elektron dəstəsi nümunənin səthinin təsvirini verir. Elektronlar səthdəki atomlarla qarşılıqlı təsirdə olduqda, ikincili elektronlar, geri səpələnmiş elektronlar və xarakterik rentgen şüaları da daxil olmaqla müxtəlif siqnallar əmələ gətirirlər. Bu siqnallar ətraflı təsvirlər yaratmaq və nümunənin tərkibi və səth xüsusiyyətləri haqqında məlumat vermək üçün qeyd olunur və işlənir. SEM-in ayırdetməsi 1 nm -dən az ola bilər. Bu da səthin detallı vizuallaşdırılmasına imkan verir. Linzalardakı böyütmə təxminən 10 ilə 500.000 dəfədən çox dəyişə bilər ki, bu da ənənəvi işıq mikroskoplarının imkanlarını xeyli üstələyir. SEM metodunun digər bir üstünlüyü budur ki, burada istifadə olunan elektron zond nümunədə heç bir dəyişikliyə səbəb olmur və nümunə təkrar digər analizlər üçün istifadə oluna bilər.

SEM - elektronları generasiya edən elektron mənbəyindən, elektronları nümunənin üzərinə yönləndirən və fokuslayan elektromaqnit linzalardan, elektron şüalarını nümunənin səthi boyunca idarə edən skanlayıcı sarğılardan, tərkib analizi üçün nümunədən emissiya olunan elektronları və rentgen şüalarını qeydə alan detektordan ibarətdir.

SEM vasitəsilə metal, keramika və polimer materialların mikrostrukturunu, səth quruluşu və hamarlığı öyrənilə bilər. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) istifadə etməklə tərkibin element analizi aparıla bilər. Sənayedə komponentlərin çatlarının, korroziyasının və aşınmasının öyrənilməsində istifadə olunur. Kompozit materiallarda və şüşələrdə faza paylanmasını görməyə imkan verir. Nanaotexnologiyada nanohissəciklərin ölçüsü, forması və paylanması öyrənilir. Karbon nanoborularda və qrafendə defektlər və quruluş xüsusiyyətləri tədqiq olunur. Yarımkəçirici sənayesində integral sxemlərdə və çiplərdə səth defektlərinin və yarımkəçirici altlıqların keyfiyyətinin öyrənilməsində istifadə olunur.

O cümlədən, SEM xalkogenid şüşələrin optik və elektron xüsusiyyətlərinə təsir göstərə biləcək səth defektlərini, faza paylanmasını və struktur defektlərini aşkar etməyə imkan verir.

Müəllif [131, s.25] tərəfindən $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ tərkibi, xüsusilə infraqırmızı tətbiqlər baxımından SEM tətbiq olunmaqla öyrənilmişdir. Əsas diqqət SEM vasitəsilə struktur, faza və morfologiya analizlərinə yönəlmişdir. Alınan şəkillər şüşənin işlənmə üsulu ilə (əritmə və soyutma) korelyasiya edən spesifik struktur xüsusiyyətlərinin olduğunu göstərdi. SEM nəticələri nümunənin optik xüsusiyyətləri, xüsusilə infraqırmızı şüalanmanı buraxma qabiliyyəti ilə əlaqəlidir. SEM-dən alınan nəticələrlə buraxma dataları qarşı-qarşıya qoyularaq, struktur defektlərinin şüşənin infraqırmızı pəncərə kimi tətbiqini necə məhdudlaşdırdığı haqda təsəvvür yaradılır [131, s.25].

$\text{Ge}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ şüşəvari materialının SEM mikroqrafları çəkilmişdir. İynəvari kristallik fazalar müşahidə olunmuşdur. İşlənmiş səthin mikroşəkilləri 5-10 mkm ölçüsündə kristallitlər müşahidə etməyə imkan verdi. Rentgen spektroskopiyası spektrinə istinad etsək bu şəkillər $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ fazalarına məxsusdur. Kristallitlərin böyük ölçüsü maksimal buraxma əmsalının kiçilməsinə və orta infraqırmızı oblastad qısa dalğaların udma kənarının qırmızı sürüşməsinə gətirib çıxarır [158, s.45, 46].

$\text{Ge}_{43}\text{S}_{57}$ şüşələrinin SEM analizi aparılmışdır, səthin morfologiyası tədqiq olunmuşdur, ~110 mkm qalınlığında kristal laylar, 300 nm ölçüsündə kristallitlər müşahidə olunmuşdur. Bu şəkillər və Rentgen difraksiyasında uyğun piklər GeS

kristal fazalarına məxsusdur [155, s.13827-1].

Şüşə halından ərimə halına kimi səthdə olan qeyri-bircinsliklər hesabına kristallaşma meydana çıxa bilər. Bu arzuolunmaz kristallaşma Ge-Sb-Se materialının optik və mexaniki xassələrini dəyişə bilər. $\text{Ge}_{27.5}\text{Sb}_{12.5}\text{Se}_{60}$ (at.%) şüşəsinin müxtəlif temperaturlarda termik işlənməsi aparılmış və SEM çəkilişləri çəkilmişdir. Məlum olmuşdur ki, termik işlənmədən əvvəl və sonra da səthdə kristallaşma baş verir [65, s.4].

Se-Ge şüşələrinin infraqırmızı oblasta şəffaflığını qoruyaraq sərtliyini artırmaq üçün Fe-SEM şəkilləri çəkilməklə tədqiqatlar aparılmışdır. Matrisdə qeyri-bərabər paylanan 100-500 nm ölçülü kristallar müşahidə olunmuşdur. Bu cür nanölçülü kristalların əmələ gəlməsi nəticədə şüşənin sərtliyini artırmağa bilər. Bundan əlavə bu cür mərkəzlər infraqırmızı şüalanmanın ötürülməsinə təsir edən səpilmə mərkəzləri rolunda çıxış edir. Qalay miqdarında 3 və 4 mol% artımı kristallaşma prosesini sürətləndirir. Nano kristallar 1-10 mkm ölçülü aqlomerasiyalar yaratmağa (toplanmağa) meyillidirlər. Bu şüşə nümunələrindəki qalay miqdarının artması kristallaşma üçün lazımi enerjini təmin edir. SEM təsvirlərinin analizindən görünür ki, əmələ gələn kristallar tamamilə bağlanır və əvvəlki amorf quruluş bütöv qalmaq əvəzinə böyük kristallaşmış cisimlər əmələ gətirir [17, s.781].

$\text{Se}_{85-x}\text{Te}_{15}\text{Sb}_x$ ($x=2,5, 5$ və $7,5$ at.%) tərkiblərinin nazik təbəqələrinin morfolojiyası 15 kV sürətləndirici gərginliklə işləyən SEM vasitəsilə tədqiq olunmuşdur. Alınmış şəkillər sferik formanın müxtəlif fazalarında olan demək olar eyni ölçülü polikristalların mövcudluğunu göstərir. Yalnız amorf matrisdən təşkil olunmuş $\text{Se}_{80}\text{Te}_{15}\text{Sb}_5$ birləşməsi istisnadır. Bundan əlavə Sb-un konsentrasiyası artdıqca sferik formaların miqdarı artır, onların ümumi orta ölçüsü isə azalır. 400 K temperaturda işlənmiş $\text{Se}_{80}\text{Te}_{15}\text{Sb}_5$ birləşməsi halında isə böyük fazanın yeni kiçik diametrli müxtəlif sferik hissəciklər yaranır. Bu kiçik hissəciklər dənələrin ümumi orta ölçüsünə və kristallik quruluşun Rentgen spektroskopiyası ilə müəyyən olunmuş digər xüsusiyyətlərinə təsir edir. Verilənlərin analizindən alınır ki, quruluşda böyük və kiçik ölçülü sferik fazaların yaranması müxtəlif iki temperatura uyğun kristallaşma maksimumları ilə bağlıdır [105, s.120931-5].

2.4. GeAsSeS şüşəvari sistemlərinin tərkib analizləri

Enerji dispersiv Rentgen spektroskopiyası nümunənin element tərkibini araşdırmaq üçün skanedicı və transmissiyalı elektron mikroskoplarında tez-tez istifadə olunur. Sürətləndirilmiş elektronlar əsas təbəqədə olan elektronları qoparıb, ionlaşmaya səbəb olur. Belə həyacanlanmış halların səpilməsi zamanı xarakteristik Rentgen fotonları və Auger-Meitner elektronu ayrılabilir. Bərk cisim EDS detektoru bu Rentgen fotonları tutur və onların enerjisini təyin edir. Bu energetik spektr elementar tərkib haqda məlumat verir [136, s.113935-1].

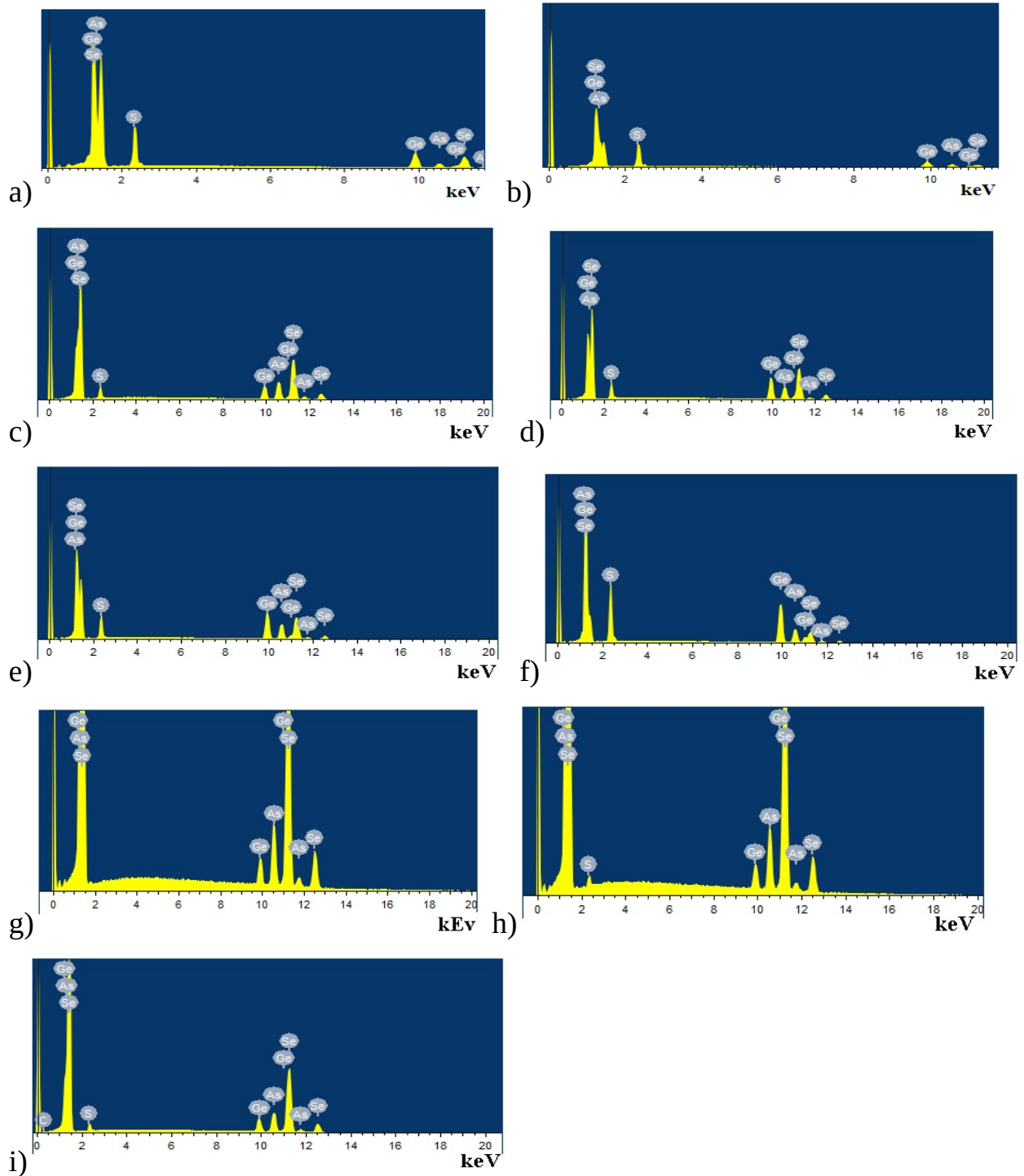
Tədqiq olunan xalkogenid şüşə tərkiblərdə elementlərin molyar (atom) faizi enerji-dispersiv spektrometriya ilə müəyyən edilmişdir (şəkil 2.4.1). Enerji dispersiv rentgen analizi JEOL Scanning Elektron Mikroskopiyası (Model/Təchizatçı: X-max detektorlu JSM-6610LV) ilə aparılmışdır.

Bu nəticələr sintez edilmiş şüşə tərkibləri təxminən $\pm 0,04 \div 0,20$ xəta ilə təsdiqləyir. Qeyd etmək lazımdır ki, digər sintez edilmiş tərkiblər üçün enerji dispersiv rentgen analizinin nəticələri yuxarıda göstərilən xəta daxilində əldə edilmişdir.

2.5. GeAsSeS şüşəvari sistemlərinin Rentgen difraksiyası

Mövcud elmi tədqiqatlar xalkogenid şüşəvari yarımkeçiricilərdə uzaq nizamın olmadığını göstərir [25, s.1]. Bu maddələr kəskin soyudulma ilə alındığına görə ərinti praktik olaraq qeyri-stabil halda qalır. Amorf xalkogenidlərdə nizamlığın olmaması onlara yeni xüsusiyyətlər verir, eyni zamanda müasir funksional materialların yaradılması məsələsini çətinləşdirir [82, s.11755-1]. Şüşələşmə temperaturunda faza dəyişiklikləri baş vermir. [41, s.62] işində altı fərqli şüşə - $\text{Se}_{60}\text{Ge}_{40-x}\text{Sb}_5\text{As}_x$ ($0 \leq x \leq 15$), kvarts ampulda adi ərimə-soyutma (melt quenching) texnikası ilə hazırlanmışdır. Hazırlanan nümunələr X-şüa difraksiyası (XRD), diferensial skan kalorimetriya (DSC), UV-Vis-NIR spektrofotometri, Fourier transform infraqırmızı (FTIR) və Raman spektroskopiyası üsulları ilə xarakterizə tədqiq olunmuşdur. Şüşələrin əsas optik udma kənarı Davis və Mott tərəfindən təklif olunan nəzəriyyə əsasında analiz edilmişdir. Təhlil göstərir ki, arsen atom faizinin 7.5

mol%-ə qədər artırılması şəbəkə əlaqəliliyinin yüksəlməsinə səbəb olur və bu, $\text{Se}_{60}\text{Ge}_{40-x}\text{Sb}_5\text{As}_x$ ($0 \leq x \leq 15$) sistemində müşahidə olunan anomal davranışın əsas səbəbidir.



Şəkil 2.4.1. $\text{Ge}_{25.10}\text{As}_{9.86}\text{Se}_{40.19}\text{S}_{24.85}$ (a), $\text{Ge}_{26.09}\text{As}_{18.05}\text{Se}_{25.96}\text{S}_{29.90}$ (b), $\text{Ge}_{10.41}\text{As}_{20.95}\text{Se}_{59.42}\text{S}_{9.22}$ (c), $\text{Ge}_{19.52}\text{As}_{16.16}\text{Se}_{51.56}\text{S}_{12.76}$ (d), $\text{Ge}_{24.76}\text{As}_{19.68}\text{Se}_{37.06}\text{S}_{18.51}$ (e), $\text{Ge}_{35.16}\text{As}_{14.84}\text{Se}_{15.66}\text{S}_{34.34}$ (f), $\text{Ge}_{4.17}\text{As}_{15.05}\text{Se}_{80.78}$ (g), $\text{Ge}_{3.68}\text{As}_{15.19}\text{Se}_{79.44}\text{S}_{1.69}$ (h), $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17.00}\text{Se}_{71.64}\text{S}_{4.03}$ (i) tərkibləri üçün EDS analizi

Beləliklə, müxtəlif elmi işlərin müqayisəli təhlili göstərir ki, şüşə əmələ gəlməsinin keyfiyyətə zəruri və kafi şərtləri aşağıdakılardır: 1. Şüşəəmələgəlməsi üçün seçilmiş materiallar yüksəkmolekullu polimer komplekslərdən təşkil olunmalıdır. 2. Kovalent və körpü rabitələr üstünlük təşkil etməlidir. 3. Şüşəvari matrisdə metallaşma və ion rabitənin nisbi faizi kiçik olmalıdır [82, s.11755]. Son illər şüşələşmə prosesinin topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsinin tətbiqi ilə izahı və bu nəzəriyyənin inkişafı istiqamətində çoxsaylı tədqiqatlar aparılmışdır. Bu tədqiqatlarda müəyyən olunmuşdur ki, elastik haldan sərt gərgin hala keçid $Z=2,4$ olanda baş vermir [104, s.213-3]. Təcrübələr göstərir ki, müəyyən dərəcədə öz-özüne təşkil olunma həmişə baş verir və elastik və sərt-gərgin fazalar arasında yeni faza açır. Digər müəlliflər tərəfindən sübut olunub ki, bircins davamlı-nizamsız-şəbəkə strukturu mövcud deyil [148, s.1359]. Xalkogenid şüşələrində aralıq fazaların olması əsasən nümunələrin hazırlanmasından asılıdır. Bu tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, xalkogenid şüşələrində Urbax enerjisinin minimum qiymətə malik olması üçün orta koordinasiya ədədi $Z=2,4$ olması əsas şərt deyil [41, s.62]. Belə nəticələr izah edilərkən kimyəvi rabitələrin təbiəti, molekulyar vahidlər (rabitələr, bloklar) və orta nizam nəzərə alınmalıdır [149, s.1].

Bu arada əsas elmi yenilik Ge-As-Se və Ge-As-Se-S xalkogenid şüşə sistemlərində lokal quruluş və şüşələşmə prosesləri arasında əlaqəni müəyyən etmək üçün topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsinin [93, s.1] və laylı struktur yavaşmasının [124, s.85] tətbiq imkanlarının müəyyən edilməsidir. Hesab olunur ki, əvvəlki abzasda qeyd olunan məqalələrdən fərqli olaraq, qeyd olunan modelin [93, s.1] və elmi yanaşmanın [124, s.85] müxtəlif tərkib modifikasiyalı şüşə sistemlərə uğurlu tətbiqi və cədvəllərdə göstərilən əldə edilmiş nəticələrin sistemli təsviri və müqayisəli təhlili şüşələşmə proseslərinin fiziki mahiyyətini daha dəqiq öyrənməyə imkan verə bilər. Burada əsas məqsədi Ge-As-Se və Ge-As-Se-S xalkogenid şüşə sistemlərində lokal quruluş parametrləri ilə şüşələşmə temperaturları (T_g) arasındakı əlaqəni topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsi, kimyəvi nizamlı şəbəkə modeli [133, s.167] və həmçinin laylı strukturlar ideyası əsasında öyrənməkdir.

Sintez olunmuş $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{82}$, $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{80}\text{S}_2$, $\text{Ge}_7\text{As}_{16}\text{Se}_{72}\text{S}_5$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$,

$\text{Ge}_{17.5}\text{As}_{15}\text{Se}_{52.5}\text{S}_{15}$, $\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$, $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$, $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$ və $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ nümunələrinin quruluşu Brucke (Almaniya) istehsalı olan D2 Phaser toz difraktometri ilə 40 kV, 40 mA, $0^\circ < 2\theta < 80^\circ$ rejimində öyrənilmişdir. Difraksiya əyriləri xüsusi proqram vasitəsilə öyrənilmişdir. Bu proqram vasitəsilə pikin amplitudu, sahəsi, vəziyyəti və maksimumun yarısına uyğun olan en (ΔQ) (full width at half maximum-FWHM) təyin olunmuşdur.

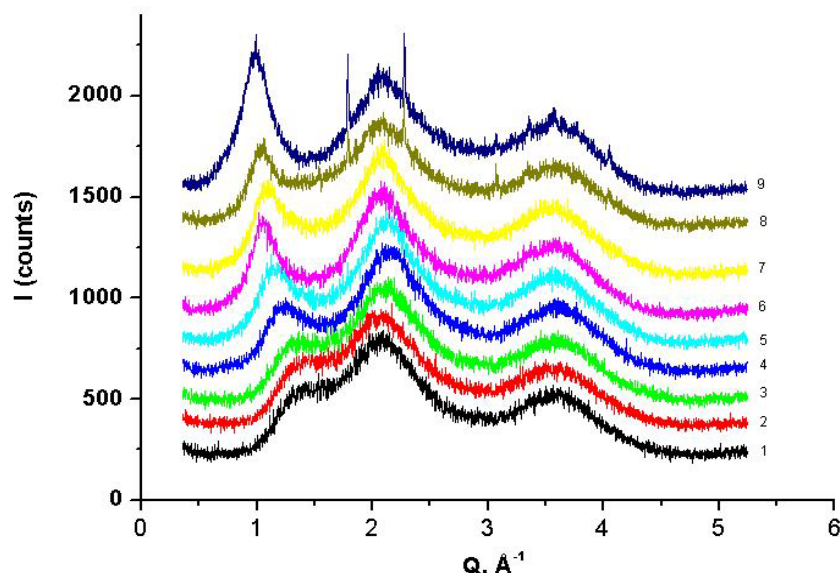
Şəkil 2.5.1-də $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{82}$, $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{80}\text{S}_2$, $\text{Ge}_7\text{As}_{16}\text{Se}_{72}\text{S}_5$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$, $\text{Ge}_{17.5}\text{As}_{15}\text{Se}_{52.5}\text{S}_{15}$, $\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$, $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$, $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$, $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ şüşəvari nümunələrin Rentgen difraksiya səpilməsi spektrləri təsvir olunmuşdur.

Xalkogenid şüşə maddələrinin amorfluğu rentgen şüalarının difraksiya əyrilərində müşahidə edilən geniş maksimumlarla sübut edilmişdir. Şəkil 2.5.1-dən görünür ki tədqiq olunan bütün nümunələrin rentgen difraksiya əyrilərində birinci kəskin difraksiya piki müşahidə olunur. Səpilmə vektorunun (Q) qiyməti $0.99 \div 1.41 \text{ \AA}^{-1}$ aralığında dəyişir. Bu nəticələr binar As_2Se_3 , As_2S_3 , GeSe_2 və üçqat $\text{As}_x\text{Se}_y\text{S}_{1-x-y}$, $\text{As}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at %), $\text{As}_x\text{Se}_y\text{S}_{1-x-y}$, $\text{As}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-x-y}$ ($x=33.3$, $y=33.3$ at %), şüşəvari tərkiblərdə aparılan rentgen və neytron difraksiya səpilməsi təcrübələri ilə uyğunluq təşkil edir [13, s.153].

Şəkil 2.5.1-də göstərilən bütün tərkiblər üçün BKDP-ni xarakterizə edən bütün parametrlər (pikin vəziyyəti (Q_1), pikin yarım eni (ΔQ)) qrafiklərə əsasən, orta nizamın ölçüsü (L) aşağıdakı düsturla [147, s.77] hesablanaraq nəticələr cədvəl 2.5.1-də təsvir olunmuşdur.

$$L = 2\pi/\Delta Q \quad (2.5.1)$$

Rentgen şüalarının difraksiya səpilməsində müşahidə olunan birinci kəskin difraksiya piki (BKDP) kovalent rabitəli amorf maddələrdə orta nizamın mövcudluğu ilə əlaqələndirilir [11, s.2].



Şəkil 2.5.1. 1-Ge₄As₁₄Se₈₂, 2-Ge₄As₁₄Se₈₀S₂, 3-Ge₇As₁₆Se₇₂S₅, 4-Ge₁₀As₂₀Se₆₀S₁₀, 5-Ge_{17.5}As₁₅Se_{52.5}S₁₅, 6-Ge₂₄As₁₉Se₃₇S₂₀, 7-Ge₂₅As₁₀Se₄₀S₂₅, 8-Ge₂₆As₁₈Se₂₆S₃₀, 9-Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅ şüşəvari nümunələrinin rentgen difraksiya əyriləri

Tədqiq olunan maddələrin tərkibindən asılı olaraq BKDP-ni xarakterizə edən parametrlərin, mürəkkəb komponentli xalkogenid şüşələrin halını müəyyən edən orta koordinasiya ədədi (Z) və kovalent rabitəli xalkogen atomlarının sayının xalkogen olmayan atomlarının sayına nisbəti (R) [135, s.315] (2.5.2) və (2.5.3) düsturlarından hesablanmışdır və cədvəl 2.5.1-də verilmişdir.

$$Z = x_i r_i + x_j r_j + x_k r_k + x_n r_n \quad (2.5.2)$$

$$R = \frac{x_i r_i + x_j r_j}{x_k r_k + x_n r_n} \quad (2.5.3),$$

burada r_i, x_i, r_j, x_j —maddədə xalkogen, r_k, x_k, r_n, x_n —isə xalkogen olmayan atomların kovalent koordinasiyası və molyar payıdır.

Cədvəl 2.5.1-də göstərilən nəticələrə topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsinin tətbiqindən alınır ki, tədqiq olunan Ge₁₀As₂₀Se₆₀S₁₀ tərkibi üçün orta koordinasiya ədədi $Z=2,4$ şərtini ödədiyindən “sıfırıncı” tezlikli rəqs modlarının xalkogenid şüşəvari şəbəkədəki payı $f=0$ -a bərabər olur [1, s.8].

Tədqiq olunan nümunələr üçün Z, R, Q1, N, f və $\Delta Q1$ qiymətləri

Tərkiblər	Z	R	Q1	$L=2\pi/\Delta Q1$	$N_{co}=Z/2+2Z-3$	$N_{\alpha}=Z/2$	$N_{\beta}=2Z-3$	$f=(12-5Z)/6$	$\Delta Q1$
$Ge_4As_{14}Se_{82}$	2,22	2,83	1,41	22,2887	2,55	1,11	1,44	0,15	0,281
$Ge_4As_{14}Se_{80}S_2$	2,22	2,83	1,40	23,4098	2,55	1,11	1,44	0,15	0,268
$Ge_7As_{16}Se_{72}S_5$	2,30	2,03	1,37	22,9649	2,75	1,15	1,60	0,08	0,273
$Ge_{10}As_{20}Se_{60}S_{10}$	2,40	1,40	1,25	24,2631	3,00	1,20	1,80	0,00	0,258
$Ge_{17,5}As_{15}Se_{52,5}S_{15}$	2,50	1,17	1,12	25,3764	3,25	1,25	2,00	-0,08	0,247
$Ge_{24}As_{19}Se_{37}S_{20}$	2,67	0,75	1,02	31,3845	3,68	1,34	2,34	-0,23	0,200
$Ge_{25}As_{10}Se_{40}S_{25}$	2,60	1,00	1,10	26,5966	3,50	1,30	2,20	-0,17	0,236
$Ge_{26}As_{18}Se_{26}S_{30}$	2,70	0,71	1,06	27,8473	3,75	1,35	2,40	-0,25	0,225
$Ge_{33}As_{17}Se_{15}S_{35}$	2,83	0,55	0,99	33,7461	4,08	1,42	2,66	-0,36	0,186

Bu isə nəzəriyyəyə görə “izostatik şüşə” halına uyğun gəlir [82, s.1755-2] . $Z < 2,4$ - olduqda germaniumun (Ge), arseniumun (As), kükürdün (S) konsentrasiyasının azalması, seleninkinin isə artması nəticəsində f-in qiyməti $f=0$ -dan 0,15-ə kimi artaraq $f > 0$ şərtini ödəyir. Bunun nəticəsində (cədvəl 2.5.1) şüşəvari şəbəkədə rabitə və bucaq məhdudiyyətlərinin (N^{α} və N^{β}) miqdarı azalır ki, bu da məhdudiyyətlərin ümumi miqdarının $N_{co} < 3$ olması, yəni “elastik şüşə” halının yaranması ilə nəticələnir (burada sərbəstlik dərəcələrinin sayı 3-ə bərabərdir). Sonuncu nəticə göstərir ki, cədvəldə təsvir olunan $N_{co} < 3$ şərtini ödəyən təkilər ($Ge_4As_{14}Se_{82}$, $Ge_4As_{14}Se_{80}S_2$, $Ge_7As_{16}Se_{72}S_5$) mövcud nəzəriyyəyə görə asanlıqla kristallaşma qabiliyyətinə malik olmalı idi. Doğrudan da, cədvəl 2.5.1-də təsvir olunan Rentgen difraksiya səpilməsinin nəticələri göstərir ki, məhdudiyyətlərin miqdarı $N_{co} < 3$ olduqda orta nizamin ölçüsü $L = 24,2631 \text{ Å}$ -dən $L = 22,2887 \text{ Å}$ -ə qədər qismən azalır. Yəni, alınan

təcrübi nəticə topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsinin şərtlərini ödəyir. Topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsinin tələblərinə görə, orta koordinasiya ədədi (Z) və məhdudiyyətlərin miqdarı (N_{co}) $Z > 2,4$, $N_{co} > 3$ şərtlərini ödəyirsə maddə “sərt gərginlikli” şüşə halına keçir. Belə olduqda qarşılıqlı əlaqəli olan məhdudiyyətlər sayəsində tədqiq olunan maddələrə məxsus lokal şüşəvari şəbəkə qeyri-stabil olur. Bu halda zəif bucaq və rabitə məhdudiyyətləri nisbətən güclü daxili sıxılma və gərginliklə müşahidə olunan məhdudiyyətlərin yaranmasına səbəb olur. Nəzəriyyə göstərir ki, maddədə daxili gərginliklərin artması daha aşağı energetik hallara doğru relaksasiya proseslərini stimullaşdırmalı və nəticədə termodinamik baxımdan kristallaşmaya doğru meyillilik artmalıdır. Müəyyən olunmuşdur ki, “sərt gərginlikli” şüşə halına ($Z > 2,4$; $N_{co} > 3$) uyğun tərkiblərdə ($Z = 2,5$ ($\text{Ge}_{17,5}\text{As}_{15}\text{Se}_{52,5}\text{S}_{15}$), $Z = 2,67$ ($\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$), $Z = 2,6$ ($\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$), $Z = 2,70$ ($\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$), $Z = 2,83$ ($\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$)) orta nizamın ölçüsü nisbətən artaraq $L = 25,37 \div 33,74$ Å intervalında dəyişir.

Rentgen difraksiya səpilməsinin cədvəl 2.5.1-də verilən nəticələrini və cədvəl 3.3.1 və cədvəl 3.2.1-dəki nəticələrlə müqayisə etsək, şüşələşmə temperaturun qiymətinin (T_{g1} , T_{g2} , T_{exp}), orta rabitə enerjisinin ($\langle E \rangle$) və orta koordinasiya ədədinin (Z) böyük qiymətlərində ($\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$, $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$, $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$, $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$) yüksək yaxın nizama (d) və orta nizama (L) malik olur. Qeyd olunan şərtləri ödəyən şüşə tərkiblərdə lokal quruluşun yaxın nizam ($d \sim 5,7 \div 6,34$ Å) və orta nizam ($L \sim 26,59 \div 33,74$ Å) parametrlərinin nisbətən yüksək qiymətləri şüşələşmə temperaturuna (T_g) təsir edir və onun qiymətinin artmasına səbəb olur ($T_g \sim 589 \div 689$ K). Rentgen şüalarının diffraksiyası və differensial skanedici kalorimetriya ayrılmasının müqayisəli təhlili nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, lokal quruluşun yaxın nizam (d) və orta nizam (L) parametrləri ilə şüşələşmə temperaturu (T_g) arasında korrelyasiya mövcuddur. Beləliklə, cədvəl 2.5.1-də təsvir edilən nəticələr əsasında belə nəticəyə gəlmək olar ki, Tanakanın yanaşması həm kimyəvi nizamlı şəbəkə modelinin nəticələrinə, həm də eksperimental nəticələrə daha uyğundur. Bu nəticələr göstərir ki, $f \sim 0$ ($f = 0,083, -0,002, 0,033, -0,017$) olduqda R -parametri ~ 1 -ə yaxınlaşır ($R = 1,17, 0,75, 1,00, 0,71$). Bu halda Tanakanın

yanaşmasına görə orta koordinasiya ədədi (Z) $Z=2,5\div 2,7$ diapazonunda dəyişir. Laylı struktur yanaşmasına əsasən, tədqiq olunan $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{S}_{25}\text{Se}_{40}$ tərkibində şüşələşmə (T_g) və kristallaşma (T_c) temperaturları arasında ən yüksək temperatur fərqləri ($\Delta T_{g-cr}=87\text{ K}$, cədvəl 3.6.1) həmin tərkibin həm kimyəvi, həm də topoloji nizama yaxın olması ilə əlaqədardır ($R=1$ və $f\sim 0$). Həqiqətən də, adı çəkilən tərkib kimyəvi nizamlı şəbəkə (CON) modelinə görə aşağıdakı şəkildə təsvir edildikdə $\text{Ge}_{0.25}\text{As}_{0.10}\text{S}_{0.25}\text{Se}_{0.40}=[6.25(\text{Ge}_{0.02}\text{S}_{0.04})]\cdot[6.25(\text{Ge}_{0.02}\text{Se}_{0.04})]\cdot[5(\text{As}_{0.02}\text{Se}_{0.03})]$, tədqiq edilən tərkibdə homopolyar qalıq xalkogen (Se-Se, S-S) və ya xalkogen-olmayan (Ge-Ge, As-As) rabitələr mövcud olmur. Yəni tədqiq olunan tərkibə aid olan maddənin amorf matrisi əsasən piramidal ($\text{AsSe}_{3/2}$) və tetraedrik ($\text{GeS}_{4/2}$, $\text{GeSe}_{4/2}$) struktur elementlərindən təşkil olunmuşdur. Qeyd olunan piramidal və tetraedrik struktur elementləri əsasən yüksək rabitə enerjilərinə ($E_{\text{As-Se}}=1,8\text{ eV}$, $E_{\text{Ge-Se}}=2,145\text{ eV}$, $E_{\text{As-S}}=1,958$) malik heteropolyar rabitələrdən (As-Se, Ge-Se, As-S) yaranır və onlar tədqiq olunan tərkibin həm kimyəvi nizama ($R=1$), həm də qismən topoloji nizama ($f\sim 0$) uyğunluğuna gətirib çıxarır. Qeyd olunan tərkibdə yüksək topoloji və kimyəvi nizamsızlıq cədvəl 3.3.1-də hesablanmış orta rabitə enerjisinin ($\langle E \rangle=2,77\text{ eV}$) yüksək qiyməti ilə təsdiqlənir. Beləliklə, DSC təcrübələrinin nəticələrindən belə nəticəyə gəlmək olar ki, $\text{Ge}_{0.25}\text{As}_{0.10}\text{S}_{0.25}\text{Se}_{0.40}$ xalkogenid şüşə tərkibi kristallaşmaya daha davamlıdır və onların fiber-optik ötürücülərdə tətbiqi uğurlu ola bilər. Tədqiqatın nəticələri göstərir ki, $R>1$ və $R<1$ şərtlərini ödəyən əksər tərkiblərdə şüşələşmə (T_g) və kristallaşma (T_c) temperaturları arasındakı fərq nisbətən kiçikdir. Bu fərq $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{80}\text{S}_2$ ($\Delta T_{g-cr}=53\text{ K}$) və $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ ($\Delta T_{g-cr}=74\text{ K}$, cədvəl 3.6.1) tərkiblərində ən kiçik qiymət alır. Həqiqətən bu tərkibləri kimyəvi nizamlı şəbəkə modelinə əsasən kimyəvi formullarla təsvir etsək

$\text{Ge}_{0.04}\text{As}_{0.14}\text{S}_{0.02}\text{Se}_{0.80} = [0.5(\text{Ge}_{0.02}\text{S}_{0.04})]\cdot[1.5(\text{Ge}_{0.02}\text{Se}_{0.04})]\cdot[7(\text{As}_{0.02}\text{Se}_{0.03})]\cdot[53\text{Se}]$,
 $\text{Ge}_{0.33}\text{As}_{0.17}\text{S}_{0.35}\text{Se}_{0.15} = [8.75(\text{Ge}_{0.02}\text{S}_{0.04})]\cdot[3.75(\text{Ge}_{0.02}\text{Se}_{0.04})]\cdot[8\text{Ge}]\cdot[17\text{As}]$, qalıq xalkogen (Se-Se) və qalıq qeyri-xalkogen (Ge-Ge, As-As) kimyəvi rabitələrinin olduğu aydın görünür. Belə nəticəyə gəlirik ki, tədqiq olunan tərkiblərdə qalıq xalkogen atomlarının homopolyar bağları, həmçinin aşağı rabitə enerjisi olan qalıq qeyri-xalkogen atomlarının homopolyar bağları ($E_{\text{Ge-Ge}}=1,627\text{ eV}$, $E_{\text{As-As}}=1,388\text{ eV}$)

Mottun 8-N [60, s.11] qaydasını və həmçinin amorf matrisin bütün valentlik tələblərini pozaraq kimyəvi və topoloji qanunauyğunluğun pozulmasına səbəb olur ki, bu da defektlərin konsentrasiyasının artmasına və nəticədə kristallaşmaya qarşı müqavimətin azalmasına səbəb olur.

Beləliklə, Ge-As-Se, Ge-As-Se-S xalkogenid şüşələrinin rentgen şüalarının difraksiyası və differensial skanedicı kalorimetriya üsulları ilə lokal quruluşu, şüşələşmə temperaturu tədqiq edilmişdir. Laylı quruluşlar yanaşması və kimyəvi nizamlı şəbəkə modeli tətbiq edilməklə, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$ (orta koordinasiya ədədi $Z=2.4$), $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$ ($Z=2.6$) tərkiblərinin daha stabil olduğu müəyyən edilmişdir. Bu nəticə bu tərkiblərdə şüşələşmə (T_g) və kristallaşma (T_c) temperaturları arasında daha böyük fərqlərlə də ($\Delta T_{g-cr} \sim 38 \text{ K}$ və 43 K) uyğundur. Qeyd olunan şərtlərə cavab verən şüşə tərkiblərdə lokal strukturun yaxın nizam ($d \sim 5,7-6,34 \text{ Å}$) və orta nizam parametrlərinin ($L \sim 26,59-33,74 \text{ Å}$) nisbətən yüksək qiymətləri şüşələşmə temperaturuna (T_g) təsir göstərir və onun qiymətinin artmasına səbəb olur ($T_g \sim 589-689 \text{ K}$). Rentgen şüalarının difraksiyası və differensial skanedicı kalorimetriya əyrilərinin müqayisəli təhlili nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, şüşələşmə temperaturu (T_g) ilə lokal quruluşun yaxın nizam (d) və orta nizam parametrləri (L) arasında korrelyasiya mövcuddur.

2.6. GeAsSeS xalkogenid şüşəvari sistemlərində Raman səpilməsi

Hazırda çoxkomponentli xalkogenid şüşələrinin lokal quruluşu, optik spektroskopiyası və istilik xassələri sahəsində elmi tədqiqatlar intensiv şəkildə inkişaf edir [56, s.1]. Bunun əsas səbəbi optik spektrin infraqırmızı oblastında çoxkomponentli xalkogenid şüşələrin yüksək optik şəffaflığı, eləcə də yüksək qeyri-xətti optikasısı və fotostabillik, geniş şüşələşmə oblastı və aşağı enerjili fononlarla bağlıdır. Müəyyən olunmuşdur ki, bu materiallar lazer şüalanmasına daha davamlıdır və $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{S}_{64.5-x}\text{Se}_{64.5-(1-x)}$ tərkibində selenin kükürdlə əvəz olunması qadağan zonanın enini, xətti və qeyri xətti sındırma əmsalını əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir, lazer zədələnmə həddini dəyişir. Müəlliflər [141, s.16] belə nəticəyə gəlirlər ki, $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{S}_{64.5}$ və $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{S}_{64.5-x}\text{Se}_{64.5-(1-x)}$ xalkogenid şüşə tərkiblərində selenin

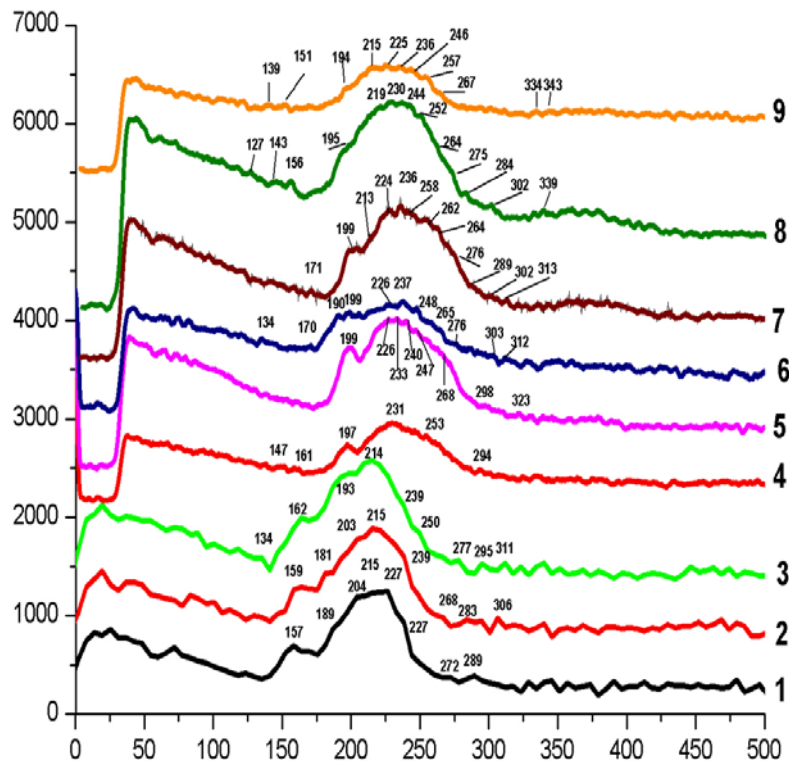
kükürdlə əvəzlənməsinin şüşələşmə temperaturu (T_g) və elastiklik xassələrinə zəif təsiri tədqiq olunan tərkibləri aralıq fazada yerləşməsi ilə əlaqədardır. Qeyd olunan tərkiblər üçün orta koordinasiya ədədi $Z=2,47$ -yə uyğundur. Digər tədqiqatlar göstərir ki, binar As_xS_{1-x} xalkogenid şüşələri üçün aralıq fazanı göstərir və molyar həcm $22,5\% < x < 29,5\%$ tərkib diapazonunda lokal minimuma malikdir. Bu şüşə tərkiblərdə $x < 22,5\%$ çəvik faza və $x > 29,5\%$ sərt-gərginlikli faza yaranır və həmçinin elastik halda aşağı tezlikdə müşahidə olunan həddindən artıq vibrasiyaya səbəb olur. Müxtəlif elmi məqalələrin təhlili göstərir ki, Ge-As-Se və Ge-As-Se-S çoxkomponentli xalkogenidin şüşə sistemlərin üç müxtəlif topoloji şüşə vəziyyətinə uyğun gələn elastik, aralıq və sərt gərginlikli fazalarda Raman səpilmə mexanizmlərinin dəqiq öyrənilməsi çox vacibdir. Belə nəticəyə gəlirik ki, tədqiq olunan şüşəli tərkiblərə (Ge-As-Se və Ge-As-Se-S) daxil olan müxtəlif elementlərin (Ge, As, Se, S) atom faiz nisbətindən asılı olaraq topoloji faza keçidlərinin təhlili, eləcə də amorf matrisi əmələ gətirən struktur vahidlərin və müstəlif rabitələrin Raman səpələnməsinə təsir mexanizmlərinin dəqiq izahı uğurlu nəticələr əldə etməyə imkan verir. Diferensial skanedici kalorimetriya (DSC) ilə təyin olunan kövrəkliyin (m) aktivləşmə enerjisinə və molyar həcmə nisbətinin orta koordinasiya ədədindən (Z) asılılığı bizə üç müxtəlif topoloji şüşə vəziyyətinə uyğun gələn elastik, aralıq və sərt gərginlikli oblastlarda Raman səpilməsinin təbiətini dəqiq təhlil etməyə imkan verəcəkdir.

Ge-As-Se, Ge-As-Se-S xalkogenid şüşə sistemlərində topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsini, laylı struktur ideyasını, eləcə də kimyəvi nizamlı şəbəkə (CON) və xaotik şəbəkə (CN) molekulyar vibrasiya modellərini tətbiq etməklə üç müxtəlif topoloji fazada (elastik, aralıq və sərt gərgin) Raman səpilməsinin təbiətini təhlil etmək qarşıya məqsəd qoyulmuşdur.

Raman səpilməsi təcrübələri şüşə altlıqlar üzərində $d = 2$ mkm qalınlıqlı nazik amorf təbəqələrdə yerinə yetirilmişdir. Bu tədqiqatlar üçölçülü konfokal lazer mikrospektroqrafında əsasən optik spektrin $\nu=25\div 500$ sm^{-1} intervalında aparılmışdır.

Şəkil 2.6.1-də $Ge_4As_{14}Se_{82}$, $Ge_4As_{14}Se_{80}S_2$, $Ge_7As_{16}Se_{72}S_5$, $Ge_{10}As_{20}Se_{60}S_{10}$, $Ge_{17.5}As_{15}Se_{52.5}S_{15}$, $Ge_{24}As_{19}Se_{37}S_{20}$, $Ge_{25}As_{10}Se_{40}S_{25}$, $Ge_{26}As_{18}Se_{26}S_{30}$ və

$\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ tərkiblərinin Raman spektroskopiyası tədqiqatlarının nəticələri göstərilmişdir. Tədqiq edilən bütün tərkiblərin Raman səpilmə spektrlərində müşahidə edilən səpilmə zolaqlarını əsasən dörd diapazona bölmək olar. $\omega=20\div100$ sm^{-1} diapazonunda müşahidə edilən ilk aşağı tezlikli səpilmə zolağı əsasən xalkogenid şüşələrində ilk kəskin difraksiya pikinin (BKDP) olması ilə əlaqədardır [56, s.1].



Şəkil 2.6.1. Nazik təbəqələrin Raman səpilməsi: 1 - $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{82}$, 2 - $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{80}\text{S}_2$, 3 - $\text{Ge}_7\text{As}_{16}\text{Se}_{72}\text{S}_5$, 4 - $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$, 5 - $\text{Ge}_{17,5}\text{As}_{15}\text{Se}_{52,5}\text{S}_{15}$, 6 - $\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$, 7 - $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$, 8 - $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$, 9 - $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$

Başqa sözlə, aşağı tezlikli Raman səpilmə zolağı xalkogenid şüşələrində orta nizamın (ON) olması ilə izah olunur. Digər üç tezlik diapazonu - $115\div180$ cm^{-1} ; $180\div300$ cm^{-1} ; $\omega=300\div450$ cm^{-1} - öyrənilən tərkiblərin amorf matrisini təşkil edən müxtəlif struktur elementlərinin və kimyəvi bağların rəqs modları ilə əlaqələndirilir.

Raman səpilmə spektrləri göstərir ki, germaniumun (Ge) konsentrasiyasının $7\% < x < 25\%$ aralığında artması ilə $180 \div 203 \text{ sm}^{-1}$ tezlik diapazonunda orta qənarlı $\text{GeSe}_{4/2}$ tetraedr rəqs modları ilə əlaqəli yeni pik meydana çıxır [150, s.947]. Germaniumun konsentrasiyasının yüksək olduğu $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{S}_{30}\text{Se}_{26}$ və $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{S}_{35}\text{Se}_{15}$ tərkibləri üçün $180 \div 203 \text{ sm}^{-1}$ tezlik oblastında orta qənarlı $\text{GeSe}_{4/2}$ tetraedr rəqs modları ilə əlaqəli piklərin zəifləməsi və yox olması selenin konsentrasiyasının azalması və kükürdün konsentrasiyasının artması ilə əlaqədardır və bunun nəticəsində tetraedrik $\text{GeS}_{4/2}$ struktur vahidlərinin konsentrasiyası artır. Sözügedən kompozisiyaların Raman səpilmə spektrlərinin $210 \div 215 \text{ sm}^{-1}$ tezlik oblastında müşahidə olunan geniş piklər əsasən orta qənarlı $\text{GeSe}_{4/2}$ tetraedr rəqs modlarının olması ilə izah olunur. $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$, $\text{Ge}_{17.5}\text{As}_{15}\text{Se}_{52.5}\text{S}_{15}$, $\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$, $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$, $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$, $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ tərkiblərində germaniumun (Ge) konsentrasiyasının artması ilə amorf matrisdə $\text{AsSe}_{3/2}$ piramidal struktur vahidlərinin payı artır. Bunun nəticəsində spektrin $210 \div 215 \text{ sm}^{-1}$ tezlik diapazonunda müşahidə edilən piklər qismən böyük tezliklərə keçir, nəticədə $215 \div 226 \text{ sm}^{-1}$ tezlik oblastında yeni piklərin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Qeyd olunan piklər $\text{AsSe}_{3/2}$ piramidal struktur vahidlərinə aid vibrasiya modlarının olması ilə əlaqədardır. Selenin (Se) və arsenin (As) konsentrasiyasının nisbətən yüksək olduğu $\text{Ge}_{17.5}\text{As}_{15}\text{Se}_{52.5}\text{S}_{15}$, $\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$, $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$, $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$ şüşə tərkiblərinə aid Raman spektrlərində $343 \div 385 \text{ sm}^{-1}$ diapazonunda zəif piklərin müşahidə olunması AsS_3 piramidal struktur vahidlərinin, həmçinin AsS_3 və AsSe_3 qarışıq piramidal və As_4S_4 struktur vahidlərinin rəqs modları ilə izah edilmişdir [12, s.802].

Kükürd (S) atomlarının daha yüksək konsentrasiyasına malik $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$ və $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ tərkiblərinə aid olan $335 \div 342 \text{ sm}^{-1}$ dalğa uzunluqları intervalında daha zəif Raman səpilmə zolağının meydana çıxması GeS_4 tetraedral vibrasiya modları ilə əlaqələndirilmişdir. Raman səpilməsinin xüsusiyyətlərini izah etmək üçün kimyəvi nizamlı şəbəkə (CON) modeli tətbiq edilir. Bu modelə əsasən, əvvəlcə yüksək enerjili (Ge-S, Ge-Se, As-S, As-Se), sonra isə nisbətən aşağı enerjili heteropolyar rabitələr əmələ gəlir. Qeyd olunan rabitələr əmələ gəldikdən sonra rabitə enerjisinin azalma istiqamətində homopolyar rabitələr (Ge-Ge, S-S, Se-Se, As-As)

əmələ gəlir ki, bunun nəticəsində amorf matrisin qurulması tamamlanır.

Kimyəvi nizamlı şəbəkə (CON) modelinin şərtlərini nəzərə alaraq tədqiq edilmiş xalkogenid şüşə kompozisiyaları aşağıdakı formullar şəklində göstərilmişdir (cədvəl 2.6.1). Tədqiq olunan şüşə tərkiblərin $115\div 180\text{ cm}^{-1}$; $180\div 300\text{ cm}^{-1}$; $300\div 450\text{ cm}^{-1}$ aralıqlarındakı Raman rəqs modları G.Lucovsky's [73, s.186] molekulyar modelini tətbiq etməklə hesablanmışdır.

G.Lucovskinin [73, s.186] molekulyar quruluş modeli tətbiq olunmaqla müəyyən olunmuşdur ki, binar As_2S_3 xalkogenid şüşəsinin molekulyar quruluşu piramidal AsS_3 molekullarından ibarət şəbəkə konfigurasiyası ilə təsvir edilə bilər. Molekulyar modelə görə, optik modlu vibrasiya tezlikləri aşağıdakı düsturla hesablanı bilər:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{K_{AB}}{\mu} \right)^{1/2} \quad (2.6.1),$$

burada ν_0 - harmonik ossilyatorunun tezliyi, c - işıq sürəti, k - A və B atomları arasında rabitənin qüvvə sabiti, μ - A və B atomları üçün (2.6.2) ifadəsi ilə hesablanmış modun kütləsi (azaldılmış kütlə)

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} \quad (2.6.2),$$

burada m_a və m_b A və B atomlarının atom kütlələridir. Piramidal (AB_3) və tetraedrik (AB_4) molekulları üçün qüvvə sabitininin (k) hesablama metodu Walter Gordy [44, s.305] tərəfindən (2.6.3) və (2.6.4) şəklində verilmişdir.

$$k = 1,67 \cdot N \cdot \left(\frac{x_A \cdot x_B}{d^2} \right)^{3/4} + 0,30 \quad (2.6.3),$$

$$k = 3,29 \cdot \left(\frac{x_A \cdot x_B}{d^2} \right)^{3/4} - 0,40 \quad (2.6.4),$$

burada d rabitə uzunluğu, N rabitələrin sayı və x_A və x_B rabitəni yaradan atomların elektromənfiliyidir. Rabitə uzunluğunun molekulyar hesablanması SAMSON

molekulyar design software ilə (<https://www.samson-connect.net/>) hesablanmışdır və nəticələr cədvəl 2.6.2-də verilmişdir.

Cədvəl 2.6.1.

Tədqiq olunan nümunələrə kimyəvi nizamlı şəbəkə modelinin tətbiqi

1. $\text{Ge}_{0.04}\text{As}_{0.14}\text{Se}_{0.82} = [2(\text{Ge}_{0.02}\text{Se}_{0.04})] \cdot [7(\text{As}_{0.02}\text{Se}_{0.03})] \cdot [53\text{Se}]$
2. $\text{Ge}_{0.04}\text{As}_{0.14}\text{Se}_{0.80}\text{S}_{0.02} = [0.5(\text{Ge}_{0.02}\text{S}_{0.04})] \cdot [1.5(\text{Ge}_{0.02}\text{Se}_{0.04})] \cdot [7(\text{As}_{0.02}\text{Se}_{0.03})] \cdot [53\text{Se}]$
3. $\text{Ge}_{0.07}\text{As}_{0.16}\text{Se}_{0.72}\text{S}_{0.05} = [1.25(\text{Ge}_{0.02}\text{S}_{0.04})] \cdot [2.25(\text{Ge}_{0.02}\text{Se}_{0.04})] \cdot [8(\text{As}_{0.02}\text{Se}_{0.03})] \cdot [31\text{Se}]$
4. $\text{Ge}_{0.10}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.60}\text{S}_{0.10} = [2.5(\text{Ge}_{0.02}\text{S}_{0.04})] \cdot [2.5(\text{Ge}_{0.02}\text{Se}_{0.04})] \cdot [10(\text{As}_{0.02}\text{Se}_{0.03})] \cdot [10\text{Se}]$
5. $\text{Ge}_{0.175}\text{As}_{0.15}\text{Se}_{0.525}\text{S}_{0.15} = [3.75(\text{Ge}_{0.02}\text{S}_{0.04})] \cdot [5(\text{Ge}_{0.02}\text{Se}_{0.04})] \cdot [7.5(\text{As}_{0.02}\text{Se}_{0.03})] \cdot [10\text{Se}]$
6. $\text{Ge}_{0.24}\text{As}_{0.19}\text{Se}_{0.37}\text{S}_{0.20} = [5(\text{Ge}_{0.02}\text{S}_{0.04})] \cdot [7(\text{Ge}_{0.02}\text{Se}_{0.04})] \cdot [3(\text{As}_{0.02}\text{Se}_{0.03})] \cdot [13\text{Se}]$
7. $\text{Ge}_{0.25}\text{As}_{0.10}\text{Se}_{0.40}\text{S}_{0.25} = [6.25(\text{Ge}_{0.02}\text{S}_{0.04})] \cdot [6.25(\text{Ge}_{0.02}\text{Se}_{0.04})] \cdot [5(\text{As}_{0.02}\text{Se}_{0.03})]$
8. $\text{Ge}_{0.26}\text{As}_{0.18}\text{Se}_{0.26}\text{S}_{0.30} = [7.5(\text{Ge}_{0.02}\text{S}_{0.04})] \cdot [5.5(\text{Ge}_{0.02}\text{Se}_{0.04})] \cdot [1.33(\text{As}_{0.02}\text{Se}_{0.03})] \cdot [15.33\text{As}]$
9. $\text{Ge}_{0.33}\text{As}_{0.17}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.35} = [8.75(\text{Ge}_{0.02}\text{S}_{0.04})] \cdot [3.75(\text{Ge}_{0.02}\text{Se}_{0.04})] \cdot [8\text{Ge}] \cdot [17\text{As}]$

Tezliyi (1)-lə hesablanan piramidal vibrasiya modlarının kütləsi ($\mu=m_1$ və ya $\mu=m_{2,3,4}$) Herzberg [50, s.137, 150] tərəfindən verilmiş (2.6.5) və (2.6.6) düsturları ilə verilmişdir:

$$m_1 = \frac{3m_y m_x \sin\beta}{m_x + 3m_y \sin\beta} \quad (2.6.5),$$

Elektromənfilik, qüvvət sabiti və hesablanmış rabitə uzunluqları

Elektromənfilik https://ptable.com/	K [dynes/cm·10 ⁻⁵] https://ptable.com/	Pauling elektromənfiliyi [90, s.97]	k [dynes/cm·10 ⁻⁵] [90, s.231]	d, buradan hesablanıb https://www.samson-connect.net/	
Ge(2,01)	As-Se (1,936)	Ge(1,8)	As-Se (1,765)	As-S (2,26)	Ge-Ge (2,39)
As(2,18)	As-S (2,095)	As(2)	As-S (1,943)	As-Se (2,39)	As-As (2,42)
S(2,58)	Ge-Se (2,69)	S(2,5)	Ge-Se (2,319)	Ge-S (2,22)	Se-Se (2,38)
Se(2,55)	Ge-S (3,018)	Se(2,4)	Ge-S (2,673)	Ge-Se (2,36)	S-S (2,13)

$$m_{2,3,4} = \frac{3m_y m_x \cos\beta}{m_x + 3m_y \cos\beta} \quad (2.6.6),$$

burada β - X-Y rabitəsinin və simmetriya oxu arasındakı bucaqdır [109]. AsS_3 və AsSe_3 vahidləri üçün "SAMSON molecular design" ilə hesablanmış β -nın qiyməti $\sim 60^\circ$ –dir. Optik modların kütlə və tezlikləri (2.6.1), (2.6.5), (2.6.6) düsturlarından hesablanmış və cədvəl 2.6.3-də verilmişdir.

Təqdim olunan məqalədə AsS_3 piramidal struktur vahidlərinin rəqs modlarının tezlikləri G.Lucovsky'nin molekulyar modelinə [73, s.186] (2.6.1 düsturu) və Herzberqin təklif etdiyi (2.6.5 və 2.6.6) düsturuna əsasən hesablanmışdır. Cədvəl 2.6.3-də tezliklərin nəzəri və eksperimental qiymətlərinin uyğunluğu görünür. Cədvəl 2.6.3-də bu tədqiqatların və kimyəvi nizamlı şəbəkə (CON) modelinin nəticələri göstərir ki, Ge-S rabitələrinin enerjisi As-S rabitələrinin enerjisindən yüksək

olduğundan, piramidal AsS_3 struktur vahidinin modlarının yaratdığı səpilmə zolağının intensivliyi çox zəifdir.

Son tədqiqatlar göstərir ki, xalkogenid şüşələrdə elastik və sərt-gərgin fazalar arasında ara fazalar mövcuddur və bu faza öz-özünə təşkil olunandır.

Nəticədə xalkogenidə məxsus nizamsız şəbəkə elastik və sərt gərgin fazalar arasında aralıq fazaya gətirib çıxarır. Müəyyən edilmişdir ki, şüşə tərkiblərin elastik fazaları üçün Laqranj rabitələrinin məhdudiyyətlərinin sayı $n_c < 3$ -dür. Lakin, izostatik sərt hal adlanan optimal çarpaz şəbəkəli xalkogenid şüşələr üçün $n_c \sim 3$ olub, nizamsız şəbəkələr üçün aralıq fazanı təyin etməyə imkan verir. Hesab edirik ki, sərt gərgin oblastlarda rabitə məhdudiyyətlərinin sayı $n_c > 3$ şərtini ödəyir.

Cədvəl 2.6.3.

Optik modların kütlələri və tezlikləri

Tetraedrik və piramidal rəqs modları	m [kv]	ν, cm^{-1} https://ptable.co m/	ν, cm^{-1} [Pauling]
GeS_4	46,35	332	312
GeSe_4	59,02	278	258
AsS_3	42,12	290	280
AsSe_3	56,91	240	229
AsS_3	$m_1 = 39,44$	300	289
AsS_3	$m_{2,3,4} = 29,29$	348	335
AsSe_3	$m_1 = 54,87$	244	233
AsSe_3	$m_{2,3,4} = 45,89$	267	255
As-S	22,45	397	383
As-Se	38,44	292	279
Ge-S	22,24	479	451
Ge-Se	37,82	347	322

Digər tərəfdən, [80, s.703]-dən məlum olur ki, öz-özünə təşkil olunan və ya nizamlı struktur tədricən məhdudiyyəti qəbul edə bilər, 2.4 həddi çoxkomponentli xalkogenid şüşələr üçün sabit nöqtə deyil.

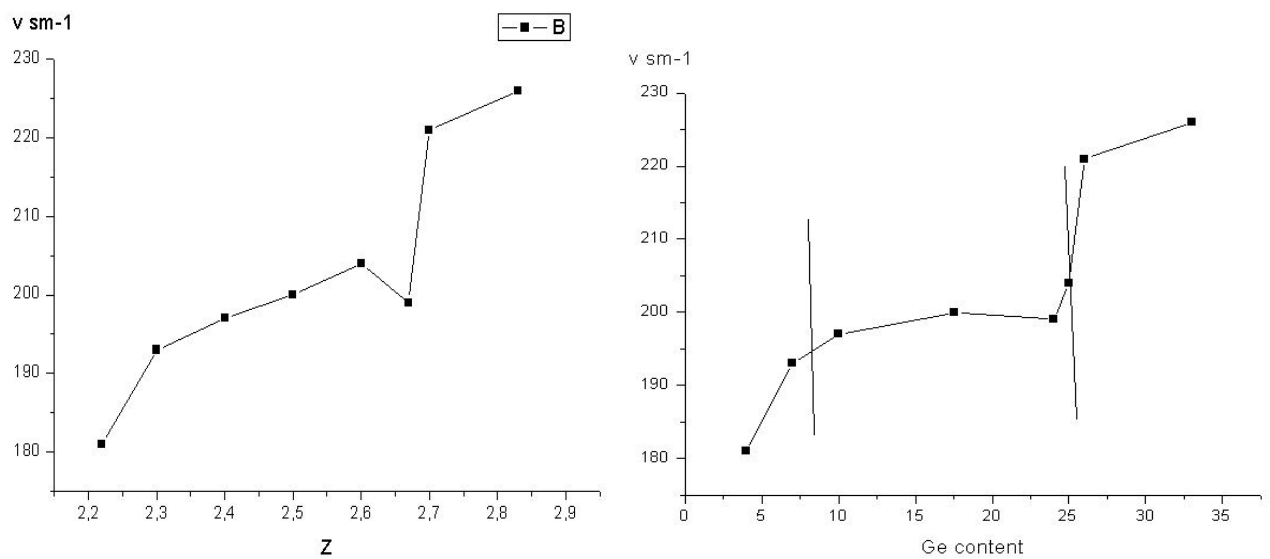
Beləliklə, müəyyən olundu ki, Ge-As-Se-S çoxkomponentli xalkogenid şüşələr üçün aralıq faza öz-özünə təşkil olunur və ya nizamlı quruluş tərkibin modifikasiyasından ciddi şəkildə asılıdır. Cədvəl 2.6.1-dən göründüyü kimi, çoxkomponentli Ge-As-Se-S xalkogenid şüşə sistemi kimyəvi nizamlı şəbəkə modelinə əsasən (CON) binar Ge_2Se_4 , As_2Se_3 , As_2S_3 əmələ gətirən müxtəlif atom faizlərində tetraedrik (GeSe_4 , GeS_4 , AsSe_3) və piramidal (AsSe_3) struktur elementlərinin qarışığından yaranır.

Nəzərə alsaq ki, $Z \sim 2.67$ və $Z=2.4$ orta koordinasiya ədədləri cədvəl 2.6.1-də qeyd olunan maddələri əmələ gətirən müxtəlif atom faizli ($\text{Ge}_{0.333}\text{Se}_{0.667}$; $\text{Ge}_{0.333}\text{S}_{0.667}$; $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$) stexiometrik tərkiblərə aiddir və qalıq Se, As, Ge atom faizlərinə malik qeyri-stexiometrik ($R \neq 1$) tərkiblər üçün orta koordinasiya ədədi $Z=2$; 3 və 4-dür, təqribən $Z \sim 2.4 \div 2.7$ diapazonunda ara fazanın olacağı praktiki baxımdan mümkün görünür və həmin fazanın sərhədlərinin müəyyən edilməsi xüsusi elmi əhəmiyyət kəsb edir.

Hesablanmış Raman vibrasiya modlarının nəticələri və diferensial skanedici kalorimetriya (DSC) və Ge-As-Se və Ge-As-Se-S çoxkomponentli xalkogenid şüşə sistemlərinin Raman səpilməsinin xüsusiyyətləri müvafiq olaraq elastik, aralıq və sərt-gərgin fazaların təbiətini izah etməyə imkan verir. Aralıq və sərt gərgin şüşə halları arasında keçidi müəyyən etmək üçün cədvəl 2.6.3-də təsvir edilən ortaq küncü tetraedr $\text{GeSe}_{4/2}$ vahidinə uyğun Raman modlarının tezlik yerdəyişməsinin tərkibin orta koordinasiya ədədindən (Z) və germaniumun (Ge) atom faizindən asılılıqları şəkil 2.6.2-də göstərilmişdir.

Yuxarıda təsvir edilən funksional asılılıqlardan (şəkil 2.6.2) göründüyü kimi, elastik fazadan aralıq fazaya keçid orta koordinasiya ədədinin 2.3 qiymətində, aralıq fazadan sərt-gərgin fazaya keçid isə $Z \sim 2.67$ qiymətində baş verir. Müəyyən edilmişdir ki, aralıq fazadan sərt-gərgin fazaya keçid tetraedral $\text{GeSe}_{4/2}$ vibrasiyalı Raman modlarının tezliyinin kəskin dəyişməsi ilə müşahidə olunur. Bununla belə,

şəkil 2.6.2-dəki nəticələr göstərir ki, elastik fazadan aralıq fazaya keçid kəskin deyil, tədricən baş verir. Şəkil 2.6.1-də göstərilən Raman səpilmə qrafiklərindən görünür ki, elastik haldan aralıq hala keçidin əsas səbəbi qalıq Se atomları ilə əlqəli olan S8 zəncirlərinə uyğun $\nu \sim 157-159 \text{ cm}^{-1}$ tezliklərinə uyğun vibrasiyaların intensivliyinin artmasıdır [87, s.5-6].



Şəkil 2.6.2. $\text{GeSe}_{4/2}$ tetrahedral Raman modlarının tezlik yerdəyişməsinin tərkibin orta koordinasiya ədədindən (Z) və germaniumun (Ge) atom faizindən asılılıqları

2.7. GeAsSeS nazik təbəqələrində optik udulmanın təbiəti

Kristal quruluşa malik yarımkəçirici maddələrdən fərqli olaraq amorf yarımkəçiricilərdə səciyyəvi optik xüsusiyyətlərin meydana gəlməsi onların yürüklük aralığında sıfırdan fərqli hal sıxlığının mövcudluğu ilə əlaqədardır. Çoxsaylı tədqiqatlar göstərir ki, amorf yarımkəçiricilərin optik xassələrinin və hal sıxlığının fərqli xüsusiyyətlərinin əmələ gəlməsi onlarda kristallara məxsus kəskin zona

sərhədlərinin olmaması və həmin sərhədlərin ətrafında lokal və ya əlavə halların mövcudluğu hesabınadır [140, s.193; 74, s.104203-1-6; 145, s.1-4; 58, s.1652-1; 21, s.085701-1]. Başqa sözlə desək, qeyd olunan məqalələrdə müəyyən olunmuşdur ki, amorf maddələrdə (o cümlədən xalkogenid şüşələrdə) yürüklük kənarına yaxın enerjilərdə və eyni zamanda yürüklük aralığı daxilində sıfırdan fərqli hal sıxlığının mövcud olmasına səbəb olan lokal hallar əsasən quruluşun nizamsızlığı hesabına əmələ gəlir. Yürüklük kənarının yaxın ətrafında hal sıxlığının qiymətinə və enerjiyə görə paylanmasına Frans–Keldış effektinin təsir payı olduğunu göstərən ciddi elmi tədqiqatların [33, s.3358-1] mövcud olmasına baxmayaraq istər yürüklük kənarına yaxın enerjilərdə, istərsə də yürüklük aralığı daxilində hal sıxlığının enerjiyə görə paylanmasını mükəmməl təsvir edən nəzəriyyə hələlik mövcud deyildir və yeni ciddi eksperimentlərin aparılmasını tələb edir. Tərkibində selen (Se) olan $\text{Ge}_{18}\text{Bi}_4\text{Se}_{78}$ və $\text{Ge}_{17}\text{Ga}_4\text{Sb}_{10}\text{S}_{69-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 15, 30, 45, 60$ və 69) xalkogenid şüşələrinin optik xassələrinin tədqiqi göstərir ki, güclü udulma oblastında ($\alpha > 10^4 \text{ sm}^{-1}$) Taus asılılığının $[(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_{op})^n]$ qüvvət üstünün (n) müxtəlif qiymətlər ($n=1/2; n=2; 3/2; 3$) alması mümkündür. Qeyd olunan nəticə düz icazəli, çəp icazəli, düz qadağan və çəp qadağan optik keçidlərin mövcudluğu ilə izah olunmuşdur [149, s.23], [88, s.120399-8]. Lakin müasir tədqiqatlar göstərir ki, Taus düsturunda nəzəri olaraq $1/(d(\ln\alpha h\nu)/dh\nu)$ –nin fotonun enerjisindən ($h\nu$) asılılığı qurularsa, həmin düzxətli asılılığın meyli $1/m$ -ə bərabər olur [6, s.10]. Nəticədə, müəyyən olunmuşdur ki, Taus asılılığının qüvvət üstü $m=1.8 \div 2.2$ intervalında dəyişir. Müəyyən edilmişdir ki, şüşələşmə temperaturundan (T_g) yüksək temperaturlarda termik işlənmə temperaturunun artırılması nəticəsində Taus asılılığının qüvvət üstünün (m) artması ilə bərabər optik qadağan zonanın eni (E_g) azalır. Bu nəticə şüşələşmə temperaturundan (T_g) yüksək temperaturlarda termik işlənmənin hesabına rabitələrin qırılması nəticəsində keçirici və valent zona sərhədləri ətrafında lokal halların konsentrasiyasının artması ilə izah edilmişdir [6, s.6]. Se-Te-Sn xalkogenid şüşələrin tərkibində germaniumun (Ge) atom faiz miqdarının artması nəticəsində optik qadağan zonanın eninin (E_g) azalması isə elektromənfiliyin qiymətinin azalması və yürüklük aralığında lokal halların sıxlığının artması ilə izah olunur [119]. Beləliklə, müxtəlif

tədqiqatlardan alınan nəticələrin ümumiləşmiş analizi göstərir ki, amorf quruluşa malik xalkogenid şüşələrdə kəskin zona sərhədləri olmadığından, genişlənmiş valent halları və genişlənmiş keçiricilik halları arasında elektronların optik həyəcanlanma ilə keçidləri xüsusi olaraq, güclü udulma ($\alpha > 10^4 \text{ sm}^{-1}$) oblastını əhatə edən enerji intervalında araşdırılmalıdır [117, s.324]. Əlavə valent hallarından genişlənmiş keçiricilik hallarına, genişlənmiş valent hallarından əlavə keçiricilik hallarına və eləcə də əlavə valent hallarından əlavə keçiricilik hallarına keçidlər isə optik udulmanın qiymətlərinin $\alpha < (10^3 \div 10^4) \text{ sm}^{-1}$ şərtini ödəyən enerji intervallarında analiz olunmalıdır [117, s.324].

Ge-As-Se, Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari yarımkeçirici maddələrin güclü udulma (yürüklük kənarından yuxarıda olan Taus udulma oblastı) oblastında udulma əmsalının (α) fotonun enerjisindən ($h\nu$) təcrübi asılılıqlarını qüvvət üstlü asılılıqlara malik funksiyalar vasitəsi ilə müqayisəsi nəticəsində Taus asılılığından kənaraçıxmaları və hal sıxlığının enerjiden real asılılıq qanunauyğunluqlarını müəyyənləşdirmək qarşıya məqsəd qoyulmuşdur.

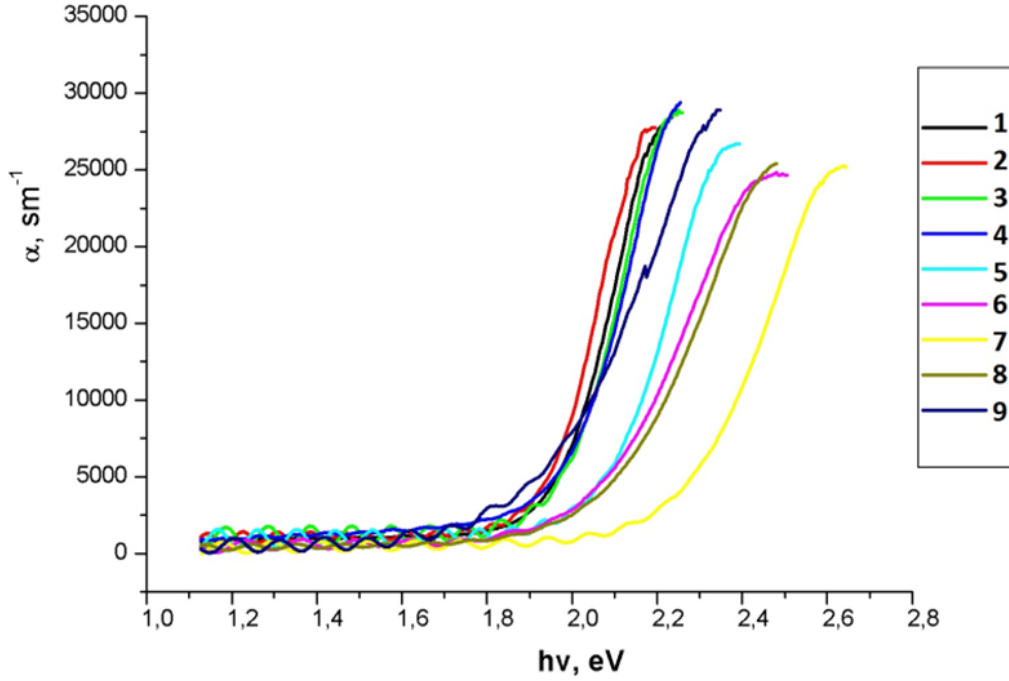
Şəkil 2.7.1-də Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari yarımkeçirici sisteminə məxsus müxtəlif tərkiblər üçün optik udulma əmsalının (α) fotonun enerjisindən ($h\nu$) asılılığı təsvir edilmişdir.

Amorf maddələrdə və o cümlədən amorf quruluşa malik xalkogenid şüşələrdə genişlənmiş keçiricilik və valent hallarının sıxlığının $g_c(E_c) = G_c(E - E_c)^s$ və $g_v(E_v) = G_v(E_v - E)^p$ – düsturları ilə ifadə olunduğunu nəzərə alsaq, şəkil 2.7.1 –də təsvir edilən optik udulma əmsalının (α) fotonun enerjisindən ($h\nu$) asılılığı ümumi şəkildə aşağıdakı kimi yazıla bilər [34, s.235; 151, s.252] .

$$\alpha \hbar \omega = C' (\hbar \omega - E)^{p+s+1} \quad (2.7.1),$$

burada C' - optik keçidlərin ehtimallılığını xarakterizə edən p_{cv} -matris elementindən asılıdır. Tədqiqatlar göstərir ki, [34, s.235] $s=p=1/2$ olduqda, yəni valent və keçirici zona kənarında hal sıxlığının energetik paylanması parabolikdirsə [$g_c(E_c) = G_c(E -$

$E_c)^{1/2}$ və $g_v(E_v) = G_v(E_v - E)^{1/2}$], udulma əmsalının fotonun enerjisindən asılılığı Taus düsturu (2.7.2) ilə ifadə edilir [123].



Şəkil 2.7.1. Optik udulma əmsalının (α) fotonun enerjisindən ($h\nu$) asılılığı: 1 - $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{82}$, 2 - $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{80}\text{S}_2$, 3 - $\text{Ge}_7\text{As}_{16}\text{Se}_{72}\text{S}_5$, 4 - $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$, 5 - $\text{Ge}_{17,5}\text{As}_{15}\text{Se}_{52,5}\text{S}_{15}$, 6 - $\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$, 7 - $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$, 8 - $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$, 9 - $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$

$$\alpha = B \frac{[\hbar\omega - E_0]^2}{\hbar\omega} \quad (2.7.2)$$

Qeyd edək ki, ölçüləri d -olan fəzada genişlənmiş halların sıxlığı üçün $N(E)dE \approx \rho^{d-1} d\rho$ [40, 125] – münasibətini nəzərə alsaq, (2.7.1) –düsturunda $p + s + 1 = d - 1$ mütənasib əvəzləmə edərək valent və keçirici zona kənarında hal sıxlığının energetik paylanması parabolik halı üçün ($s=p=1/2$) $d=3$ alınır ki, bu da 3D-ölçülü sistemlər halına uyğundur [117, s.324]. (2.7.2) düsturunda $[\omega\alpha(\omega)]^{1/2}$ hasilinin fotonun enerjisindən xətti asılılığının ekstrapolyasiyası qadağan zonanın enini verir.

Tədqiqatlar göstərir ki, istər bəsit, istərsə də mürəkkəb komponentli xalkogenid şüşələrdə (2.7.2)-düsturu ilə ifadə edilən sadə Taus münasibətindən kənaraçıxmalar müşahidə edilir. Yəni, müxtəlif xalkogenid şüşələrdə Taus asılılığındakı $[(\alpha \cdot hv)^{1/n} \sim f(hv)]$ n-qüvvət üstünün tərs qiyməti $m=1/n=0.5$ -dən fərqlənən qiymətlər əldə edə bilər. Məsələn bəsit amorf selendə (Se), eləcə də arsenin (As) və germaniumun (Ge) binar xalkogenid şüşələrində (a-Se, a-As₂S₃, a-As₂Se₃, a-GeS₂) optik udulmanın spektral asılılığının tədqiqi göstərir ki, şüşələşmə temperaturundan (T_g) aşağı temperaturda termik işlənmədən əvvəl və sonra Taus münasibətindən (2.7.2) kənaraçıxmalar müşahidə edilərək $m=1; 0.7; 0.73; 0.38$ və $m=1; 0.59; 0.58; 0.44$ qiymətlərini alır [84, s.202].

Müəyyən olunmuşdur ki, yuxarıda qeyd olunan təcrübi faktlar hal sıxlığının enerjiden asılılığının sərbəst elektron halları sıxlığından kənaraçıxması ilə bağlı olub, d-ölçülü fəza əvəzinə fraktal fəza ölçüləri (D) anlayışı daxil edildiyini [40, s.6], [76, s.106] və amorf maddələr üçün ölçüləri D-olan fraktal fəzada genişlənmiş halların sıxlığının He [49, s.42] düsturu (2.7.3) ilə təsvir olunduğunu nəzərə alsaq, optik udulma əmsalının (α) fotonun enerjisindən (hv) asılılığında $p + s + 1 = \frac{D_v + D_c - 2}{2}$ əvəzləməsini edərək (2.7.1)- düsturunu fraktal ölçülər vasitəsilə (2.7.4) – münasibəti şəklində yazmaq mümkündür [115].

$$N(E) dE \sim E^{(D-2)/2} dE \quad (2.7.3),$$

$$\alpha \cdot hv = C'(hv - E)^{\frac{D_v + D_c - 2}{2}} \quad (2.7.4).$$

$n=(D_v+D_c-2)/2$ ifadəsini nəzərə alaraq tədqiq olunan şüşəvari maddələrə məxsus fraktal ölçülər (D) hesablanmış və alınan nəticələr cədvəl 2.7.1-də təsvir edilmişdir.

Cədvəl 2.7.1.

**Optik eksperimentlərin nəticələrindən alınan təcrübi və riyazi uzlaşdırmanın
nəticələri**

Tərkiblər	Z	R	A	E _{gfit}	$n = p+s+1$	$D_V + D_C$	$m=1/n$	$D=(D_V+D_C)/2$
Ge₄As₁₄Se₈₂	2,22	2,83	497482	1,85	1,86	5,72	0,537	2,86
Ge₄As₁₄Se₈₀S₂	2,22	2,83	339057	1,86	1,59	5,18	0,628	2,59
Ge₇As₁₆Se₇₂S₅	2,3	2,03	620888	1,847	1,852	5,704	0,539	2,852
Ge₁₀As₂₀Se₆₀S₁₀	2,4	1,4	511748	1,826	1,9	5,8	0,556	2,9
Ge_{17,5}As₁₅Se_{52,5}S₁₅	2,5	1,17	474963	1,834	2,54	7,08	0,393	3,54
Ge₂₄As₁₉Se₃₇S₂₀	2,67	0,75	199965	1,786	2,35	6,7	0,425	3,35
Ge₂₅As₁₀Se₄₀S₂₅	2,6	1	286200	1,879	2,587	7,175	0,315	3,587
Ge₂₆As₁₈Se₂₆S₃₀	2,7	0,71	229019	1,845	2,1	6,2	0,476	3,1
Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅	2,83	0,55	171075	1,828	1,37	4,74	0,729	2,37

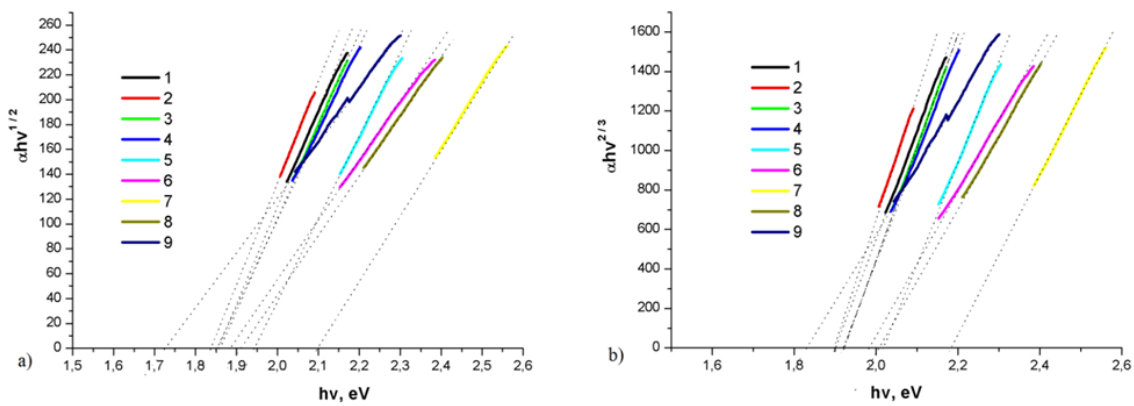
Cədvəl 2.6.1 və cədvəl 2.7.1-də təsvir edilən nəticələrin müqayisəli analizindən məlum olur ki, kimyəvi nizamlı şəbəkə modelinin (CON) tələblərini ödəyən və şüşəvari matrisin formalaşmasında mühüm rol oynayan tetraedrik quruluş elementlərinin (GeS_{4/2}, GeSe_{4/2}) ümumi nisbi payı piramidal quruluş elementlərinin (AsSe_{3/2}) nisbi payından yüksək olan tərkiblərdə (Ge_{0.175}As_{0.15}Se_{0.525}S_{0.15}, Ge_{0.24}As_{0.19}Se_{0.37}S_{0.20}, Ge_{0.25}As_{0.10}Se_{0.40}S_{0.25}, Ge_{0.26}As_{0.18}Se_{0.26}S_{0.30}) fraktal fəza ölçüləri (D=3,54; 3,35; 3,587; 3,1) daha yüksək olur [3, s.13]. Bu nəticə tədqiq olunan tərkiblərdə məhdudiyyətlərin miqdarının (N_{co}), orta rabitə enerjisinin (<E>) qiymətlərinin yüksək olması, yəni yüksək topoloji şəbəkə və kimyəvi əlaqəliliyin varlığı ilə öz təsdiqini tapır [11, s.9]. Ge_{0.33}As_{0.17}Se_{0.15}S_{0.35} xalkogenid şüşəvari tərkibində isə yuxarıda qeyd olunan nəticədən kənaraçıxma müşahidə olunur (cədvəl

2.7.1). Yuxarıda qeyd olunan fraktal fəza ölçülərini (D) Porod asılılığının qüvvət üstünün $n_p=6-D$ –düsturunda nəzərə alsaq n_p -nin $1 < n_p < 3$ intervalında dəyişdiyi aşkar olunur [48, s.118]. Bu isə n_p -nin qiymətinin $1 < n_p < 3$ intervalında dəyişdiyi halda nahamar səthli səpici mərkəzlərin fəza (həcmi) ölçülü fraktallara çevrildiyini sübut edir. Lakin, bundan fərqli olaraq fraktal ölçüləri $D=2,37; 2,852; 2,86; 2,9$ olan (cədvəl 2.7.1) nümunələrdə isə n_p -nin qiyməti $3 < n_p < 4$ intervalında dəyişir ki, bu da uyğun tərkibli nümunələrdə səpici mərkəzlərin nahamar səthə malik D-ölçülü fraktallar olduğunu sübut edir. Beləliklə, tetraedrik quruluş elementlərindən ($\text{GeS}_{4/2}$, $\text{GeSe}_{4/2}$) və qalıq Ge, As atomlarından ibarət olan $\text{Ge}_{0.33}\text{As}_{0.17}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.35}$ –tərkibində fraktal fəza ölçülərinin daha çox kiçilməsi ($D=2,37$) 3-ölçülü şüşəvari şəbəkənin tərkibində 1-ölçülü etana bənzər $[(\text{CH}_3)\text{Ge}-\text{Ge}(\text{CH}_3)]$ quruluş elementləri yaranması ilə əlaqədardır. Bu halda konsentrasiyası yüksək olan germanium atomları arasında homopolyar əlaqələr (Ge-Ge) yuxarıda təsvir olunan quruluş elementləri hesabına mümkün olur. Bunun nəticəsində cədvəl 2.6.1-də qeyd olunan $\text{Ge}_{0.33}\text{As}_{0.17}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.35}$ tərkibi üçün kimyəvi nizamlı şəbəkə modelinin (CON) tələbləri nisbətən pozularaq tetraedrik quruluş elementlərinin ($\text{GeS}_{4/2}$, $\text{GeSe}_{4/2}$) formalaşması ilə müqayisədə daha yüksək ehtimallı $\text{GeSe}_{3/2}$ quruluş elementlərinin yaranması icazəli olur. Nəticədə, yuxarıda qeyd olunan fraktal fəza ölçülərinin ($D=2,37$) yenidən kiçilməsi baş verir. Güclü udulma ($\alpha > 10^4 \text{ sm}^{-1}$) oblastına uyğun enerji intervalında (1)-asılılığının qüvvət üstünü ($n=p+s+1$), E-yürüklük aralığı zonasının enini və C' -əmsalını dəqiq təyin etmək üçün, Belehradek funksional (5) asılılığı və təcrübi asılılıq (şəkil 2.7.1) arasında müqayisəli riyazi uzlaşdırma edilmiş və alınan nəticələr cədvəl 2.7.1-də təsvir edilmişdir.

$$y = a \cdot (x - b)^c \quad (2.7.5)$$

Belehradek funksional (2.7.5) asılılığı və təcrübi asılılıq (şəkil 2.7.1) arasında müqayisəli riyazi uzlaşdırmanın nəticələri göstərir ki, $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{80}\text{S}_2$, $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ xalkogenid şüşəvari tərkiblərində $\alpha \cdot h\nu \sim A \cdot (h\nu - E_g)^{p+s+1}$ –asılılığının qüvvət üstü $n=1.59$ və $n=1.37$ qiymətlərinə malik olur. Qeyd olunan qiymətlər müəyyən xəta tərtibində $n \sim 3/2$ -ə yaxın olub, düz qadağan olunmuş optik keçidlərin mövcudluğu ilə

izah olunur. Bundan fərqli olaraq $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$, $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$ tərkiblərində isə, riyazi uzlaşdırmanın nəticələri uyğun olaraq (1) - asılılığına məxsus qüvvət üstünün $n=1,9$ və $n=2,1$ qiymətləri ilə xarakterizə olunduğunu təsdiq edir. Alınan nəticə $n \sim 2$ -qiymətinə daha uyğun olub, tədqiq olunan tərkiblərdə optik udulmanın əsasən çəp icazəli optik keçidlərin iştirakı ilə baş verdiyini sübut edir. Buradan belə nəticəyə gəlinir ki, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$, $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$ xalkogenid şüşələrində (2.7.1)-asılılığının qüvvət üstü $p + s + 1 = d - 1 = n \sim 2$ olduğundan $p=s=1/2$ və $d=3$ şərti ödənilməlidir. Yəni, alınan sistemlərdə genişlənmiş keçiricilik və valent zona halları sıxlığının enerjiden asılılığı parabolik olmaqla yanaşı sistemlər 3D-ölçülərinə malikdir. Riyazi uzlaşdırmanın nəticələrinin doğru və ya doğru olmadığını sübut etmək üçün güclü udulma ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) oblastından Taus düsturuna (2.7.2) əsasən $(\alpha \cdot hv)^{1/2} \sim f(hv)$ asılılığı və düz qadağan optik keçidlərlə bağlı olan $(\alpha \cdot hv)^{2/3} \sim f(hv)$ asılılığı (şəkil 2.7.2) qurulmaqla optik udulmanın $\alpha=0$ qiymətinə ekstrapolyasiya edilərək [129, s.124] yürüklük aralığının enləri (E_{g1e} , E_{g2e}) (və ya optik qadağan zonanın eni) təyin edilmiş və alınan nəticələr cədvəl 2.7.2-də təsvir edilmişdir və bu fərqlərin qüvvət üstündən asılılıqları qurulmuşdur (şəkil 2.7.3).



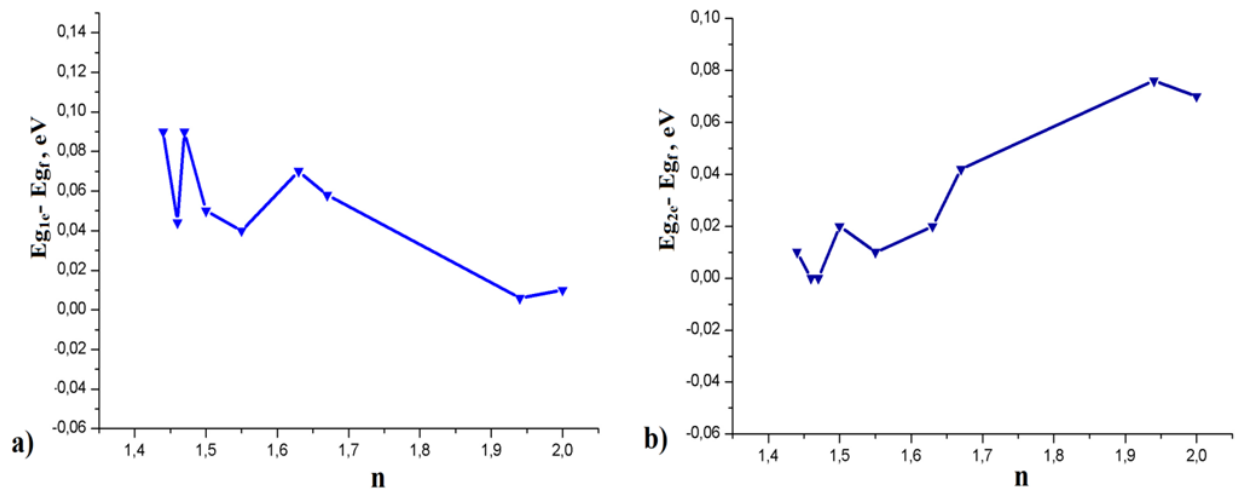
Şəkil 2.7.2. Güclü udulma oblastında a) $(\alpha hv)^{1/2}$ və b) $(\alpha hv)^{2/3}$ - qüvvət üstlü hasillərinin fotonun enerjisindən (hv) asılılıqları

Riyazi uzlaşdırmanın nəticələri ilə təcrübi nəticələr arasında doğruluğu və zəif kənarçıxmaları sübut edən nəticələr.

Tərkiblər	Z	R	A	E _{gfit}	Taus (1/2)	Tau _s (2/3)	n=p+s+1	m=1/n
Ge₄As₁₄Se₈₂	2,22	2,83	497482	1,85	1,856	1,9	1,46	0,6849
Ge₄As₁₄Se₈₀S₂	2,22	2,83	339057	1,86	1,84	1,89	1,55	0,6451
Ge₇As₁₆Se₇₂S₅	2,3	2,03	620888	1,847	1,86	1,92	2	0,5
Ge₁₀As₂₀Se₆₀S₁₀	2,4	1,4	511748	1,826	1,85	1,92	1,94	0,5154
Ge_{17,5}As₁₅Se_{52,5}S₁₅	2,5	1,17	474963	1,834	1,95	2,02	1,5	0,6667
Ge₂₄As₁₉Se₃₇S₂₀	2,67	0,75	199965	1,786	1,88	1,98	1,44	0,6944
Ge₂₅As₁₀Se₄₀S₂₅	2,6	1	286200	1,879	2,09	2,18	1,47	0,6802
Ge₂₆As₁₈Se₂₆S₃₀	2,7	0,71	229019	1,845	1,91	2	1,63	0,6134
Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅	2,83	0,55	171075	1,828	1,73	1,83	1,67	0,5988

Şəkil 2.7.3-dən göründüyü kimi riyazi uzlaşdırmadan alınan yürüklük aralığı eninin (E_g) - qiymətləri ilə təcrübədən alınan qiymətlər (E_{g1e}, E_{g2e}) arasındakı fərqlər ənənəvi yanaşmadan fərqli olaraq optik udulma keçidlərinin növü və cümlədən valent və keçirici zona kənarında hal sıxlığının energetik paylanması [$g_c(E_c) = G_c(E - E_c)^s$ and $g_v(E_v) = G_v(E_v - E)^p$] haqqında daha dəqiq məlumatlar əldə etməyə imkan verir (cədvəl 2.7.3).

Digər tərəfdən şəkil 2.7.3a-dan belə nəticəyə gəlmək olur ki, Belehradek funksional (3) asılılığı və təcrübi asılılıq (şəkil 2.7.1) arasındakı riyazi uzlaşdırmanın nəticəsində $(\alpha \cdot hv)^{1/n} \sim f(hv)$ -asılılığının qüvvət üstünün n=2 və 1.94 qiymətlərinə uyğun olaraq E_g-nin təyin olunan qiymətləri ilə $(\alpha \cdot hv)^{1/2} \sim f(hv)$ təcrübi asılılığından alınan E_{g1e}-in qiymətləri arasındakı fərqlər olduqca kiçikdir.



Şəkil 2.7.3. Riyazi uzlaşdırmadan alınan yürüklük aralığı eninin (E_{gf})-qiymətləri ilə təcrübədən alınan qiymətlər (E_{g1e} , E_{g2e}) arasındakı fərqlərin $(\alpha \cdot h\nu)^{1/n} \sim f(h\nu)$ -un qüvvət üstündən asılılığı.

Lakin bundan fərqli olaraq $(\alpha \cdot h\nu)^{1/n} \sim f(h\nu)$ -asılılığının qüvvət üstünün $n=1.46$; 1.55; 1.5; 1.44; 1.47; 1.63 və 1.67 qiymətlərinə uyğun olaraq E_{gf} -nin təyin olunan qiymətləri ilə $(\alpha \cdot h\nu)^{2/3} \sim f(h\nu)$ təcrübi asılılığından alınan E_{g2e} -in qiymətləri arasındakı fərqlər olduqca kiçikdir (şəkil 2.7.3b). Yuxarıda qeyd olunan hər iki fərqli nəticə birmənalı olaraq bizə optik keçidlərinin növü və həmçinin valent və keçirici zona kənarında hal sıxlığının paylanma mənzərəsini təsvir etməyə imkan verir (cədvəl 2.7.3).

Beləliklə müəyyən olunmuşdur ki, yuxarıda alınan təcrübi nəticələrdə hal sıxlığının enerjiden asılılığının sərbəst elektron halları sıxlığından kənaraçıxması əsasən amorf maddələrin müxtəlif fiziki xassələrində həlledici rol oynayan fraktalların mövcudluğu əlaqədardır.

Cədvəl 2.7.3.

Optik keçidlərinin növü və həmçinin valent və keçirici zona kənarında hal sıxlığının paylanma asılılıqları

	Tərkiblər	$n = p + s + 1$	p	s	$g_v(E_v)$	$g_c(E_c)$
1	Ge₄As₁₄Se₈₂	1,46	0.23	0.23	$G_v(E_v - E)^{0.23}$	$G_c(E - E_c)^{0.23}$
2	Ge₄As₁₄Se₈₀S₂	1,55	0.275	0.275	$G_v(E_v - E)^{0.275}$	$G_c(E - E_c)^{0.275}$
3	Ge₇As₁₆Se₇₂S₅	2	0.5	0.5	$G_v(E_v - E)^{0.5}$	$G_c(E - E_c)^{0.5}$
4	Ge₁₀As₂₀Se₆₀S₁₀	1,94	0.47	0.47	$G_v(E_v - E)^{0.47}$	$G_c(E - E_c)^{0.47}$
5	Ge_{17,5}As₁₅Se_{52,5}S₁₅	1,5	0.25	0.25	$G_v(E_v - E)^{0.25}$	$G_c(E - E_c)^{0.25}$
6	Ge₂₄As₁₉Se₃₇S₂₀	1,44	0.22	0.22	$G_v(E_v - E)^{0.22}$	$G_c(E - E_c)^{0.22}$
7	Ge₂₅As₁₀Se₄₀S₂₅	1,47	0.235	0.235	$G_v(E_v - E)^{0.235}$	$G_c(E - E_c)^{0.235}$
8	Ge₂₆As₁₈Se₂₆S₃₀	1,63	0.315	0.315	$G_v(E_v - E)^{0.315}$	$G_c(E - E_c)^{0.315}$
9	Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅	1,67	0.335	0.335	$G_v(E_v - E)^{0.335}$	$G_c(E - E_c)^{0.335}$

III Fəsil

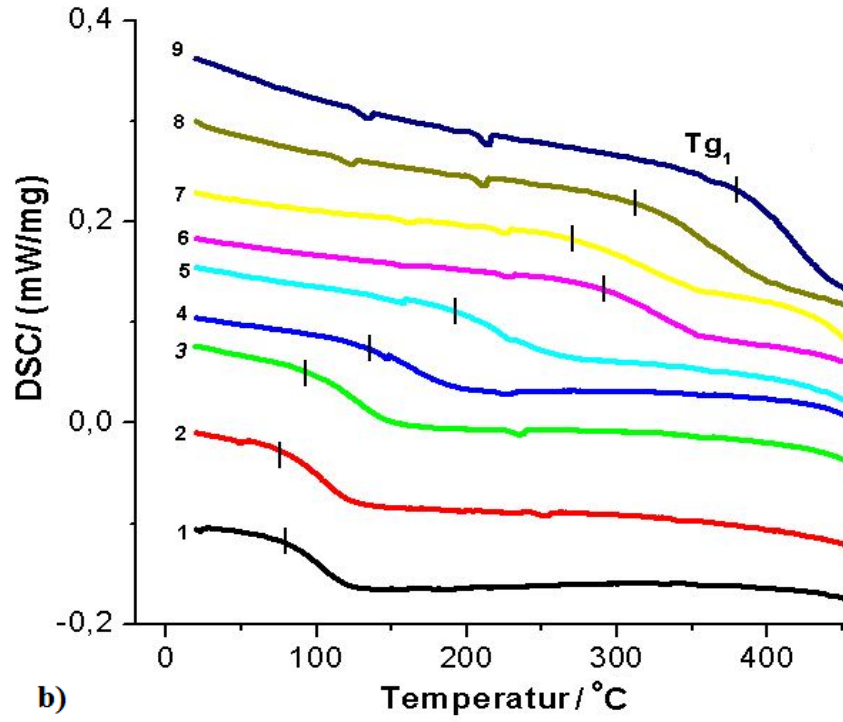
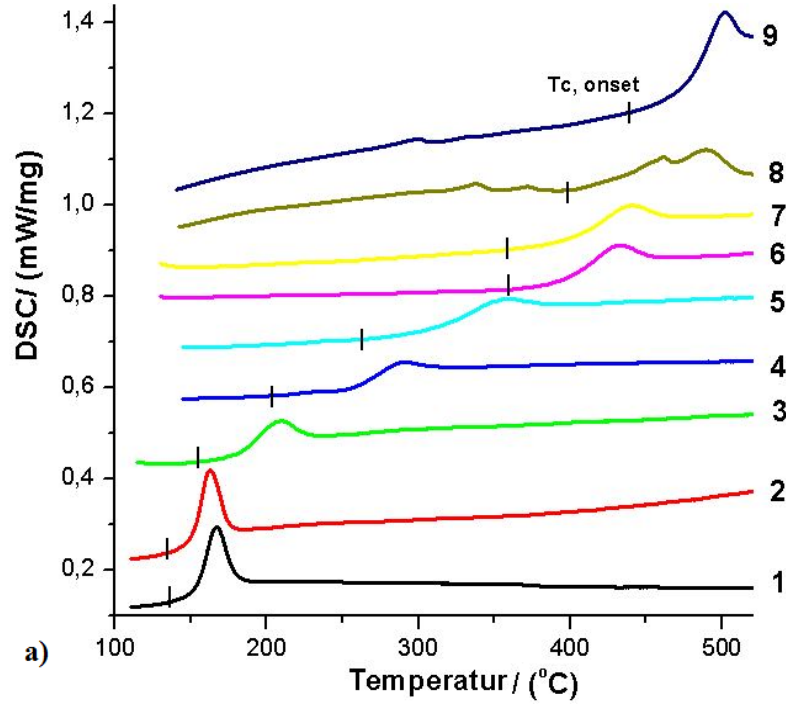
Ge-As-Se və Ge-As-Se-S XALKOGENİD ŞÜŞƏVARI SİSTEMLƏRİNİN İSTİLİK XASSƏLƏRİ

3.1. Diferensial skanlayıcı kalorimetriya üsulu ilə Ge-As-Se və Ge-As-Se-S sistemlərinin tədqiqi

Mürəkkəb komponentli xalkogenid şüşəvari sistemlərin istilik xassələrinə həsr olunan məqalələrin icmal göstərdi ki, istilik xassələri və şüşəyə keçid proseslərinin mexanizmlərinin müxtəlif modellər əsasında analiz olunmasına ciddi zərurət vardır. Dissertasiyanın müvafiq fəslinin əsas elmi yeniliyi Ge-As-Se və Ge-As-Se-S xalkogenid şüşə sistemlərində lokal quruluş və şüşələşmə prosesləri arasında əlaqəni müəyyən etmək üçün topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsinin [93, s.699] və laylı struktur yanaşmasının [123, s.149] tətbiqi imkanlarının istifadə edilməsindən ibarətdir. Hesab olunur ki, mövcud işlərdən [132, s.1; 96, s.21; 134, s.718] fərqli olaraq, yuxarıda qeyd olunan modelin [93, s.699] və laylı quruluş ideyasının [123, s.149] müxtəlif tərkib modifikasiyalı şüşə sistemlərə uğurlu tətbiqi nəticəsində alınan nəticələrin müqayisəli təhlili şüşəyə keçid proseslərinin fiziki mahiyyətini daha dəqiq öyrənməyə imkan verə bilər. Odur ki, təqdim olunan fəslin əsas məqsədi Ge-As-Se və Ge-As-Se-S xalkogenid şüşə sistemlərində lokal quruluş parametrləri (II Fəsil-ə bax) ilə şüşələşmə temperaturları (T_g) arasındakı əlaqəni topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsi [93, s.699], kimyəvi nizamlı şəbəkə modeli [134, s.141] və həmçinin laylı strukturlar ideyası [123, s.149] əsasında öyrənməkdir.

3.2. Diferensial skanedic kalorimetriya təcrübələri

Şəkil 3.2.1(a,b)-də $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{82}$, $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{80}\text{S}_2$, $\text{Ge}_7\text{As}_{16}\text{Se}_{72}\text{S}_5$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$, $\text{Ge}_{17.5}\text{As}_{15}\text{Se}_{52.5}\text{S}_{15}$, $\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$, $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$, $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$, $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ tərkiblərinin 25 K/dəq sürətlə qızma və soyuma hallarına uyğun diferensial skanlayıcı kalorimetriya (DSK) əyriləri təsvir olunmuşdur.



Şəkil 3.2.1. Diferensial skanlayıcı kalorimetriya əyriləri: 1- $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{82}$; 2- $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{80}\text{S}_2$; 3- $\text{Ge}_7\text{As}_{16}\text{Se}_{72}\text{S}_5$; 4- $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$; 5- $\text{Ge}_{17.5}\text{As}_{15}\text{Se}_{52.5}\text{S}_{15}$; 6- $\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$; 7- $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$; 8- $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$; 9- $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$.

Maddələrin şüşələşmə temperaturaları (T_g) tədqiq edilən tərkiblərin soyumasına uyğun gələn DSK əyriləri əsasında müəyyən edilmişdir. Şüşələşmə temperaturunun (T_g) təcrübi qiymətləri şəkil 3.2.1-dən, empirik qiymətlər isə [134, s.142] və [112, s.2] işlərində təklif olunan (3.2.1) və (3.2.2) düsturlarından istifadə etməklə hesablanmışdır. Alınan qiymətlər cədvəl 3.2.1-də verilmişdir.

$$T_{g1} = 311 \cdot (\langle E \rangle - 0.9) \quad (3.2.1)$$

$$T_{g2} = 326 \cdot (\langle E \rangle - 0.94) \quad (3.2.2)$$

(3.2.1) və (3.2.2) düsturlarında $\langle E \rangle$ - orta rabitə enerjisi adlanır.

Cədvəl 3.2.1.

Şüşələşmə temperaturunun təcrübi və hesablanmış qiymətləri

Şüşəvari tərkiblər	$\langle E \rangle$, eV	T_{g2}, K	T_{g1}, K	$T_{g(tac)}$, K	$\Delta T1$, K	$\Delta T2$, K
Ge ₄ As ₁₄ Se ₈₂	2,01	349	345	373	24	28
Ge ₄ As ₁₄ Se ₈₀ S ₂	2,013	350	346	376	26	30
Ge ₇ As ₁₆ Se ₇₂ S ₅	2,12	385	379	397	12	18
Ge ₁₀ As ₂₀ Se ₆₀ S ₁₀	2,29	440	432	435	5	3
Ge _{17,5} As ₁₅ Se _{52,5} S ₁₅	2,51	512	501	499	13	2
Ge ₂₄ As ₁₉ Se ₃₇ S ₂₀	2,656	559	546	600	41	54
Ge ₂₅ As ₁₀ Se ₄₀ S ₂₅	2,77	597	582	589	8	7
Ge ₂₆ As ₁₈ Se ₂₆ S ₃₀	2,72	580	566	638	58	72
Ge ₃₃ As ₁₇ Se ₁₅ S ₃₅	2,71	577	563	689	112	126

3.3. Kimyəvi nizamlı şəbəkə modelinin şüşəyə keçid proseslərinə tətbiqi

Paraqraf §3.2.-də şüşələşmə temperaturunun (T_g) hesablanması üçün istifadə olunan (3.2.1)-düsturunda orta rabitə enerjisinin ($\langle E \rangle$) qiyməti kimyəvi nizamlı şəbəkə modeli [139] tətbiq olunaraq (3.3.1)- düstruna əsasən hesablanmış və alınan nəticələr cədvəl 3.2.1-də verilmişdir.

$$\langle E \rangle = E_c + E_{rm} \quad (3.3.1),$$

burada E_c - güclü rabitələrin enerjisidir. (3.3.1) ifadəsində ikinci hədd güclü rabitələrdən sonra yerdə qalan zəif rabitələrin enerjisidir [134, s.144]. [135, s.313] işinin analizi göstərir ki, şüşələşmə temperaturunun tərkibdən nasılılığını müəyyən etmək üçün (3.3.2) düsturundan hesablanan R parametri daxil edilmişdir. Həmçinin R -parametri binar (As-S, As-Se, Ge-S, Ge-Se) və çoxkomponentli (Ge(As, Sb)Se) xalkogenid şüşələrində kimyəvi astananın mövcudluğunu müəyyən etməyə imkan verir (cədvəl 3.3.1).

$$R=2z/(4x+3y) \quad (3.3.2)$$

Burada z xalkogenlərin (Se, S), x və y isə qeyri-xalkogenlərin (Ge, As) atom faiz miqdarıdır.

Müəllif [135, s.313] müəyyən etmişdir ki, astana $R=1$ (yalnız heteropolyar rabitələrin mövcudluğu) olanda nəzərəcarpacaq dərəcədədir. $R>1$ olan sistemlərdə xalkogen artıqdır, $R<1$ olduqda xalkogen əskikdir, $R=1$ olduqda kimyəvi astana görünür [135, s.313]. [134, s.142] işləri əsasında hesablanmış selenlə zəngin ($R>1$) $Ge_4As_{14}Se_{82}$ ($x=4$; $y=14$; $z=82$ at %) üçqat tərkibi üçün E_c , E_{rm} (3.3.3) və (3.3.4) düsturlarına əsasən hesablanmış və alınan nəticələr cədvəl 3.3.1-də qiymətlər verilmişdir.

$$E_c = 4x \cdot E_{Ge-Se} + 3y \cdot E_{As-Se} \quad (3.3.3),$$

$$E_{rm} = \frac{(2z-4x-3y) \cdot E_{Se-Se}}{\langle r \rangle} \quad (3.3.4)$$

Cədvəl 3.3.1.

Zəif və güclü rabitələrin enerjisi. Orta rabitə enerjisi

Şüşəvari tərkiblər	Z	R	E_c , eV	E_{rm} , eV	$\langle E \rangle$, eV
$Ge_4As_{14}Se_{82}$	2,22	2,83	1,1	0,91	2,01
$Ge_4As_{14}Se_{80}S_2$	2,22	2,83	1,106	0,907	2,013
$Ge_7As_{16}Se_{72}S_5$	2,3	2,03	1,48	0,64	2,12
$Ge_{10}As_{20}Se_{60}S_{10}$	2,4	1,40	1,97	0,32	2,29
$Ge_{17,5}As_{15}Se_{52,5}S_{15}$	2,5	1,17	2,36	0,15	2,51
$Ge_{24}As_{19}Se_{37}S_{20}$	2,67	0,75	2,453	0,203	2,656
$Ge_{25}As_{10}Se_{40}S_{25}$	2,6	1,00	2,77	0	2,77
$Ge_{26}As_{18}Se_{26}S_{30}$	2,7	0,71	2,48	0,24	2,72
$Ge_{33}As_{17}Se_{15}S_{35}$	2,83	0,55	2,27	0,44	2,71

Kimyəvi nizamlı şəbəkə modelini [134, s.144] dördkomponentli $Ge_4As_{14}Se_{80}S_2$, $Ge_7As_{16}Se_{72}S_5$, $Ge_{10}As_{20}Se_{60}S_{10}$, $Ge_{17,5}As_{15}Se_{52,5}S_{15}$ (xalkogenlə zəngin $R>1$) və $Ge_{24}As_{19}Se_{37}S_{20}$, $Ge_{26}As_{18}Se_{26}S_{30}$, $Ge_{33}As_{17}Se_{15}S_{35}$ (xalkogen əskikliyi $R<1$) xalkogenid şüşəvari sistemlərə tətbiq etməklə E_c və E_{rm} -in qiymətləri (3.3.5), (3.3.6), (3.3.7) və (3.3.8) ifadələri ilə hesablanmışdır.

$$E_c = 4x_1 \cdot E_{Ge-S} + 4x_2 \cdot E_{Ge-Se} + 3y_1 \cdot E_{As-S} + 3y_2 \cdot E_{As-Se} \quad (R>1) \quad (3.3.5)$$

$$E_{rm} = \frac{(2z - 4x_2 - 3y_2) \cdot E_{Se-Se}}{\langle r \rangle} \quad (R>1) \quad (3.3.6)$$

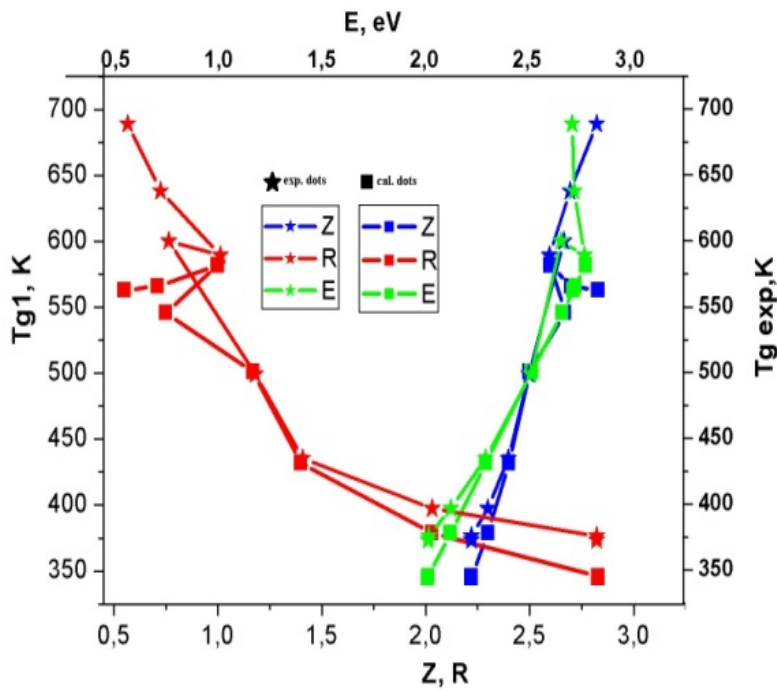
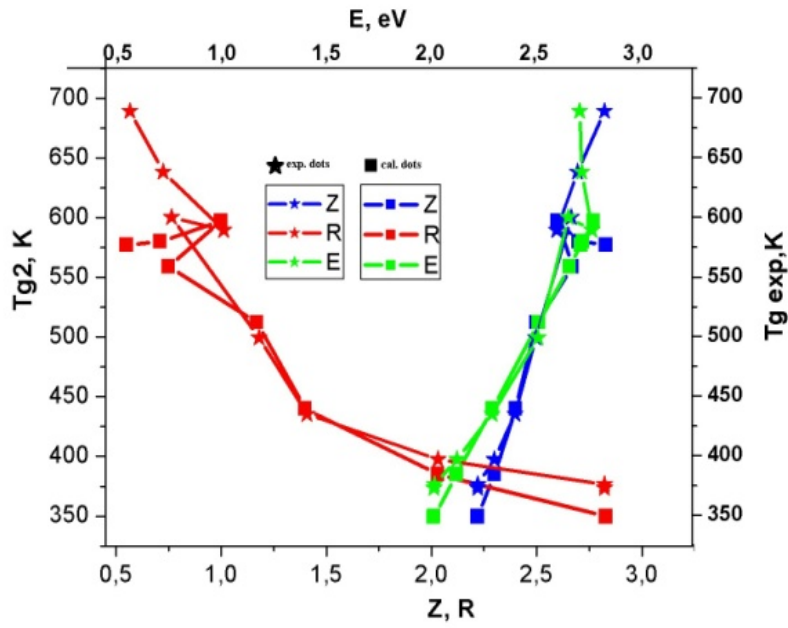
$$E_c = \frac{2(z+k) (4x_1 \cdot E_{Ge-S} + 4x_2 \cdot E_{Ge-Se} + 3y_1 \cdot E_{As-S} + 3y_2 \cdot E_{As-Se})}{4(x_1 + x_2) + 3(y_1 + y_2)} \quad (R<1) \quad (3.3.7)$$

$$E_{rm} = \frac{(4x + 3y - 2(z+k)) \cdot E_{\langle \rangle}}{\langle r \rangle} \quad (R<1) \quad (3.3.8)$$

Qeyd edək ki, (3.3.5), (3.3.6) , (3.3.7) və (3.3.8) düsturlarında x_1, x_2, y_1, y_2 əmsalları xalkogenlə zəngin tərkiblərdə matrisi əmələ gətirən Ge-Se, Ge-S, As-Se, As-S rabitələrində germanium (Ge) və arsenin (As) atom faziləri və x, y, z, k əmsalları öyrənilən $Ge_xAs_ySe_zS_k$ tərkiblərdə Ge, As, Se, S atomlarının atom faizidir.

(3.3.8) ifadəsində orta rabitə enerjisi $E_{<>} = E_{As-As}$ qəbul edilir, çünki müəyyən tərkiblər üçün yalnız qalıq homopolyar As-As rabitələri mövcuddur. Bununla bərabər, qalıq Ge və As olduqda (3.3.8) - ifadəsində orta rabitə enerjisi $E_{<>} = \frac{1}{3} (E_{Ge-Ge} + E_{As-As} + E_{Ge-As})$ şəklində hesablanır. Bu hesablamalar aparılarkən, kimyəvi şəbəkə modelinə əsasən hesab edilir ki, əvvəlcə Ge-S, sonra Ge-Se rabitələri, daha sonra heteropolyar (As-S, As-Se), homopolyar (Ge-Ge, As-As) rabitələri enerjinin azalması sırası ilə əmələ gəlir və matrisin qurulması tamamlanır (cədvəl 2.6.1.). Məsələn, kimyəvi şəbəkə modelini sintez olunmuş üç tərkibə tətbiq etsək, nəticələr aşağıdakı kimi olar, $Ge_{0.25}As_{0.10}Se_{0.40}S_{0.25} = [0.625(Ge_{0.2}S_{0.4})] \cdot [0.625(Ge_{0.2}Se_{0.4})] \cdot [0.5(As_{0.2}Se_{0.3})]$ ($R=1$ və $Z=2.6$ stexiometrik kimyəvi tərkib), $Ge_{0.33}As_{0.17}Se_{0.15}S_{0.35} = [0.0875(Ge_2S_4)] \cdot [0.0375(Ge_2Se_4)] \cdot [Ge_{0.08}] \cdot [S_{0.17}]$ ($R=0.55$ və $Z=2.83$ qeyri-stexiometrik tərkib üçün) və $Ge_{0.04}As_{0.14}Se_{0.80}S_{0.02} = [0.05(Ge_{0.2}S_{0.4})] \cdot [0.15(Ge_{0.2}Se_{0.4})] \cdot [0.7(As_{0.2}Se_{0.3})] \cdot [Se_{0.53}]$ ($R=2.83$ və $Z=2.22$ qeyri-stexiometrik tərkib üçün). Məlumdur ki şəbəkənin sərtlilik xassələri orta koordinasiya ədədindən asılı olaraq izlənilə bilər. Üçkomponentli $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ birləşmələrdə orta koordinasiya ədədi $Z = 2.2 \div 4.0$ intervalında dəyişir [132]. Elmi ədəbiyyatda ilk dəfə olaraq orta rabitə enerjisi ($\langle E \rangle$) ilə şüşələşmə temperaturu (T_g) arasında korrelyasiyanın mövcudluğu [134, s.145]-də müəyyən edilmişdir. Müəllif [134, s.145] bu korrelyasiyanın mövcudluğunu müəyyən etmək üçün kimyəvi nizamlı şəbəkə modeli tətbiq etmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $R=1$ şərtini ödəyən kimyəvi nizamlı sistemlərdə (Ge-As-Se) şüşələşmə temperaturu maksimum qiymət alır. Şüşələşmə temperaturunun $R=1$ qiymətində maksimum olması kimyəvi astana adlanır. Paraqraf §3.2-də (3.2.1) və (3.2.2) yarım-empirik düsturlarla hesablanmış şüşələşmə temperaturlarının orta rabitə enerjisindən ($\langle E \rangle$), orta koordinasiya ədədindən (Z) və R -parametrindən asılılıqları göstərir ki, şüşələşmə temperaturunun ən yüksək qiyməti (597 K və 582 K) $R=1, Z=2,6, E=2,77$ eV qiymətlərinə uyğundur.

Cədvəl 3.2.1-dən göründüyü kimi orta rabitə enerjisinin artması bütün xalkogenid şüşəvari kompozisiyalarında şüşələşmə temperaturunun artmasına səbəb olur. Bu, əldə edilən nəticələrin (3.2.1) və (3.2.2) [134, s.145], [112, s.4] düsturlarına kifayət qədər uyğun olduğunu göstərir. Cədvəl 3.2.1-dən görünür ki, Tichy və Ticha [134, s.145] tərəfindən irəli sürülən kimyəvi nizamlı şəbəkə modelinə əsasən (3.3.1) düsturundan hesablanmış orta rabitə enerjisini nəzərə almaqla (3.2.1) və (3.2.2) düsturlarından hesablanmış şüşələşmə temperaturu $R > 1$ və $R = 1$ hallarında müəyyən birləşmələrdə təcrübə ilə yaxşı uyğunlaşır. Lakin qeyd olunan nəticələrdən, görünür ki, $R < 1$ olduqda şüşələşmə temperaturunun təcrübi və hesablanmış qiymətləri arasında fərq artır. Bu asılılıqların təsviri şəkil 3.3.1-də verilmişdir. (3.3.2) - düsturundan məlumdur ki, R-parametri qeyri-xalkogen atomlarının (Ge və ya As) konsentrasiyasının artması hesabına $R < 1$ şərtini ödəyir. $\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{S}_{20}\text{Se}_{37}$, $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{S}_{30}\text{Se}_{26}$ tərkiblərində Arsen (As) atomlarının qalıq atom faizi “qalıq matrisin” orta rabitə enerjisinin E_{rm} artmasına səbəb olur. $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{S}_{35}\text{Se}_{15}$ birləşməsində isə qalıq matrisin orta rabitə enerjisinin artması Ge və As atomlarının qalıq atom faizi ilə əlaqəlidir. Şəkil 3.3.1, cədvəl 3.2.1 və cədvəl 3.3.1-dən görünür ki, qalıq As atom faizinə malik tərkiblərdə ($\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$ və $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$) və qalıq Ge və qalıq As atom faizinə malik tərkibdə ($\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$) kimyəvi nizamlı şəbəkə modelindən [20, s.718] kənara çıxma müşahidə olunur, şüşələşmə temperaturunun təcrübi qiyməti artmasına baxmayaraq orta rabitə enerjisi azalır ($\langle E \rangle$).



Şəkil 3.3.1. Cədvəl 3.2.1. və cədvəl 3.3.1-də verilmiş empirik hesablanmış (T_{g1} , T_{g2}) və təcrübi müəyyən olunmuş (T_{exp}) şüşələşmə temperaturlarının orta rabitə enerjisi ($\langle E \rangle$), orta koordinasiya ədədi (Z) və R -parametrindən asılılıqları

3.4. Topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsinin şüşəyə keçid proseslərinə tətbiqi

Yuxarıda verilən nəticələrin analizi, Rentgen difraksiya səpilməsinin nəticələri (II Fəsil-ə bax) göstərir ki, şüşələşmə temperaturunun tərkib modifikasiyasından asılı olaraq dəyişmələrini dərin təhlil etmək üçün müxtəlif model yanaşmaları tətbiq edilməlidir. Bu baxımdan topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsini tətbiq etməklə [93, s.700] rabitə və bucaq məhdudiyyətləri hesablanmış, əldə edilmiş nəticələr cədvəl 3.4.1-də təsvir edilmişdir. Cədvəl 3.4.1-dən görünür ki, qeyri-xalkogen atomlarının faizinin artması (Ge, As) ilə şüşəvari şəbəkədə rabitələrin sayı və bucaq məhdudiyyətləri artır (N_α və N_β), uyğun olaraq ümumi məhdudiyyətlərin miqdarı artır (N_{co}). Müəyyən olunmuşdur ki, tərkibdə Ge və As-nin atom faizi $X_{Ge}=17.5 \div 33$ at%; $X_{As}=15 \div 19$ at% aralığında artanda şüşəvari şəbəkədə "sıfırıncı" tezlikli rəqs modlarının miqdarı $f < 0$ olur. Cədvəl 3.4.1.-dən göründüyü kimi, orta koordinasiya ədədi (Z) 2.4-ə bərabər olduqda $f=0$ şərti təmin olunur.

Cədvəl 3.4.1.

Topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsini tətbiq etməklə hesablanmış rabitə və bucaq məhdudiyyətləri.

Tərkiblər	$N^\alpha = Z/2$	$N_\beta = 2Z - 3$	$N_{co} = Z/2 + 2Z - 3$	$f = (12 - 5Z)/6$	Z
Ge ₄ As ₁₄ Se ₈₂	1,11	1,44	2,55	0,150	2,22
Ge ₄ As ₁₄ Se ₈₀ S ₂	1,11	1,44	2,55	0,150	2,22
Ge ₇ As ₁₆ Se ₇₂ S ₅	1,15	1,6	2,75	0,083	2,3
Ge ₁₀ As ₂₀ Se ₆₀ S ₁₀	1,2	1,8	3	0,000	2,4
Ge _{17,5} As ₁₅ Se _{52,5} S ₁₅	1,25	2	3,25	-0,083	2,5
Ge ₂₄ As ₁₉ Se ₃₇ S ₂₀	1,335	2,34	3,675	-0,225	2,67
Ge ₂₅ As ₁₀ Se ₄₀ S ₂₅	1,3	2,2	3,5	-0,167	2,6
Ge ₂₆ As ₁₈ Se ₂₆ S ₃₀	1,35	2,4	3,75	-0,250	2,7
Ge ₃₃ As ₁₇ Se ₁₅ S ₃₅	1,415	2,66	4,075	-0,358	2,83

Topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsinə görə, bu şərt ən sabit şüşə (izostatik) vəziyyətini müəyyən edir. Bu nəzəriyyə göstərir ki, əgər $Z > 2.4$ və $Z < 2.4$ olarsa, atom rabitəsi sərt gərgin və çəvik (elastik) olur və belə şüşələr müvafiq olaraq konfigurasiya entropiyası və deformasiya enerjisi səbəbindən qeyri-sabit olur.

Lakin, cədvəl 3.2.1, cədvəl 3.3.1 və cədvəl 3.4.1-də əldə edilən nəticələri müqayisə etsək, aydın olur ki, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$ tərkibi formal olaraq $Z=2.4$ və $f=0$ şərtlərini ödəsə də, stabil şüşə halını əks etdirmir. Həmin cədvəllərdən görünür ki, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$ tərkibi üçün empirik və təcrübi şüşələşmə temperaturlarının qiymətləri (T_{g1} , T_{g2} , T_{exp}), həmçinin orta rabitə enerjisinin qiyməti maksimal deyil. Beləliklə, alınan nəticələr və cədvəl 3.4.1-də göstərilən müxtəlif tərkiblər üçün $f < 0$ şərtinin ödənməsi bəzi müəlliflərin nəticələri ilə ziddiyyət təşkil edir [104, s.4]. Bu onu göstərir ki, [93, s.700]-də təklif olunan (3.4.1) və (3.4.2) ifadələri məhdudiyyətlərin miqdarının (N_{Co}) və "sıfırıncı" tezlikli rəqs modlarının miqdarının (f) hesablanması üçün uyğun deyil. Sərt politop yanaşmasına [104, s.4] əsaslanaraq müxtəlif müəlliflər göstərilər ki, kompleks komponentli xalkogenid şüşələrində ($\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$) "sıfır" tezlikli rəqs modlarının payının (f) qiyməti $f > 0$ şərtini ödəməlidir.

$$N_{\text{Co}} = N^{\alpha} + N_{\beta} = Z/2 + 2Z - 3 \quad (3.4.1)$$

$$f = (12 - 5Z)/6 \quad (3.4.2)$$

burada $Z/2$ və $2Z - 3$ hədləri rabitə uzunluğundan və bucaq məhdudiyyətindən yaranır. Qeyd etmək lazımdır ki, topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsi kifayət qədər mükəmməl olsa da, xalkogenid şüşə tərkiblərdə kimyəvi rabitələrin xarakterini və lokal quruluşun orta nizamını nəzərə almır [124, s.76].

3.5. Topoloji laylı quruluş ideyasının şüşəyə keçid proseslərinə tətbiqi

Paraqraf §3.4.-dən göründüyü kimi topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsi kifayət qədər mükəmməl olsa da, mürəkkəb komponentli xalkogenid şüşəvari tərkiblərdə

kimyəvi rabitələrin xarakterini və lokal quruluşun orta nizam quruluşunu nəzərə almır [124, s.76]. Odur ki, mürəkkəb komponentli xalkogenid şüşəvari tərkiblərdə topoloji məhdudiyyətlərin miqdarını (N_{co}) hesablamaq üçün Tanaka [123, s.149] tərəfindən təklif olunan laylı quruluş ideyasına üstünlük verilir [123, s.149]. Laylı quruluş ideyasına görə topoloji məhdudiyyətlərin miqdarı aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$N_{co} = N^{\alpha} + N_{\beta} = Z/2 + Z - 1 = 3 \quad (3.5.1)$$

Müəllif göstərmişdir ki, orta koordinasiya ədədinin $Z = 2,67$ qiymətində ikiölçülü amorf strukturlar ən stabildir. Qeyd etmək istədim ki, professor Tanaka ilə yanaşı digər müəlliflər [147, s.77] fiziki xassələrin tərkibdən asılılığını iki sehrli rəqəmin, 2.4 və 2.67-nin izah edə biləcəyini müəyyən etmişlər. Beləliklə, müxtəlif tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, Urbax enerjisinin minimum olması üçün koordinasiya ədədinin $Z=2,4$ olması zəruri deyil və buna görə də topoloji məhdudiyyətlər ideyası təkmilləşməli və müxtəlif xalkogenid şüşə tərkiblərdə lokal strukturda orta nizamın rolu və kimyəvi rabitənin təbiəti [71, s.180] nəzərə alınmalıdır. (3.5.1) düsturundan istifadə etməklə topoloji məhdudiyyətlərin miqdarı (N_{co}) və “sıfırıncı” tezlikli rəqs modlarının miqdarı (f) hesablanmış və əldə edilmiş nəticələr cədvəl 3.5.1-də verilmişdir.

II Fəsil-də Rentgen difraksiya səpilməsinin (cədvəl 2.5.1) nəticələrini, cədvəl 3.2.1 və cədvəl 3.5.1- dəki nəticələrlə müqayisə etsək, şüşələşmə temperaturun qiymətinin (T_{g1} , T_{g2} , T_{exp}), orta rabitə enerjisinin ($\langle E \rangle$) və orta koordinasiya ədədinin (Z) böyük qiymətlərinə uyğun tərkiblərdə ($Ge_{24}As_{19}Se_{37}S_{20}$, $Ge_{25}As_{10}Se_{40}S_{25}$, $Ge_{26}As_{18}Se_{26}S_{30}$, $Ge_{33}As_{17}Se_{15}S_{35}$) lokal quruluşun yaxın (d) və orta nizam (L) ölçüləri yüksək qiymətə malik olur.

Qeyd olunan şərtləri ödəyən şüşə tərkiblərdə lokal quruluşun yaxın nizam ($d \sim 5,7 \div 6,34 \text{ \AA}$) və orta nizam ($L \sim 26,59 \div 33,74 \text{ \AA}$) parametrlərinin nisbətən yüksək qiymətləri şüşələşmə temperaturuna (T_g) təsir edir və onun qiymətinin artmasına səbəb olur ($T_g \sim 589 \div 689 \text{ K}$). Rentgen şüalarının diffraksiyası və differensial

Laylı quruluş ideyasını tətbiq etməklə hesablanmış məhdudiyyətlərin miqdarı.

Tərkiblər	$N^\alpha = Z/2$	$N_\beta = Z-1$	$N_{co} = Z/2 + Z-1$	$f = (3 - N_{co})/3$	Z
Ge ₄ As ₁₄ Se ₈₂	1,11	1,22	2,33	0,223	2,22
Ge ₄ As ₁₄ Se ₈₀ S ₂	1,11	1,22	2,33	0,223	2,22
Ge ₇ As ₁₆ Se ₇₂ S ₅	1,15	1,3	2,45	0,183	2,3
Ge ₁₀ As ₂₀ Se ₆₀ S ₁₀	1,2	1,4	2,6	0,133	2,4
Ge _{17,5} As ₁₅ Se _{52,5} S ₁₅	1,25	1,5	2,75	0,083	2,5
Ge ₂₄ As ₁₉ Se ₃₇ S ₂₀	1,335	1,67	3,005	-0,002	2,67
Ge ₂₅ As ₁₀ Se ₄₀ S ₂₅	1,3	1,6	2,9	0,033	2,6
Ge ₂₆ As ₁₈ Se ₂₆ S ₃₀	1,35	1,7	3,05	-0,017	2,7
Ge ₃₃ As ₁₇ Se ₁₅ S ₃₅	1,415	1,83	3,245	-0,082	2,83

kalorimetriya ayrılmasının müqayisəli təhlili nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, lokal quruluşun yaxın (d) və orta nizam (L) parametrləri ilə şüşələşmə temperaturu (T_g) arasında korrelyasiya mövcuddur. Beləliklə, cədvəl 3.3.1 və cədvəl 3.5.1-də təsvir edilən nəticələr əsasında belə nəticəyə gəlmək olar ki, Tanakanın yanaşması həm kimyəvi nizamlı modelinin nəticələrinə, həm də eksperimental nəticələrə daha uyğundur. Bu nəticələr göstərir ki, $f \sim 0$ ($f=0,083, -0,002, 0,033, -0,017$) olduqda R-parametri ~ 1 -ə yaxınlaşır ($R=1,17, 0,75, 1,00, 0,71$). Bu halda Tanakanın yanaşmasına görə orta koordinasiya ədədi (Z) $Z=2,5 \div 2,7$ diapazonunda dəyişir. Laylı struktur yanaşmasına əsasən, tədqiq olunan Ge₂₅As₁₀S₂₅Se₄₀ tərkibində şüşələşmə (T_g) və kristallaşma (T_c) temperaturları arasında ən yüksək temperatur fərqləri ($\Delta T_{g-c}=87$ K, cədvəl 3.2.1) həmin tərkibin həm kimyəvi, həm də topoloji nizama yaxın olması ilə əlaqədardır ($R=1$ və $f \sim 0$). Həqiqətən də, adı çəkilən tərkib kimyəvi nizamlı şəbəkə (CON) modelinə görə $Ge_{0.25}As_{0.10}Se_{0.40}S_{0.25}=[6.25(Ge_{0.02}S_{0.04})] \cdot [6.25(Ge_{0.02}Se_{0.04})] \cdot [5(As_{0.02}Se_{0.03})]$ şəklində kimyəvi formula ilə təsvir edildikdə,

tədqiq edilən tərkibdə homopolyar qalıq xalkogen (Se-Se, S-S) və ya xalkogen-olmayan (Ge-Ge, As-As) rabitələr mövcud olmur. Yəni tədqiq olunan tərkibə aid olan maddənin amorf matrisi əsasən piramidal ($\text{AsSe}_{3/2}$) və tetraedrik ($\text{GeS}_{4/2}$, $\text{GeSe}_{4/2}$) struktur elementlərindən təşkil olunmuşdur. Qeyd olunan piramidal və tetraedrik struktur elementləri əsasən yüksək rabitə enerjilərinə ($E_{\text{As-Se}}=1,8$ eV, $E_{\text{Ge-Se}}=2,145$ eV, $E_{\text{As-S}}=1,958$) malik heteropolyar rabitələrdən (As-Se, Ge-Se, As-S) yaranır və onlar tədqiq olunan tərkibin həm kimyəvi nizama ($R=1$), həm də qismən topoloji nizama ($f\sim 0$) uyğunluğuna gətirib çıxarır. Qeyd olunan tərkibdə yüksək topoloji və kimyəvi nizamlılıq cədvəl 3.3.1-də hesablanmış orta rabitə enerjisinin ($\langle E \rangle = 2,77$ eV) yüksək qiyməti ilə təsdiqlənir. Beləliklə, DSC təcrübələrinin nəticələrindən belə nəticəyə gəlmək olar ki, $\text{Ge}_{0.25}\text{As}_{0.10}\text{Se}_{0.40}\text{S}_{0.25}$ xalkogenid şüşə tərkibi kristallaşmaya daha davamlıdır və onların fiber-optik ötürücülərdə tətbiqi uğurlu ola bilər. Tədqiqatın nəticələri göstərir ki, $R>1$ və $R<1$ şərtlərini ödəyən əksər tərkiblərdə şüşələşmə (T_g) və kristallaşma (T_c) temperaturları arasındakı fərq nisbətən kiçikdir. Bu fərq $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{80}\text{S}_2$ ($\Delta T_{g-c}=53$ K) və $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ ($\Delta T_{g-cr}=60$ K, cədvəl 3.2.1) tərkiblərində ən kiçik qiymət alır. Həqiqətən bu tərkibləri kimyəvi nizamlı şəbəkə modelinə əsasən $\text{Ge}_{0.04}\text{As}_{0.14}\text{Se}_{0.80}\text{S}_{0.02}=[0.5(\text{Ge}_{0.02}\text{S}_{0.04})]\cdot[1.5(\text{Ge}_{0.02}\text{Se}_{0.04})]\cdot[7(\text{As}_{0.02}\text{Se}_{0.03})]\cdot[53\text{Se}]$ və $\text{Ge}_{0.33}\text{As}_{0.17}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.35}=[8.75(\text{Ge}_{0.02}\text{S}_{0.04})]\cdot[3.75(\text{Ge}_{0.02}\text{Se}_{0.04})]\cdot[8\text{Ge}]\cdot[17\text{As}]$ kimyəvi formullarla təsvir etsək, qalıq xalkogen (Se-Se) və qalıq qeyri-xalkogen (Ge-Ge, As-As) kimyəvi rabitələrinin olduğu aydın görünür. Belə nəticəyə gəlirik ki, tədqiq olunan tərkiblərdə qalıq xalkogen atomlarının homopolyar bağları, həmçinin aşağı rabitə enerjisi olan qalıq qeyri-xalkogen atomlarının homopolyar bağları ($E_{\text{Ge-Ge}}=1,627$ eV, $E_{\text{As-As}}=1,388$ eV) Mottun 8-N [85, s.446] qaydasını və həmçinin amorf matrisin bütün valentlik tələblərini pozaraq kimyəvi və topoloji qanunauyğunluğun pozulmasına səbəb olur ki, bu da defektlərin konsentrasiyasının artmasına və nəticədə kristallaşmaya qarşı müqavimətin azalmasına səbəb olur.

Müəyyən edilmişdir ki, Ge-As-Se, Ge-As-Se-S xalkogenid şüşələri üçün şüşələşmə temperaturlarının (T_g) hesablanmış və eksperimental qiymətləri arasında qismən yaxşı uyğunluq mövcuddur. Nəticələr göstərir ki, $f\sim 0$ ($f=0,083, -0,002, 0,033$,

-0,017) olduqda, R parametri ~ 1 -ə ($R=1,17, 0,75, 1,00, 0,71$) yaxınlaşır və Tanakanın yanaşmasına görə orta koordinasiya ədədi (Z) $Z=2.5 \div 2.7$ aralığında dəyişir. Perspektivli fiber optika tətbiqlərində tədqiq olunan kompozisiyaların kristallaşmaya qarşı dayanıqlığını müəyyən etmək üçün şüşələşmə (T_g) və kristallaşma keçidi (T_c) temperaturları arasındakı fərq müəyyən edilmişdir. Topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsi və kimyəvi nizamlanmış şəbəkə modelləri tətbiq edilərək, həmçinin laylı quruluş modeli tətbiq edilərək, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$ ($Z=2.4$), $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$ ($Z=2.6$) tərkiblərinin daha dayanıqlı şüşələr olduğu müəyyən edilmişdir. Bu nəticə tədqiq edilən tərkiblərdə şüşələşmə (T_g) və kristallaşma (T_c) temperaturları arasında daha böyük fərqlə ($\Delta T_{g-c} \sim 64$ K və 87 K) və eləcə də yüksək topoloji və kimyəvi nizamlılıqla əlaqədardır.

Laylı quruluş yanaşmasına uyğun olaraq, tədqiq olunan $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$ tərkibində ən yüksək temperatur fərqi (ΔT_{g-c}) həmin tərkibin həm kimyəvi, həm də topoloji nizama ($R=1$ və $f \sim 0$) daha yaxın olması ilə əlaqədardır. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, Tanakanın laylı quruluş yanaşması həm kimyəvi nizamlı şəbəkə modelinin nəticələrinə, həm də eksperimental nəticələrə daha uyğundur. Alınan nəticələr yuxarıda qeyd olunan modellər əsasında təhlil edilərək müəyyən olunmuşdur ki, kimyəvi nizamlanmış şəbəkə modelini ödəyən, topoloji və kimyəvi nizamlılığa tamamilə uyğun ($\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$ ($f=0$ və $R=0.75$); $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$ ($f=0.033$ və $R=1$) və qismən kənara çıxma ($\text{Ge}_{17.5}\text{As}_{15}\text{Se}_{52.5}\text{S}_{15}$ ($R=1,17$ və $f=0.083$); $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$ ($f=-0.017$ və $R=0.71$) olan tərkiblərdə lokal quruluşun yaxın (d), orta (L) nizamlılığını xarakterizə edən parametrlər, eləcə də şüşə və kristallaşma temperaturları, onların fərqləri nisbətən böyük olub, $d=5.6 \div 6.15$ Å, $L=25.37 \div 31.38$ Å (II Fəsilə bax), $t_{g1}=193 \div 311$ °C, $t_c=263 \div 396$ °C, $\Delta t_{c-g}=70 \div 85$ °C intervallarını əhatə edir. Tədqiq olunan tərkiblərdə təyin olunan parametrlərin qiymətinin yüksək olması onların lokal quruluşun əmələ gətirən tetraedrik ($\text{GeSe}_{4/2}$) və piramidal ($\text{AsSe}_{3/2}$) quruluş elementlərinin konsentrasiyasının yüksək olması ilə əlaqədardır.

3.6. Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari sisteminin müxtəlif tərkiblərində şüşə formalaşma qabiliyyətinin və termik stabilliyin tədqiqi

Mövcud elmi ədəbiyyatın təhlilindən belə qənaətə gəlinir ki, Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari sistemində xalkogen (Se, S) və xalkogen olmayan (Ge, As) tərkib komponentlərinin atom faiz nisbətini məqsədyönlü şəkildə dəyişərək, şüşə formalaşma meyilliyinin göstəricisi (şüşə formalaşma qabiliyyəti və ya Hruby ədədi (H_r)) və termik stabillik parametrləri (H' , S) yüksək olan materiallar almaq mümkündür. Bunları nəzərə alaraq adı çəkilən parametrlərin tədqiq olunan maddələrdə yüksək olması səbəblərinin onların istilik xassələrinin təbiəti və eləcə də fiziki mexanizmləri ilə əlaqələndirilərək araşdırılması elmi və tətbiqi baxımdan aktualdır. Dissertasiyanın müvafiq paraqrafında aparılan tədqiqatların məqsədi Ge-As-Se-S şüşəvari sistemlərində xalkogen (Se, S) və qeyri-xalkogen (Ge, As) tərkib elementlərinin atom faiz miqdarından asılı olaraq müxtəlif topoloji şüşə hallarına (elastik, izostatik, sərt gərgin) uyğun maddələrin lokal quruluşunun, şüşə formalaşma qabiliyyətinin, termik stabilliyin, şüşə və kristallaşma oblastlarının laylı quruluş ideyası [123, s.149] və kimyəvi nizamlanmış şəbəkə modelləri [134, s.142] əsasında araşdırılmasıdır. Paraqraf 3.2-də təsvir olunan diferensial skanlayıcı kalorimetriya ayrılərindən (şəkil 3.2.1 (a, b)) şüşəyə və kristallaşma temperaturlarının başlanğıc və son sərhədləri, onların fərqləri, kristallaşma oblastına uyğun olan pikin sahəsini təyin edilmişdir. Tədqiq olunan maddələrin şüşə formalaşma qabiliyyəti (və ya Hruby ədədi (H_r)), termik stabillik parametrləri (H' , S) və ərimə temperaturu (T_m) isə aşağıdakı düsturlara əsasən hesablayaraq [120, s.5939, 151, s.1190] cədvəl 3.6.1 və cədvəl 3.6.2-də təsvir edilmişdir.

$$H_r = \frac{T_c - T_g}{T_m - T_c} \quad (3.6.1) \quad H' = \frac{T_c - T_g}{T_g} \quad (3.6.2)$$

$$S = \frac{(T_p - T_c)(T_c - T_g)}{T_g} \quad (3.6.3) \quad T_m = \frac{3T_g}{2} \quad (3.6.4)$$

Cədvəl 3.6.1.

Tədqiq olunan maddələr üçün şüşələşmə, kristallaşma, ərimə temperturları

Tərkiblər	$T_{gb},$ K	$T_{gs},$ K	$T_{gs} -$ T_{gb}, K	$T_{cb},$ K	$T_{cs},$ K	$T_{cs} - T_{cb},$ K	$T_m,$ K	$\Delta T_{g-c}, K$
$Ge_4As_{14}Se_{82}$	352	398	46	407	468	61	528	55
$Ge_4As_{14}Se_{80}S_2$	349	402	53	402	455	53	524	53
$Ge_7As_{16}Se_{72}S_5$	366	425	59	424	510	86	549	58
$Ge_{10}As_{20}Se_{60}S_{10}$	408	470	62	472	609	137	612	64
$Ge_{17,5}As_{15}Se_{52,5}S_{15}$	466	535	69	536	666	130	699	70
$Ge_{24}As_{19}Se_{37}S_{20}$	562	628	66	633	733	100	843	71
$Ge_{25}As_{10}Se_{40}S_{25}$	545	629	84	632	743	111	818	87
$Ge_{26}As_{18}Se_{26}S_{30}$	584	688	104	669	797	128	876	85
$Ge_{33}As_{17}Se_{15}S_{35}$	656	725	69	716	790	74	984	60

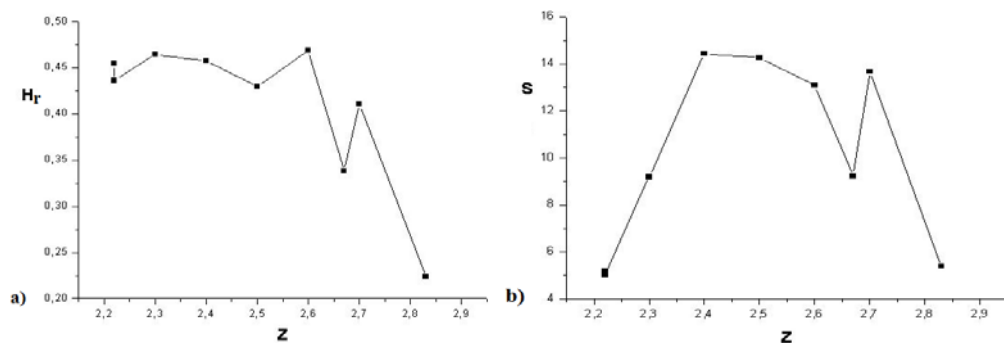
Cədvəl 3.6.2.

Tədqiq olunan maddələr üçün şüşələşmə qabiliyyəti və termik sabillik parametrləri.

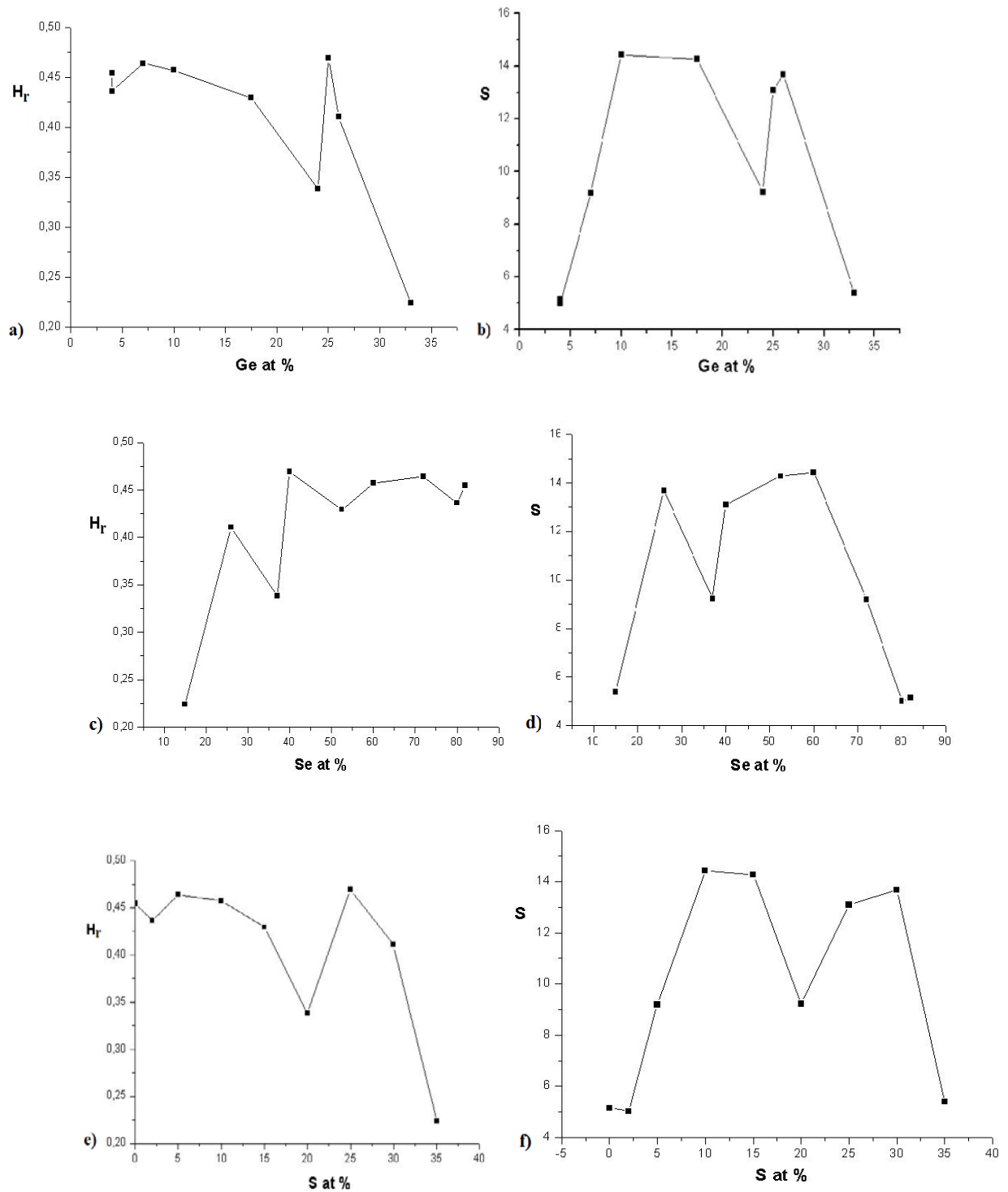
Tərkiblər	S, K	Hr	H ^I
$Ge_4As_{14}Se_{82}$	5,15	0,454	0,156
$Ge_4As_{14}Se_{80}S_2$	5,01	0,436	0,151
$Ge_7As_{16}Se_{72}S_5$	9,19	0,464	0,158
$Ge_{10}As_{20}Se_{60}S_{10}$	14,43	0,457	0,156
$Ge_{17,5}As_{15}Se_{52,5}S_{15}$	14,27	0,429	0,150
$Ge_{24}As_{19}Se_{37}S_{20}$	9,22	0,338	0,126
$Ge_{25}As_{10}Se_{40}S_{25}$	13,08	0,469	0,159
$Ge_{26}As_{18}Se_{26}S_{30}$	13,68	0,410	0,145
$Ge_{33}As_{17}Se_{15}S_{35}$	5,39	0,223	0,091

(3.6.1) - düsturuna əsasən hesablanan nəticələr (cədvəl 3.6.1-ə bax) göstərir ki, maddələrin şüşə formalaşma qabiliyyətinin (H_r) qiymətləri $H_r=0.223\div 0.469$ intervalında dəyişir. Qeyd edək ki, H_r by ədədi (H_r) maddələrin şüşə əmələgətirmə meyilliyinin ədədi ölçüsü hesab olunub, $(T_m - T_c)$ -fərqi ilə tərs $(T_c - T_g)$ – fərqi ilə düz mütənasibdir. Tədqiqatlar göstərir ki, H_r by ədədi $H_r \geq 0.4$ –şərtini ödəyərsə bu halda maddələrin şüşə formalaşma qabiliyyətinin və ya göstəricisinin daha yaxşı tələblərə cavab verdiyini göstərir [38, s.540]. Cədvəl 3.6.1 və cədvəl 3.6.2-də təsvir olunan nəticələr göstərir ki, sintez olunan tərkiblərin əksəriyyəti maddələrin şüşə formalaşmasının [38, s.540]-də təsvir olunan tələblərini təmin edir. Alınan nəticələr sübut edir ki, kimyəvi nizamlılıq halına ($R=1$) uyğun, topoloji nizamlılığa ($f\sim 0$, $N\sim 3$) isə yaxın olan $Ge_{25}As_{10}S_{25}Se_{40}$ tərkibi kristallaşmaya ($\Delta T_{g-c} \sim 87\text{ K}$) daha davamlı olmaqla yanaşı, şüşə formalaşma qabiliyyətinin və termik stabilliyin nisbətən yüksək qiymətləri ($H_r = 0,469$, $H' = 0,159$) ilə xarakterizə edilir (cədvəl 3.5.1 və cədvəl 3.6.2)

Cədvəl 3.6.1 və cədvəl 3.6.2-də alınan nəticələrə əsasən müxtəlif tərkibli maddələrin şüşə formalaşma qabiliyyətinin (və ya H_r by ədədi (H_r)), termik stabillik parametrlərinin (H' , S) orta koordinasiya ədədindən, xalkogen (Se, S) və qeyri-xalkogen (Ge) tərkib elementlərinin atom faiz miqdarından asılılıqları şəkil 3.6.1(a, b) və şəkil 3.6.2(a, b, c, d, e, f) -də təsvir olunmuşdur. Şəkil 3.6.2(a, b, c, d, e, f) və



Şəkil 3.6.1. Ge-As-Se-S sisteminin müxtəlif tərkiblərində a) şüşə formalaşma qabiliyyətinin (H_r) və b) termik stabillik parametrlərinin (S) orta koordinasiya ədədindən asılılıqları.



Şəkil 3.6.2. Ge-As-Se-S sisteminin müxtəlif tərkiblərində şüşə formalaşma qabiliyyətinin (H_r) və termik sabillik parametrinin (S), xalkogen (Se, S) və qeyri-xalkogen (Ge) tərkib elementlərinin atom faiz miqdarından asılılığı (a, b, c, d, e, f).

cədvəl 3.6.1-dən göründüyü kimi Ge və S-ün atom faiz miqdarı yüksək, Se-nin isə miqdarı nisbətən aşağı olan $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ tərkibində şüşə formalaşma qabiliyyətinin (H_r), termik sabillik parametrlərinin (H' , S), şüşə və kristallaşma temperaturları fərqlinin (ΔT_{c-g}) ədədi qiymətləri nəzərə çarpan səviyyədə azalır. Bu təcrübi nəticə Ge-un konsentrasiyası yüksək olan ($x_{\text{Ge}} > 30$ at.%) xalkogenid şüşələrin lokal quruluşunda müşahidə olunan ciddi transformasiyalarla izah olunur [153, s.122020].

Hesab olunur ki, $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ –tərkibində Ge-un konsentrasiyası yüksək Se-nin isə aşağı olduğundan, Ge-un koordinasiyasına ($Z_{\text{Ge}} = 4$) uyğun şəkildə Se-lə yaratmalı olduğu rabitə tələbləri tam ödənilmir. Bunun nəticəsində yalnız heteropolyar rabitələrin (Ge-Se) hesabına şüşəvari şəbəkənin formalaşmasında ciddi rol oynayan tetraedrik quruluş elementlərinin ($\text{GeSe}_{4/2}$) konsentrasiyası kəskin azalır ki, bu da şüşəvari şəbəkənin topoloji ölçülərinin kiçilməsinə səbəb olur.

Daha doğrusu, 3-ölçülü şüşəvari şəbəkənin 1-ölçülü etana bənzər $[(\text{CH}_3)\text{Ge}-\text{Ge}(\text{CH}_3)]$ quruluş elementlərindən ibarət şəbəkəyə keçidi baş verir [153, s.122020]. Bu halda konsentrasiyası yüksək olan germanium atomları arasında homopolyar əlaqələr (Ge-Ge) yuxarıda təsvir olunan quruluş elementləri hesabına mümkün olur. Digər tərəfdən $x_{\text{Ge;S}} < 10$ at.% və $x_{\text{Se}} > 60$ at.% şərtinə uyğun gələn tərkiblərdə isə şüşə formalaşma qabiliyyəti yüksək olsada ($H_r = 0.454 \div 0.464$), termik sabillik parametri nisbətən kiçikdir ($S = 5.15 \div 9.19$).

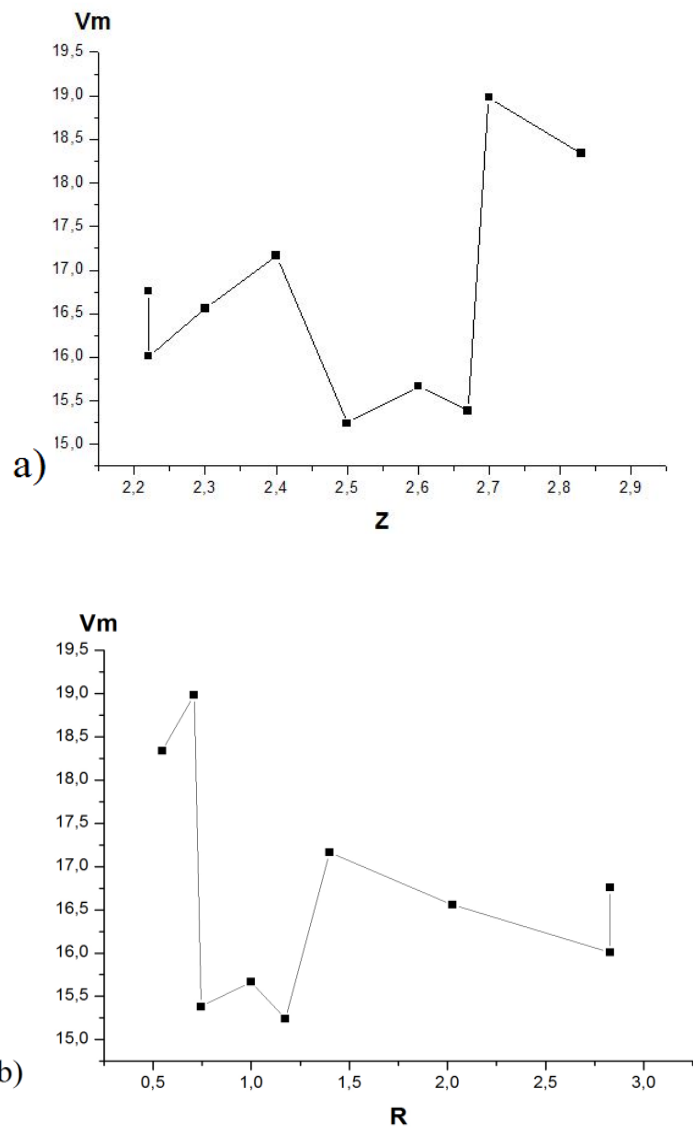
Cədvəl 3.5.1-də təsvir edilən topoloji nizamlılığa daha yaxın ($f \sim 0$; $N_{\text{co}} \sim 3$ və $Z = 2,67 \div 2,7$) tərkiblərdə ($\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$, $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$) yuxarıda qeyd olunan mütənasib asılılıq pozulur. Qeyd olunan bu nəticə amorf maddənin iki ölçülü laylı quruluş ideyasının [123, s.149] tələblərini tamamilə ödəyir. Laylı quruluş ideyasına görə orta koordinasiya ədədi $Z \sim 2,67$ şərtini ödəyərsə, iki ölçülü amorf quruluş daha stabil olur. Qeyd olunan tədqiqat işlərinin təhlili göstərir ki, $Z \sim 2,67$ şərtini ödəyən tərkibdə (3.6.5) –düsturu ilə hesablanan molyar həcm maksimum qiymətə malik olmalıdır.

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (3.6.5)$$

burada M-maddənin molyar kütləsi, ρ -isə şüşəvari tərkiblərin təcrübi sıxlığıdır. Hesab olunur ki, molyar həcmə kobud şəkildə maksimum qiymətə malik olması, yəni genişlənmiş iki ölçülü quruluşun əmələ gəlməsi Van der Waals rabitə ilə xarakterizə edilən laylar arasındakı bölünmələrlə izah olunur. Tədqiq olunan tərkiblərdə alınan bu nəticə molyar həcmə orta koordinasiya ədədindən (Z) və R -parametrindən asılılığında birmənalı şəkildə sübut edilmişdir (şəkil 3.6.3(a,b)).

Şəkil 3.6.3 -də təsvir olunan asılılıqdan göründüyü ki, topoloji nizamlılığa daha yaxın ($f \sim 0$; $N_{co} \sim 3$ və $Z = 2,67 \div 2,7$) tərkiblərdə ($Ge_{24}As_{19}Se_{37}S_{20}$, $Ge_{26}As_{18}Se_{26}S_{30}$) molyar həcm (V_m) sıçrayışla artaraq özünün maksimum qiymətini əldə edir. Şəkil 3.6.3(a,b)-də alınan nəticələr sübut edir ki, $Z \sim 2,7$ olduqda molyar həcmə maksimum olması və daha stabil konfigurasiyanın əmələ gəlməsi topoloji nizamlılıq şərtinə yaxın olan ($f \sim 0$; $N_{co} \sim 3$) nümunələrdə ödənilərək (cədvəl 3.6.1-ə bax) şüşə və kristallaşma temperaturları fərqi ($\Delta T_{c-g} = 70 \div 85$ K) əsasən böyük olması ilə təsdiqini tapır.

Ge-As-Se(S) xalkogenid şüşəvari maddələrin lokal quruluşuna və şüşə halına keçid proseslərinin tədqiqinə Rentgen şüalarının difraksiyası, diferensial skanlayıcı kalorimetriya metodları, laylı quruluş, topoloji məhdudiyyətlər və kimyəvi nizamlanmış şəbəkə modelləri tətbiq olunaraq göstərilmişdir ki, $Ge_{25}As_{10}Se_{40}S_{25}$ tərkibi topoloji ($f \sim 0$), kimyəvi nizamlılıq ($R=1$) halına yaxın və kristallaşmaya ($\Delta T_{g-c} \sim 87$ K) davamlı olub, passiv fiber optik materiallarda perspektiv tətbiq imkanlarına malikdir.



Şəkil 3.6.3. Molyar həcmnin a) orta koordinasiya ədədindən (Z) və b) R – parametridən asılılıqları.

3.7. Kristallaşmanın sürət əmsalı (ICR-index of crystallization rapidity)

Diferensial skanlayıcı kalorimetriya (DSK) metodu ilə müxtəlif atom faiz miqdarında tərkib komponentlərinə malik Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari sisteminin kristallaşma prosesi tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, tərkibin modifikasiya olunması kristallaşma prosesinə ciddi təsir edir. Kimyəvi nizamlanmış şəbəkə (CON) modelinə görə tədqiq olunan maddələrin ($\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ tərkibi istisna olmaqla) amorf matrisasını əmələ gətirən tetraedrik ($\text{GeS}_{4/2}$, $\text{GeSe}_{4/2}$) və piramidal ($\text{AsSe}_{3/2}$)

quruluş elementlərinin birgə nisbi konsentrasiyasının artması kristallaşmanın həcmi payının temperaturdan asılılığına məxsus qüvvət üstünün (n) və kristallaşmanın sürət əmsalının (ICR) azalmasına səbəb olur. Bu nəticə amorf matrisanın rabitə əlaqəliliyinin və o cümlədən orta rabitə enerjisinin ($\langle E \rangle$) artması ilə izah olunur.

Mövcud elmi araşdırmaların təhlili göstərir ki, dəyişən faza-keçid xassəsinə malik olan xalkogenid şüşəvari maddələrdə kristallaşmanın sürət əmsalının (ICR-index of crystallization rapidity) təyin olunması mühüm əhəmiyyət kəsb edir [103, s.12]. Qeyd edək ki, yaddaş effekti müşahidə olunan dəyişən faza-keçidli xalkogenid şüşəvari maddələrdə kristallaşmanın sürət əmsalının yüksək olan maddənin alınması və fiziki xassələrinin araşdırılmasına daha çox diqqət yetirilir [83, s.122334-1]. Bunun əksi olaraq fiber optik ötürücülərdə isə uğurlu tətbiq üçün kristallaşmanın sürət əmsalının minimal olması məqsədə uyğun hesab olunur. Məlumdur ki, xalkogenid şüşələrdə amorf materiallara məxsus olan quruluş və termik qeyri-stabilliyin mövcudluğu onların fiber optikada daha uğurlu tətbiqinə müəyyən məhdudiyyətlər qoyur. Tərkibdən asılı olaraq tələb olunan şüşələşmə temperaturuna (T_g) və termik genişlənmə əmsalına malik materialların alınması, aşağı və yuxarı temperaturlarda şüşəvari maddələrin istilik xassələrinin araşdırılması fiber optikada xüsusi əhəmiyyət kəsb edir [119, s.256]. Odur ki, geniş funksional imkanlara malik olan binar və daha mürəkkəb komponentli xalkogenid şüşəvari materialların alınması tətbiqi məqsədlər üçün əlverişli zəmin yarada bilər. Bu baxımdan araşdırmalar göstərir ki, izotermik şəraitdə diferensial skanlayıcı kalorimetriya metodu ilə müxtəlif tərkibli xalkogenid şüşələrdə kristallaşmanın kinetikasının araşdırılması onların sənayedə mümkün tətbiqlərini müəyyənləşdirmək üçün optimal yanaşma hesab olunur [5, s.35-36].

Burada məqsəd diferensial skanlayıcı kalorimetriya metoduna əsasən mürəkkəb komponentli Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari maddələrdə tərkib komponentlərinin nisbi atom faiz miqdarından asılı olaraq kristallaşmanın sürət əmsalının təyin olunması və həmin maddələrin dəyişən faza-keçidi xüsusiyyətlərinə malik olan yaddaş elementlərində, fiber optik ötürücülərdə tətbiq imkanlarını və tərkibin kristallaşmaya təsir mexanizmlərini araşdırmaqdır.

Tədqiq olunan maddələrdə diferensial skanlayıcı kalorimetriya (DSK) təcrübələri NETZSCH DSC 204F1 Phoenix qurğusunda $t=20\div550^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında aparılmışdır. Təcrübələr kütləsi $m=16$ mq olan maddələrdə 25 K/dəq qızdırma sürətində yerinə yetirilmişdir.

Şəkil 3.2.1-də Ge-As-Se-S sisteminin müxtəlif tərkibləri üçün diferensial skanlayıcı kalorimetriya əyriləri təsvir olunmuşdur. Şəkil 3.2.1-də təsvir olunan xalkogenid şüşəvari maddələrin diferensial skanlayıcı kalorimetriya əyriələrindən loqarifmik miqyasda ifadə edilən kristallaşmanın sürət əmsalının (ICR) qiyməti kristallaşma piki hündürlüyünün (MH) onun tam yarımənə (FWHM) nisbəti şəklində aşağıdakı düsturla hesablanır [103, s.12].

$$\text{ICR} = \ln(\text{MH}/\text{FWHM}) \quad (3.7.1)$$

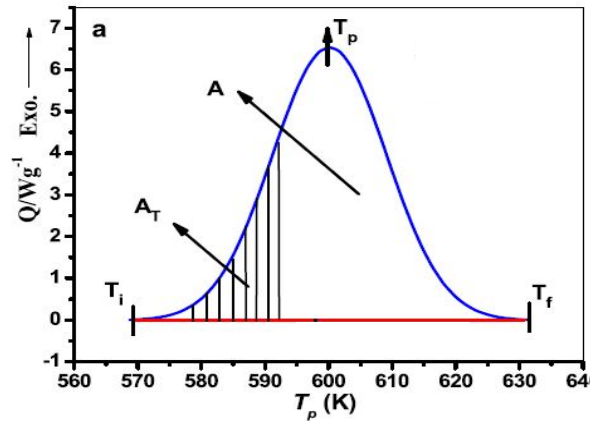
Araşdırmalar göstərir ki, xalkogenid şüşəvari maddələrdə kristallaşma prosesini xarakterizə edən parametrlərdən biri də, verilmiş temperaturda kristallaşmanın həcmi payı olub (χ_p) aşağıdakı düsturla müəyyən olunur [4, s.8], [69, s.6179].

$$\chi_p = \frac{A_T}{A} \quad (3.7.2),$$

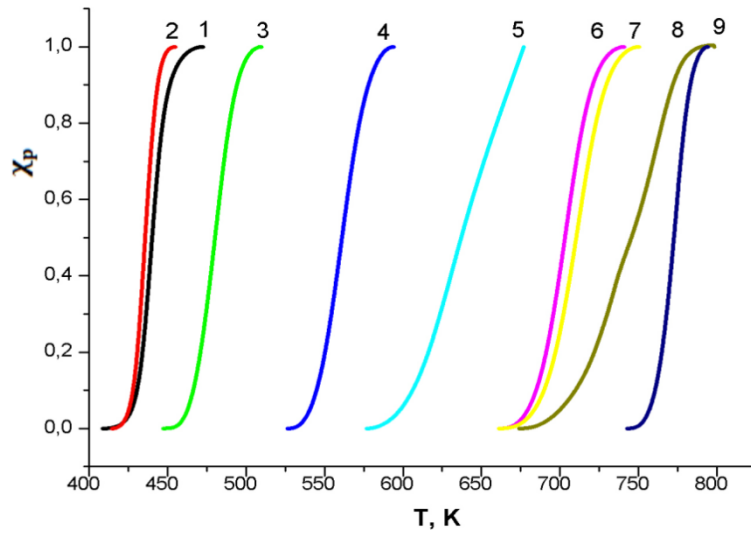
burada A - kristallaşmanın başlanğıcı (T_i) ilə sonu arasındakı (T_f) ekzoterm pikinin sahəsidir. A_T -isə ekzoterm əyrisində kristallaşmanın başlanğıcı ilə müəyyən T -temperaturu arasındakı hissənin sahəsidir. Qeyd olunan yanaşmanı təsvir edən ekzoterm əyrisi şəkil 3.7.1-də əyani təsvir edilmişdir [4, s.8]. Bu yanaşmadan istifadə edilərək, tədqiq olunan nümunələr üçün kristallaşmanın həcmi payının temperaturdan asılılıqları qurulub, şəkil 3.7.2-də təsvir olunmuşdur.

Şəkil 3.7.2-dən göründüyü kimi, kristallaşmanın həcmi payının (χ_p) kristallaşma oblastında temperaturdan asılılığı kəskin artan qüvvət üstlü asılılığa malikdir.

$$\chi_p = AT^n \quad (3.7.3)$$



Şəkil 3.7.1. Kristallaşmanın həcmi payını (χ_p) hesablamaq üçün tətbiq edilən ekzoterm əyrisi [4, s.8].



Şəkil 3.7.2. Kristallaşmanın həcmi payının (χ_p) kristallaşma oblastında ($T_i < T < T_f$) temperaturdan asılılığı: 1- $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{82}$; 2- $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{80}\text{S}_2$; 3- $\text{Ge}_7\text{As}_{16}\text{Se}_{72}\text{S}_5$; 4- $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}\text{S}_{10}$; 5- $\text{Ge}_{17.5}\text{As}_{15}\text{Se}_{52.5}\text{S}_{15}$; 6- $\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$; 7- $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$; 8- $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$; 9- $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$.

burada T – temperatur, A – sabit, n – qüvvət üstüdür. Kristallaşmanın həcmi payınının (χ_p) və temperaturun iki müxtəlif qiymətləri üçün (3)-ifadəsinin hər tərəfini

loqarifmləməklə kəskin artan asılılığın $[\chi_p(T)]$ qüvvət üstünü (n) aşağıdakı düsturla hesablamaq olar:

$$n = \frac{\text{Log}\chi_{p1} - \text{Log}\chi_{p2}}{\text{Log}T_1 - \text{Log}T_2} \quad (3.7.4)$$

(3.7.1) və (3.7.4) düsturlarından kristallaşmanın sürət əmsalının və kristallaşmanın həcmi payının temperaturdan asılılığını müəyyən edən qüvvət üstünün (n) ədədi qiymətləri, laylı quruluş, kimyəvi nizamlanmış şəbəkə və topoloji məhdudiyyətlər modellərinin tətbiqindən isə kimyəvi nizamlılığı və şüşəvari şəbəkə topologiyasını xarakterizə edən parametrlər (R, N_{co} , f) aşağıdakı düsturlara əsasən hesablanaraq nəticələr cədvəl 3.7.1-də təsvir edilmişdir [93, s.700; 162,s.1].

$$N_{co} = Z/2 + Z - 1 \quad (3.7.5),$$

$$R = \frac{2z}{4x+3y} \quad (3.7.6),$$

$$f = \frac{3-N_{co}}{3} \quad (3.7.7),$$

burada R-kovalent rabitəli xalkogen atomlarının sayının xalkogen olmayan atomların sayına nisbəti, N_{co} – şüşəvari şəbəkədə rabitə və bucaq topoloji məhdudiyyətlərinin yekun miqdarı, f-isə “sıfırıncı” tezlikli rəqs modlarının payı olub, şüşə hallarını (sərt gərgin, elastik və izostatik) xarakterizə edir.

(3.7.1) düsturuna əsasən hesablanan və cədvəl 3.7.1-də təsvir olunan nəticələr əsasında kristallaşmanın sürət əmsalının (loqarifmik miqyasda) Ge-un və (Se+S) cəminin atom faiz miqdarından, orta koordinasiya ədədindən (Z) və kovalent rabitəli xalkogen atomlarının sayının xalkogen olmayan atomların sayına nisbətindən (R) asılılıqları qurularaq şəkil 3.7.3 (a,b,c,d)-də təsvir edilmişdir.

Cədvəl 3.7.1-də təsvir olunan nəticələrdən və şəkil 3.7.3 (a,b,c,d)-dən göründüyü kimi kristallaşmanın sürəti əmsalının loqarifmik miqyasda qiymətləri

tərkib modifikasiyasından asılı olaraq müəyyən qanunauyğunluq həddində nəzərəçarpan dəyişikliklərə məruz qalır.

Cədvəl 3.7.1.

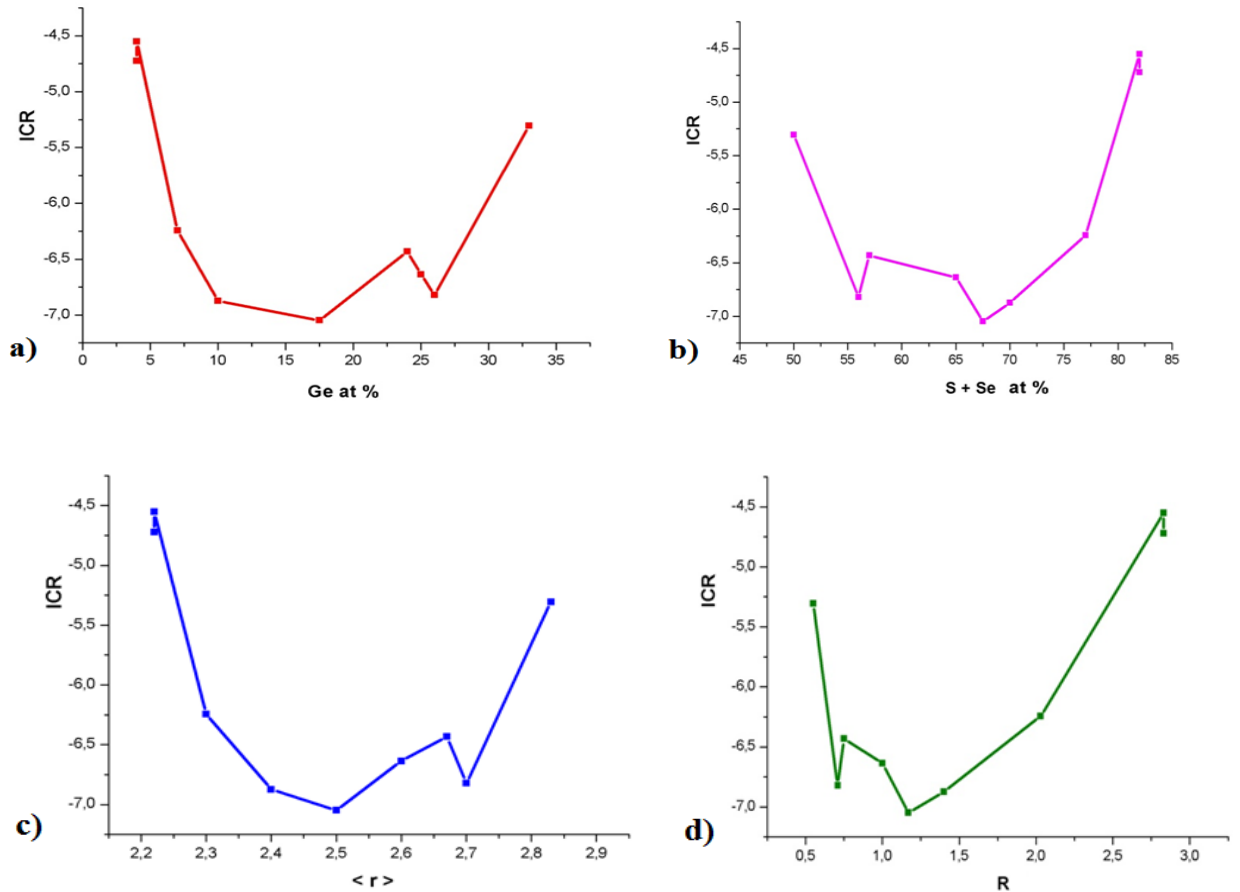
Kritallaşmanın sürət əmsalı və kristallaşmanın həcmi payının qüvvət üstü

Tərkiblər	Z	R	N _{co}	f	ICR	ΔT _{g-c}	n
Ge ₄ As ₁₄ Se ₈₂	2,22	2,83	2,33	0,223	-4,72	55	58,29
Ge ₄ As ₁₄ Se ₈₀ S ₂	2,22	2,83	2,33	0,223	-4,55	53	43,59
Ge ₇ As ₁₆ Se ₇₂ S ₅	2,3	2,03	2,45	0,183	-6,24	58	33,65
Ge ₁₀ As ₂₀ Se ₆₀ S ₁₀	2,4	1,40	2,6	0,133	-6,87	64	34,42
Ge _{17,5} As ₁₅ Se _{52,5} S ₁₅	2,5	1,17	2,75	0,083	-7,05	70	18,79
Ge ₂₄ As ₁₉ Se ₃₇ S ₂₀	2,67	0,75	3,005	-0,002	-6,43	71	36,95
Ge ₂₅ As ₁₀ Se ₄₀ S ₂₅	2,6	1	2,9	0,033	-6,64	87	33,87
Ge ₂₆ As ₁₈ Se ₂₆ S ₃₀	2,7	0,71	3,05	-0,017	-6,82	85	22,40
Ge ₃₃ As ₁₇ Se ₁₅ S ₃₅	2,83	0,55	3,245	-0,082	-5,3	60	75,94

Bu nəticələr göstərir ki, tetraedrik (GeS_{4/2}, GeSe_{4/2}) və piramidal (AsSe_{3/2}) quruluş elementlərinin birlikdə nisbi konsentrasiyası üstünlük təşkil edən bütün tərkiblərdə kritallaşmanın sürət əmsalı loqarifmik miqyasda nisbətən aşağı qiymətlərə malikdir. Bu nəticə amorf matrisanın rabitə əlaqəliliyinin, o cümlədən orta rabitə enerjisinin ($\langle E \rangle$) artması ilə izah olunur [11, s.8]. Qeyd olunan mənzərə kritallaşmanın sürət əmsalının tərkib komponentlərinin nisbi atom faiz miqdarından (Ge, S+Se), orta koordinasiya ədədindən (Z) və kovalent rabitəli xalkogen atomlarının sayının xalkogen olmayan atomların sayına nisbətindən (R) asılılıqlarında qanunauyğun şəkildə öz təsdiqini tapır (şəkil 3.7.3).

Bu qanunauyğunluğu təmin edən tərkiblərdə orta koordinasiya ədədi (Z), R-parametri, şüşəvari şəbəkədə rabitə və bucaq topoloji məhdudiyyətlərinin yekun miqdarı (N_{co}), “sıfırıncı” tezlikli rəqs modlarının payı (f), kritallaşmanın sürət əmsalı

(ICR), kristallaşmanın həcmi payınının (χ_p) temperaturdan asılılığının qüvvət üstü (n) uyğun olaraq $Z=2.3\div2.7$; $R=0.71\div2.03$; $N_{co} = 2.45\div3.05$; $f=-0.002\div0.183$; $ICR = -7.05\div-6.24$ və $n=18.79\div36.95$ intervallarında dəyişir.



Şəkil 3.7.3. Kritallaşmanın sürət əmsalının (loqarifmik miqyasda) tərkib komponentlərindən, orta koordinasiya ədədindən (Z) və kovalent rabitəli xalkogen atomlarının sayının xalkogen olmayan atomların sayına nisbətindən (R) asılılıqları.

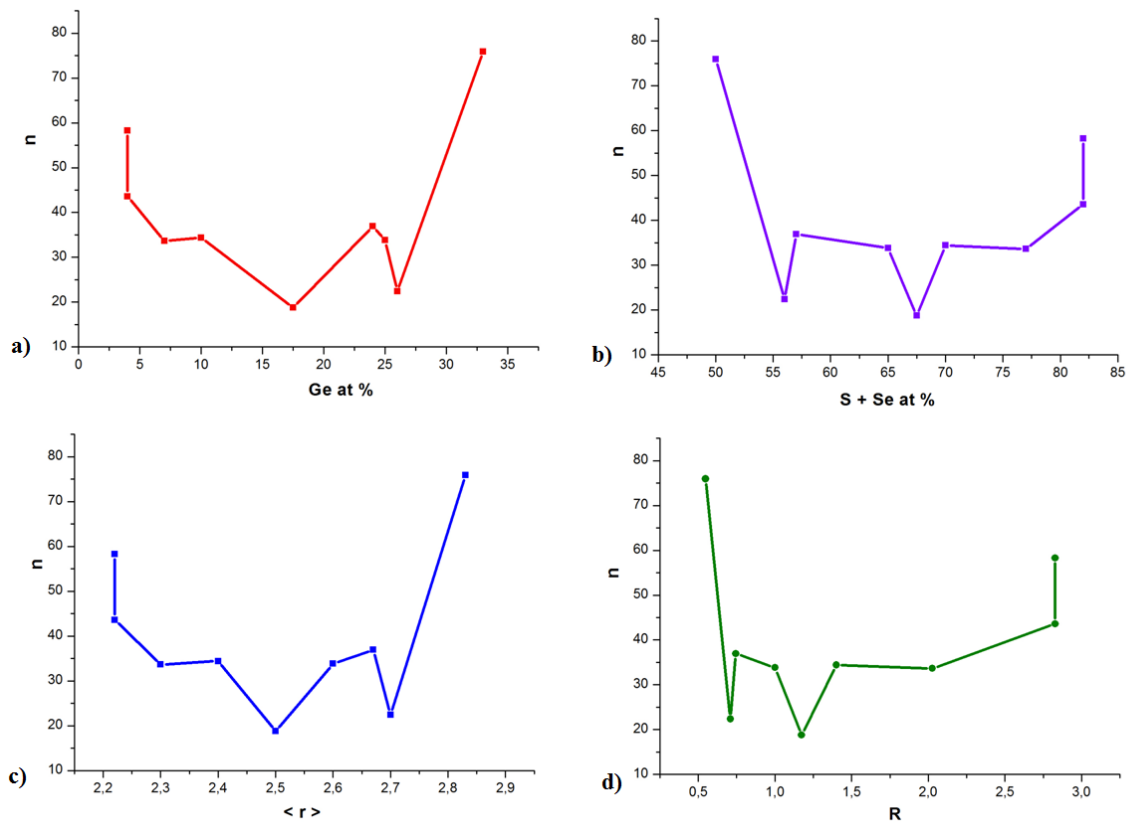
Alınan nəticələr birmənalı olaraq sübut edir ki, $Z\sim2.7$ olduqda daha stabil konfigurasiyanın əmələ gəlməsi topoloji nizamlılıq şərtinə yaxın olan ($f\sim0$; $N_{co}\sim3$) nümunələrdə ödənilərək (cədvəl 3.7.1), kristallaşmanın sürət əmsalı (ICR) nisbətən aşağı olmaqla yanaşı, şüşə və kristallaşma temperaturları fərqi ($\Delta T_{c-g}=71\div87$ K)

əsasən böyük olması ilə nəzərə çarpır. Belə ki, cədvəl 3.7.1-dən məlum olur ki, topoloji nizamlılıq şərtindən nəzərəçarpan kənaraçıxmalar zamanı kristallaşmanın sürət əmsalı özünün minimum qiymətini əldə etməsinə baxmayaraq şüşə və kristallaşma temperaturları (T_g , T_c) arasındakı fərq daha yüksək qiymətə malik olmur. Buradan belə nəticəyə gəlmək olur ki, daha stabil, yəni kristallaşmaya qarşı davamlı xalkogenid şüşələr almaq üçün laylı quruluş ideyasının [162, s.1] tələblərini tamamilə təmin edən tərkiblərin alınmasına üstünlük verilməlidir.

Kristallaşmanın həcmi payının temperaturdan asılılığını (şəkil 3.7.2) göstərən nəticələrə (3.7.4) düsturunun tətbiqi ilə hesablanan qüvvət üstünün (n) ədədi qiymətlərinin tədqiq olunan maddələri əmələ gətirən tərkib komponentlərindən, orta koordinasiya ədədindən (Z) və kovalent rabitəli xalkogen atomlarının sayının xalkogen olmayan atomların sayına nisbətindən (R) asılılıqları qurularaq şəkil 3.7.4(a,b,c,d)-də təsvir edilmişdir.

Şəkil 3.7.4.-də təsvir edilən nəticələrin təhlili göstərir ki, tetraedrik ($\text{GeS}_{4/2}$, $\text{GeSe}_{4/2}$) və piramidal ($\text{AsSe}_{3/2}$) quruluş elementlərinin birlikdə nisbi konsentrasiyası üstünlük təşkil edən bütün tərkiblərdə kristallaşmanın həcmi payının temperaturdan asılılığına məxsus qüvvət üstü (n) orta koordinasiya ədədinin (Z) və R -parametrinin $Z=2.3\div 2.7$; $R=0.71\div 2.03$ intervallarında nisbətən aşağı qiymətlərə malikdir. Anoloji olaraq topoloji və kimyəvi nizamlılığa nisbətən yaxın tərkibli nümunələrdə ($f\sim 0$; $N_{\text{co}}\sim 3$ və $R\sim 1$) kristallaşmanın həcmi payının temperaturdan asılılığına məxsus qüvvət üstü (n) özünün iki müxtəlif minimal qiymətlərini əldə edir ($n=18,79$ və $n=22,40$). Əldə edilən bu təcrübi nəticələr tədqiq olunan maddələrin kristallaşmanın sürət əmsalına dair şəkil 3.7.3-də təsvir edilən nəticələrlə birmənalı şəkildə uzlaşır. Beləliklə, şəkil 3.7.3 və şəkil 3.7.4 –də alınan nəticələrin müqayisəli analizi göstərir ki, germaniumun (Ge) nisbi atom faiz miqdarı yüksək olan $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{S}_{35}\text{Se}_{15}$ tərkibində kristallaşmanın sürət əmsalı və kristallaşmanın həcmi payının temperaturdan asılılığının qüvvət üstü (n) nisbətən yüksək qiymətlərə malikdir ($\text{ICR} = -5,3$ və $n=75,94$). Bu təcrübi nəticə Ge -un konsentrasiyası yüksək olan ($x_{\text{Ge}} > 30$ at.%) xalkogenid şüşələrin lokal quruluşunda müşahidə olunan ciddi transformasiyalarla izah olunur [153, s.122020]. Hesab olunur ki, $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ –

tərkibində Ge-un konsentrasiyası yüksək, selenin konsentrasiyası isə az olduğundan, Ge-un koordinasiyasına ($Z_{\text{Ge}} = 4$) uyğun şəkildə selenlə yaratmalı olduğu rabitə tələbləri tam ödənilmir. Bunun nəticəsində yalnız heteropolyar rabitələrin (Ge-Se) hesabına şüşəvari şəbəkənin formalaşmasında ciddi rol oynayan tetraedrik quruluş elementlərinin ($\text{GeSe}_{4/2}$) konsentrasiyası kəskin azalır ki, bu da şüşəvari şəbəkənin topoloji ölçülərinin kiçilməsinə səbəb olur. Daha doğrusu, 3-ölçülü şüşəvari şəbəkənin 1-ölçülü etana bənzər $[(\text{CH}_3)\text{Ge}-\text{Ge}(\text{CH}_3)]$ quruluş elementlərindən ibarət şəbəkəyə keçidi baş verir [153, s.122020]. Bu halda konsentrasiyası yüksək olan germanium



Şəkil 3.7.4. Kristallaşmanın həcmi payının temperaturdan asılılığına məxsus qüvvət üstünün (n) ədədi qiymətlərinin tərkib komponentlərinin (Ge, Se+S) atom faiz miqdarından, orta koordinasiya ədədindən (Z) və kovalent rabitəli xalkogen atomlarının sayının xalkogen olmayan atomların sayına nisbətindən (R) asılılıqları.

atomları arasında homopolyar əlaqələr (Ge-Ge) yuxarıda təsvir olunan quruluş elementləri hesabına mümkün olur. Nəticədə, yuxarıda qeyd olunan quruluş transformasiyaları kristallaşma prosesini sürətləndirir ki, bu da şüşə və kristallaşma temperaturları fərqinin (ΔT_{c-g}) ədədi qiymətinin (cədvəl 3.7.1) nəzərə çarpan səviyyədə azalması ($\Delta T_{g-c}=60$ K) və $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ –tərkibinin Rentgen difraksiya səpilməsi əyrisində qismən zəif görüntülü iti piklərin müşahidə olunması ilə təsdiq olunur [11, s.5]. Cədvəl 3.7.1 və şəkil 3.7.4-dən göründüyü kimi germaniumun (Ge) nisbi atom faiz miqdarı nisbətən aşağı olan $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{82}$, $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{80}\text{S}_2$ tərkiblərində kristallaşmanın sürət əmsalının və kristallaşmanın həcmi payının temperaturdan asılılığına məxsus qüvvət üstünün (n) nisbətən artması, şüşə və kristallaşma temperaturları fərqinin (ΔT_{c-g}) ədədi qiymətinin azalması ($\Delta T_{g-c}=55$ K) isə orta rabitə enerjisinin ($\langle E \rangle$) azalması, yəni şüşəvari matrisanın rabitə əlaqəliliyinin zəifləməsi ilə izah olunmuşdur [11, s.8].

Müəyyən olunmuşdur ki, topoloji nizamlılıq şərtinə yaxın olan ($f \sim 0$; $N_{co} \sim 3$) maddələrdə kristallaşmanın sürət əmsalı (ICR) aşağı olmaqla yanaşı, şüşə və kristallaşma temperaturları fərqi ($\Delta T_{c-g}=71 \div 87$ K) nisbətən yüksəkdir. Göstərilmişdir ki, germaniumun atom faiz miqdarı yüksək olan $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ maddəsində baş verən zəif quruluş transformasiyası kristallaşma prosesini sürətləndirir ki, bu da şüşə və kristallaşma temperaturları fərqinin (ΔT_{c-g}) ədədi qiymətinin nəzərə çarpan səviyyədə azalmasına ($\Delta T_{g-c}=60$ K), kristallaşmanın sürət əmsalının və kristallaşmanın həcmi payının temperaturdan asılılığına məxsus qüvvət üstünün (n) isə artmasına gətirir.

IV Fəsil

KARBOHİDROGEN MÜHİTİNİN XALKOGENİD ŞÜŞƏLƏRİN ELEKTRON XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

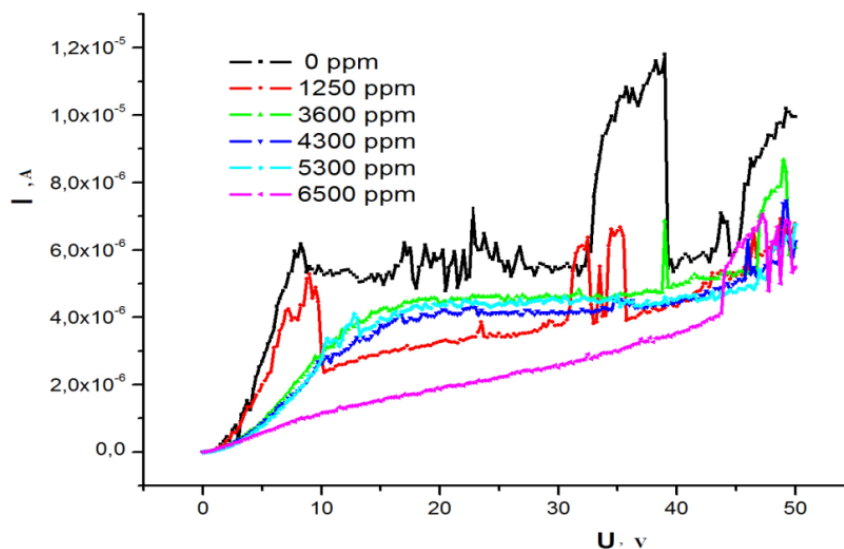
4.1. Propan-butan qaz qarışığına malik mühitdə Al-Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅-Te sendviç strukturunun volt–amper xarakteristikasının tədqiqi

Mövcud elmi ədəbiyyatın müqayisəli analizi göstərir ki, keramik (Al₂O₃, TiO₂, SiO₂) və onların spinel birləşmələri əsasında hazırlanan sensorlar üstünlükləri ilə bərabər, qüsurlara da malikdir. Maliyyə dəyəri yüksək olan xüsusi texnoloji üsullar ilə hazırlanan məsaməli SiO₂ materialının SO₂, CO₂, CO, NH₃, CH₄ kimi zəhərli qazlara həssaslığı aşağı olmaqla bərabər qarşı cavab reaksiyası <10 san tərtibindədir [68, s.104]. Tədqiqatlar göstərir ki, xalkogenid şüşələrdən (As₂(Se_{0.9}Te_{0.1})₃, As₂Se₃) nazik amorf təbəqələr şəklində hazırlanan sensorların həssaslığı onların tərkibindən asılı olub, ətalətliliyi olduqca kiçikdir. Bunun başlıca səbəbi elektron prosesi olaraq həcmi keçiriciliyin dəyişməsinin olduqca sürətli baş verməsi ilə bağlıdır [62, s.1]. Digər tərəfdən xalkogenid şüşələrdən hazırlanan (As₄S₃ və As-Ge-Te) sensorların həssaslığı yüksək olmaqla bərabər, ölçüləri kompakt, dəyəri və enerji sərfi aşağıdır [137, s.61]. As₄S₃ və As-Ge-Te xalkogenid şüşəvari nazik təbəqələri əsasında hazırlanan rezistiv sensorlar propilamin (C₃H₇NH₂) və azot dioksidi (NO₂) mühitinə yüksək həssas olub, rütubətə qarşı mütəhərrik reaksiya, yüksək bərpa olunma və dönərlilik xüsusiyyətlərinə malik olduğundan göstərilən mühitlərin monitorinqi üçün uğurlu tətbiq oluna bilər. Sulfidli xalkogenid şüşələr (məs: As-S) dalğa uzunluğunun əsasən 0.6–7 µm oblastında, germanium (x_{Ge}=15–30 at.%), selen (Se), kükürd (S) və tellur (Te) tərkibli xalkogenid şüşələr (Ge-S, Ge-Se, Ge-As-S, Ge-As-Se, Ge-As-Se-Te) isə daha geniş dalğa uzunluqları oblastında (2–12 µm) yüksək optik şəffaflığa malik olub nisbətən geniş temperatur intervalında (200–300 °C) işləyən daha effektiv fiber optik material kimi tətbiq oluna bilər [9, s.113].

Dissertasiyanın dördüncü fəslində aparılan tədqiqatların əsas məqsədi mürəkkəb komponentli Al-Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅-Te xalkogenid şüşəvari yarımkeçirici

tərkiblərin vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə alınan sendviç strukturlarının propan-butan qaz qarışığı mühitinə həssaslığının fiziki mexanizmlərini və onların tətbiq imkanlarını müəyyənləşdirməkdir. Bu məqsədə nail olmaq üçün tədqiq olunan nümunələrin volt-ampere xarakteristikasının (VAX) ölçülməsi şüşə altlıqlar üzərində vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə alınan $d=2$ mkm qalınlığa malik Al-Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅-Te sendviç strukturlu nazik amorf təbəqələrdə yerinə yetirilmişdir. Qazın miqdarı MESTEK CGD02A markalı detektorla təyin olunmuşdur.

Şəkil 4.1.1.-də atmosfer və propan-butan qaz qarışığına malik mühitdə Al-Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅-Te sendviç strukturunun volt-ampere xarakteristikası (VAX) təsvir edilmişdir. Şəkil 4.1.1-dən göründüyü kimi atmosfer mühitində tədqiq olunan nümunəyə tətbiq olunan gərginliyin müxtəlif qiymətlərində ossilyasiyasız və yaxud qismən ossilyasiyalar şəklində aşağı müqavimətli haldan yüksək müqavimətli hala keçidlər müşahidə olunur. Tədqiqat göstərir ki, qapalı təcrübi kameraya əlavə olunan propan-butan qaz qarışığının miqdarının artması nəticəsində tədqiq edilən şüşəvari maddədən vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə alınan Al-Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅-Te sendviç quruluşlu nümunədə yükdaşınma prosesləri və o cümlədən, VAX-nın aşağı müqavimətli haldan yüksək müqavimətli hala (və yaxud əksinə) keçid gərginliklərinin qiymətləri ciddi dəyişməyə məruz qalır. VAX-dan göründüyü kimi, yalnız atmosfer mühitində, yəni propan-butan qaz qarışığı olmayan halda nümunəyə tətbiq olunan gərginliyin uyğun olaraq, $U \sim 8,2$ V; 17,6 V; 22,8 V; 39 V; 43,75 V qiymətlərində cərəyanın qismən və eləcə də müxtəlif oblastlarda kəskin azalması müşahidə olunur. Tədqiq olunan nümunənin VAX-da aşağı müqavimətli haldan yüksək müqavimətli hala (və yaxud əksinə) keçidlərin müşahidə olunması, yəni gərginliyin müəyyən qiymətlərində cərəyanın məhdudlanması və eyni zamanda asılılığın qismən ossilyasiyalar şəklində müşahidə olunması xalkogenid şüşəvari maddələrdə yükdaşınma hadisələrinin idarə edilməsinə həlledici təsir edən mənfi korelyasiya enerjili U^- - mərkəzlərin generasiya-rekombinasiya proseslərinə ciddi təsirləri ilə izah olunur [59, s.2]. Propan-butan qaz qarışığının nümunənin VAX-na təsirini nəzərdən keçirdikdə məlum olur ki, təcrübi kamerada qazın nisbətən az miqdarda (1250 ppm) olması əsasən aşağı müqavimətli haldan yüksək müqavimətli



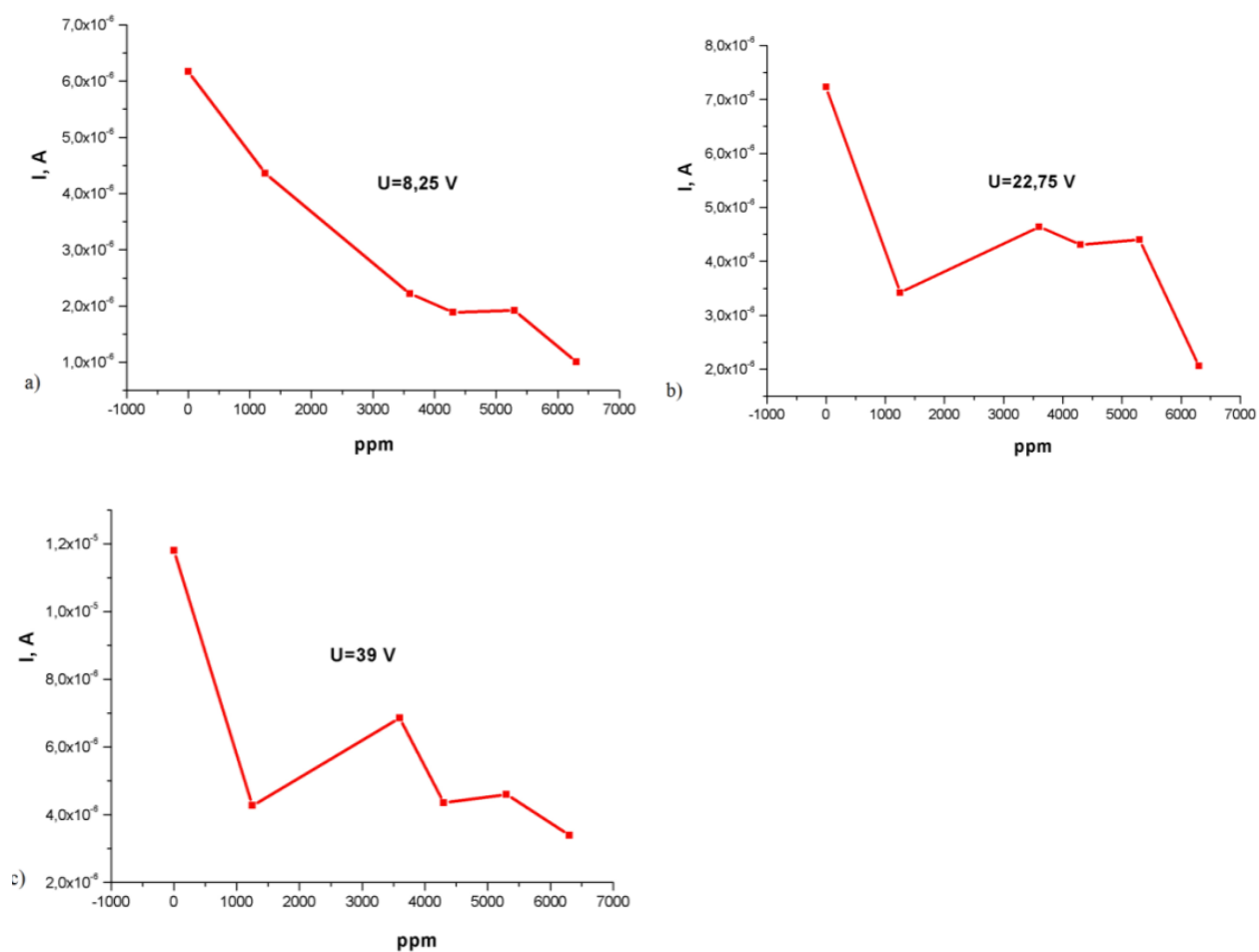
Şəkil 4.1.1. Atmosfer və propan-butan qaz qarışığına malik mühitdə Al-Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅-Te sendviç strukturunun volt –amper xarakteristikası .

hala (və yaxud əksinə) keçid gərginliklərinin qiymətlərinə təsir etməklə yanaşı, tətbiq olunan gərginliyin $U=39$ V və $43,75$ V qiymətlərində qeyd olunan keçidin tamamilə itməsinə səbəb olur. VAX-nın analizi göstərir ki, nisbətən az miqdarda propan-butan qaz qarışığının (1250 ppm) təsiri nəticəsində yüksək müqavimətli hala keçid gərginliyinin $U \sim 8,2$ V-dan $U=9$ V-a qədər artmasına, $U=17 \div 22$ V və $U=23,58 \div 28,8$ V gərginlik intervallarında keçiriciliyin dayanıqsız halları ilə müşahidə olunan osilyasiyaların əsasən zəifləyərək itməsinə ($U=23,4$ V və $29,2$ V-da müşahidə olunan zəif intensivlikli piklər istisna olmaqla) və $U=39$ V-da müşahidə olunan yüksək müqavimətli hala keçid gərginliyinin qismən azalaraq $U=32,5 \div 35,6$ V intervalında təkrarlanan osilyasiyaların müşahidə olmasına səbəb olur. Atmosfer mühitində nümunəyə tətbiq olunan gərginliyin $U=43,75$ V qiymətində müşahidə olunan aşağı amplitudalı maksimum isə qaz mühitinin (1250 ppm) təsiri ilə nisbətən böyük gərginliklərə ($U=46,4$ V; $U=49$ V) sürüşərək digər aşağı amplitudlu maksimumlarla əvəz olunur. Təcrübi kamerada qazın miqdarının artması tədqiq olunan nümunənin VAX-da daha ciddi dəyişmələrə gətirir. Belə ki, kamerada qazın miqdarının 3600 ppm olması VAX-da $U=39$ V-a qədər müşahidə olunan yüksək müqavimətli hala keçid oblastlarının ($U=39$ V-da aşağı və yüksək müqavimətli

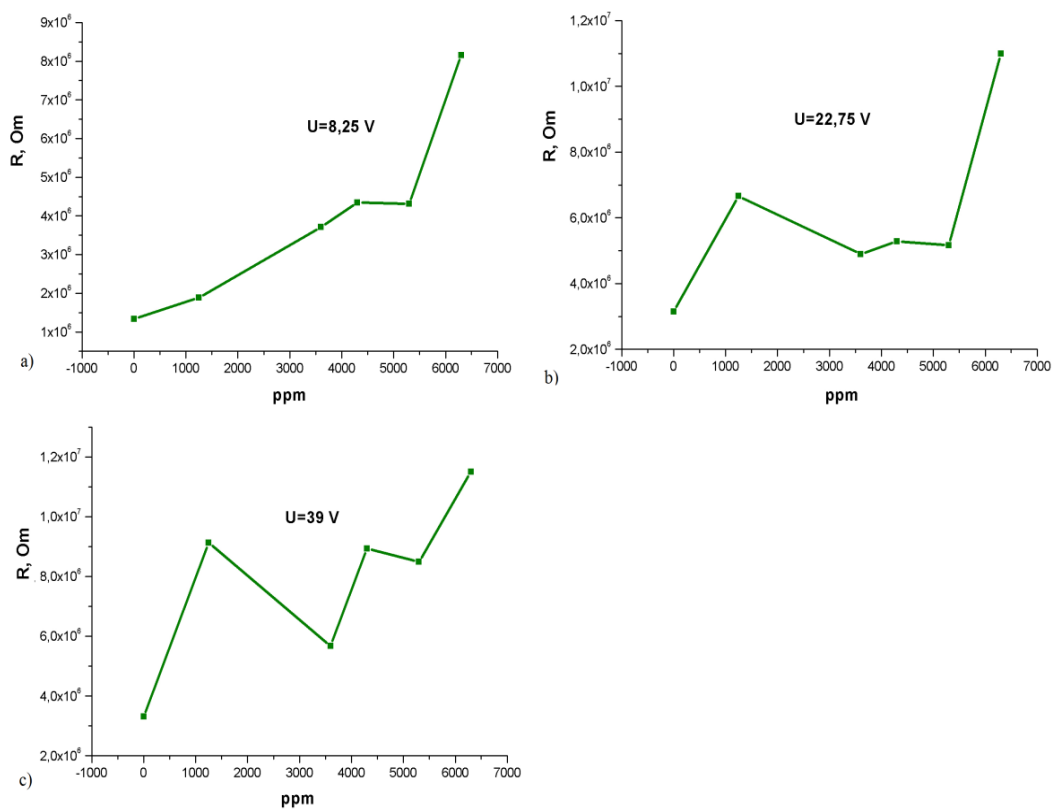
hallara keçidlərin mövcudluğu istisna olmaqla) və o cümlədən dayanıqsız keçiricilik halları ilə xarakterizə olunan osilyasiyaların tamamilə yox olmasına gətirir. Qazın miqdarının davamlı olaraq artması həm nümunənin ümumi müqavimətinin artmasına gətirir, həm də yuxarıda qeyd olunan dayanıqsız keçid hallarının baş verməsi gərginliyinin daha böyük qiymətlərinə $U \geq 47$ V doğru sürüşməsi ilə nəticələnir.

Şəkil 4.1.2-dən göründüyü kimi, təcrübi kamerada qazın miqdarının artmasının keçid gərginliklərinə uyğun cərəyanın qiymətlərinə təsiri də, yuxarıda qeyd olunan nəticələrin doğruluğunu sübut edir. Müəyyən olunmuşdur ki, nisbətən aşağı keçid gərginliyində ($U=8,25$ V) qazın miqdarının artması cərəyanın monoton azalmasına səbəb olur. Lakin, qazın miqdarının 1250 ppm-dən 3600 ppm-ə qədər artması keçid gərginliyinin $U=22,75$ V; $U=39$ V qiymətlərində cərəyanın qismən artımına səbəb olmuşdur. Lakin qazın miqdarının sonrakı artımı cərəyanın yenidən azalmasına səbəb olmuşdur. Anoloji nəticə uyğun keçid gərginliklərində VAX-dan hesablanan müqavimətin qazın miqdarından asılılığında da öz əksini tapır.

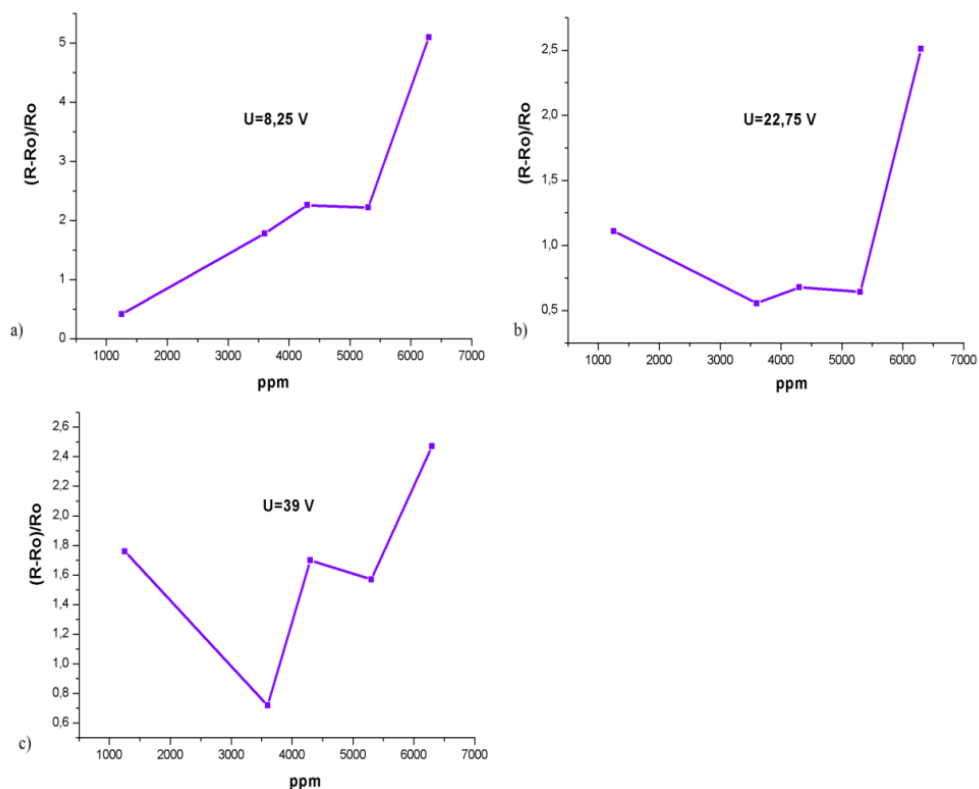
İş prinsipi qazın təsiri ilə müqaviməti (şəkil 4.1.3) dəyişən sensorlarda nisbi müqavimətin qazın miqdarından asılı olaraq necə dəyişməsi onların tətbiqi baxımdan xüsusi əhəmiyyət daşıyır. Bu baxımdan tədqiq olunan nümunənin müxtəlif keçid gərginliklərində qazın miqdarından asılı olaraq nisbi müqaviməti təyin edilmiş və alınan nəticələr şəkil 4.1.4-də qrafiki asılılıq olaraq təsvir edilmişdir. Şəkil 4.1.4-də təsvir olunan nəticələrin analizi göstərir ki, nisbətən aşağı gərginlikdə ($U=8,25$ V) propan-butan qarışığının miqdarından asılı olaraq müqavimətin nisbi dəyişməsi daha böyük tərtibdə baş verir. Bu nəticə göstərir ki, xalkogenid şüşələr əsasında hazırlanan $\text{Al-Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}\text{-Te}$ sendviç strukturlu nümunələr tətbiq olunan gərginliyin $U=0 \div 10$ V intervalında propan-butan qaz mühitinin təsirinə daha həssasdır.



Şəkil 4.1.2. Al-Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅-Te sendviç strukturunun volt–amper xarakteristikasında müxtəlif gərginliklərə uyğun cərəyanın qiymətlərinin propan-butan qaz qarışığı miqdarından asılılığı.

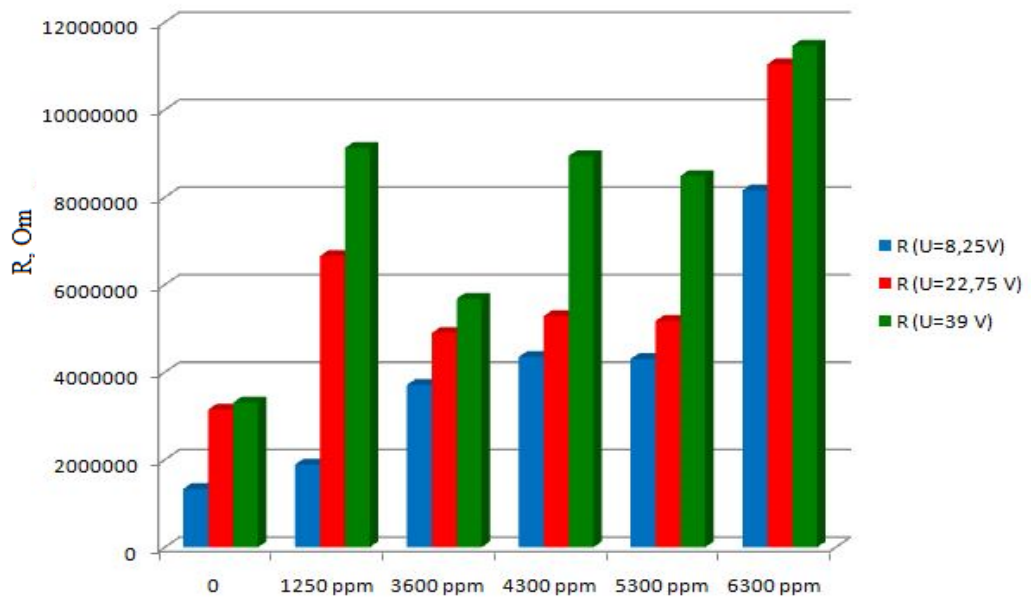


Şəkil 4.1.3. Al-Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅-Te sendviç strukturunun volt–amper xarakteristikasında müxtəlif gərginliklərə uyğun müqavimətin qiymətlərinə propan-butan qaz qarışığı miqdarının təsiri

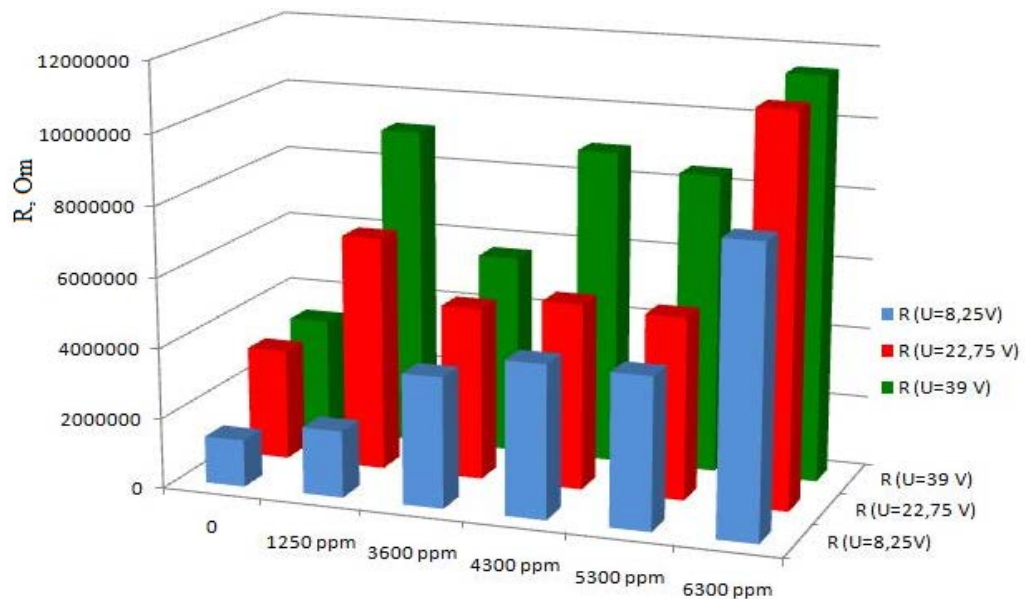


Şəkil 4.1.4. $\text{Al-Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}\text{-Te}$ sendviç strukturunun volt–amper xarakteristikasında müxtəlif gərginliklərə uyğun nisbi müqavimətin qiymətlərinə propan-butan qaz qarışığı miqdarının təsiri.

Alınan nəticələrin aydın təsvir olunması məqsədi ilə yuxarıda qeyd olunan keçid gərginliklərinə uyğun müqavimətin qazın miqdarından asılılığı 2D və 3D-diaqramları şəklində təsvir olunmuşdur (şəkil 4.1.5, şəkil 4.1.6).



Şəkil 4.1.5. Müxtəlif gərginliklər tətbiq olunmuş $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ tərkibli nümunənin müqavimətinə propan-butan qaz qarışığı təsirinin 2D-diaqramında təsviri



Şəkil 4.1.6. Müxtəlif gərginliklər tətbiq olunmuş $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ tərkibli nümunənin müqavimətinə propan-butan qaz qarışığı təsirinin 3D-diaqramında təsviri

Yuxarıda təsvir edilən 2D və 3D-diaqramlarından göründüyü kimi, qazın miqdarının artması nəticəsində nümunənin müqavimətinin artması $U=39$ V keçid gərginliyində daha yüksək sütunlarla xarakterizə edilir. Propan-butan qaz qarışığının $\text{Al-Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}\text{-Te}$ sendviç strukturunun volt–amper xarakteristikasına təsirinin fiziki mexanizmlərini izah etmək üçün Elliottun [35, s.47; 36, s.449] boşluq-klaster modeli və Andersonun amorf maddələrdə, xüsusilə xalkogenid şüşəvari yarımkeçiricilərdə (XŞY) defektlərin təbiətini müəyyənləşdirmək üçün təklif etdiyi mənfi korelyasiya enerjisində (U_{ef}) [14, s.953] malik cüt elektron konsepsiyası və ya polyaron modeli tətbiq olunmuşdur. Bu modelə görə defektlər ətrafında atomar relaksasiyalar nəzərə alınmadığı halda istər elektronların enerjisi, istərsə də defektlərin əsas energetik konfigurasiya halında lokal təhrifləri nəzərə alınmalıdır. Bu halda sistemin relaksasiyası elektron-fonon əlaqəsinin ən aşağı enerjili tarazlıq halına keçməsinə səbəb olur. Qeyd olunan modelə görə qırılmış rabitəyə elektron əlavə olunması defekt mərkəzində spin cütləşməsi və rabitə enerjisinin dəyişməsinə gətirir. Nəticədə, elektronun enerjisi azalır [14, s.953]. Mott və Street [118, s.1294] ideyasına görə elektronların optik keçidi zamanı U^- -mərkəzlərin əsas yüklü D^+ -halından həyəcanlanmış D^0 - halına keçidi müşahidə olunur. Elliott [35, s.47; 36, s.449] modelinə görə tədqiq olunan materiallar aşağı atomar sıxlıqlı oblastlar və ya biri digərindən boşluqlar (məsamələr) ilə ayrılan quruluş oblastları və yaxud klasterlərdən ibarətdir. Bu maddələrdə atomar kontrast və uyğun olaraq klasterlərlə boşluqlar arasındakı orta elektron sıxlığı yekun quruluş əmsalının ($S(Q)$) spektral asılılığında birinci kəskin difraksiya pikinin (BKDP) yaranmasına səbəb olur. Odur ki, tədqiq olunan nümunənin atmosfer və qaz mühitində ölçülən VAX-da aşağı müqavimətli hala keçidlərin baş verməsi yükdaşıyıcıların dayaz energetik səviyyələrdən azad olması, N–şəkilli oblastın qeyri müntəzəm ossilyasiyalar şəklində müşahidə olunan qeyri-stabilliyi isə U^- -mərkəzlərin ionlaşma proseslərinin və yükdaşıyıcıların həmin mərkəzlər tərəfindən periodik zəbt olunması ilə bağlıdır [52, s.28-34]. Təcrübi kamerada qaz atomlarının təsiri ilə VAX-da ossilyasiyaların tədricən zəifləyərək yox olması neytral qaz atomlarının aşağı atomar sıxlıqlı oblastlara və ya məsamələrə toplanması nəticəsində baş verir. Hesab olunur ki, məsamələrə toplanan neytral qaz

atomları U^- - mərkəzlərin ionlaşma proseslərinin zəifləməsinə, yükdaşıyıcıların həmin mərkəzlər tərəfindən periodik zəbt olunması proseslərinin isə sürətlənməsinə səbəb olur. Qeyd olunan amillərin hesabına təcrübi kamerada qazın miqdarının artması nümunənin müqavimətinin artmasına gətirir (şəkil 4.1.5, şəkil 4.1.6).

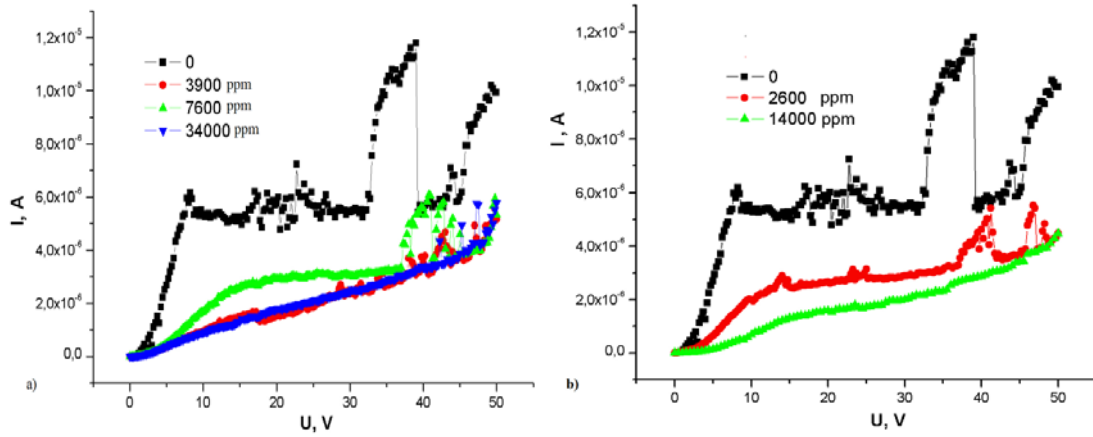
4.2. Alifatik və tsiklik zəncir quruluşlarına malik karbohidrogen mühitinin Al-Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅-Te sendviç strukturunun volt–amper xarakteristikasına təsiri

Hazırda ətraf mühitin ekoloji monitorinqi ilə əlaqədar olaraq nisbətən dəyişən temperatur intervalında işləyən sensorların hazırlanmasına böyük zərurət vardır [16, s.1616-1]. Bu qəbildən olan tədqiqatların müqayisəli təhlili göstərir ki, tərkibində kükürd (S), selen (Se), tellur (Te) xalkogenid elementləri olan mürəkkəb komponentli qeyri-üzvü nizamsız quruluşlu materialların ifrat yüksək kristallaşma sürətinə (~80 nsan), amorf və kristal fazalar arasındakı yüksək optik kontrastlığa, kristal faza halına keçdikdə yüksək keçiricilik xüsusiyyətlərinə, tərkibdən asılı olaraq idarə oluna bilən keçiricilik xassəsinə, optik sındırma, optik ekstinksiya və udulma əmsallarına, şüşələşmə və kristallaşma temperaturuna malik olması onların tətbiq sahələrinin artmasına zəmin yaratmışdır [22, s.146; 7, s.1189; 116, s.1; 115, s.11211; 41, s.2]. Qeyd olunan işlərin nəticələri göstərir ki, xalkogenid şüşələr əsasında hazırlanan cihazların iş prinsipi müxtəlif fiziki hadisələrin baş vermə mexanizminə əsaslanır. Digər tərəfdən alınan strukturların qaza həssaslığı baxımından selektivliyini müəyyənləşdirmək üçün anoloji tədqiqatların [2, s.24] qarışığı olmayan qaz və digər karbohidrogenlərin (benzol) buxarı mühitində aparılması zəruridir.

Təqdim olunan yarımfəsildə işin məqsədi Al-Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅-Te sendviç strukturlarının butan qazı və benzol buxarı mühitinə həssaslığının fiziki prinsiplərini və tətbiqə yararlığını aydınlaşdırmaqdır.

Şəkil 4.2.1-də atmosfer, butan qazı və benzol buxarı mühitində Al-Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅-Te sendviç strukturunun volt–amper xarakteristikası (VAX) təsvir edilmişdir. Xarakteristikadan göründüyü kimi açıq (alifatik) və qapalı (tsiklik) zəncir

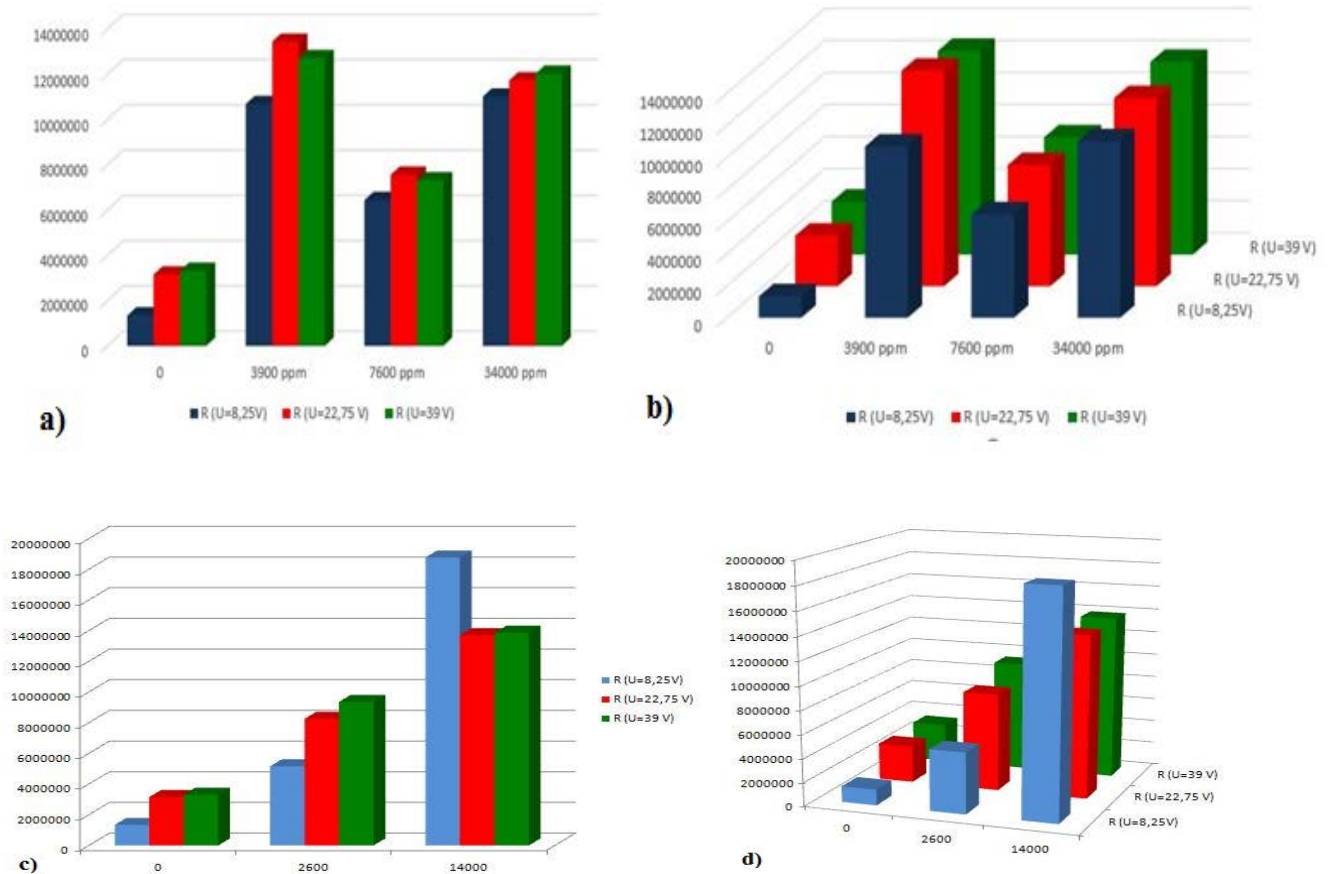
quruluşlarına malik olan butan qazı və benzol buxarının miqdarının artması nəticəsində tədqiq olunan maddənin müqavimətinin artması müşahidə olunur. Alınan nəticələrin müqayisəli analizi göstərir ki, istər alifatik, istərsədə tsiklik zəncir quruluşlarına malik karbohidrogen mühitinin təsiri nəticəsində hər iki



Şəkil 4.2.1. Atmosfer, butan qazı (a) və benzol buxarı (b) mühitində Al-Ge₃₃As₁₇Se₁₅S₃₅-Te sendviç strukturunun volt –amper xarakteristikası

xarakteristikanın cərəyan ossilyasiyaları zəifləyərək aradan qalxır. Ossilyasiyaların tədricən zəifləyərək yox olması neytral qaz atomlarının aşağı atomar sıxlıqlı oblastlara və ya məsələlərə toplanması nəticəsində U^- - mərkəzlərin ionlaşma proseslərinin zəifləməsinə təsirləri ilə əlaqələndirilir [2, s.24]. Karbohidrogen mühitinin tərkibindən və növündən asılı olaraq tədqiq olunan strukturun sensitiv xüsusiyyətlərində selektivliyin mövcudluğunu aşkar etmək üçün müxtəlif keçid gərginliklərində butan qazı və benzol buxarı miqdarının təsiri ilə müqavimətin dəyişməsi 2D və 3D-diaqramları ilə təsvir edilmişdir (şəkil 4.2.2).

Tədqiqatlar göstərir ki, binar Ge_xSe_{100-x} və Ge_xS_{100-x} ($x = 30, 33, 40$) xalkogenid şüşələr əsasında hazırlanan radiasiya davamlı olan yüksək temperatur sensorlarının iş prinsipi amorf faza halından kristal hala keçid zamanı hazırlanan fiber lazerin gücünün dəyişməsinə əsaslanır [16, s.1].



Şəkil 4.2.2. Xalkogenid şüşəvari $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ maddəsinin müqavimətinə butan qazı (a və b) və benzol buxarı (c və d) mühitinin təsirinin 2D və 3D-diaqramlarında təsviri

Bu həmçinin optik parametrlərin dəyişməsi ilə nəticələnir. Digər tərəfdən, mürəkkəb komponentli xalkogenid şüşələr ($\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$) əsasında vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə alınan Al- $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ -Te sendviç strukturları propan-butan qaz qarışığı mühitində nəzərəçarpan səviyyədə müqavimət dəyişməsinə məruz qalır [2, s.26]. Qeyd olunan işlərin davamı olaraq tədqiqat göstərir ki, xalkogenid şüşəvari $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ maddəsinin elektrik müqavimətinə butan qazı (a və b) və benzol buxarı (c və d) mühitinin təsirinin 2D və 3D-diaqramlarında təsvirləri göstərir ki, müqavimətin qiymətinin dəyişməsi karbohidrogen mühitinin tərkibindən və növündən nəzərəçarpan səviyyədə asılıdır. Alınan nəticələr göstərir ki, açıq zəncir quruluşlu butan qazı ilə müqayisədə qapalı zəncir quruluşuna malik olan benzol buxarı mühiti tədqiq olunan maddənin müqavimətinin artmasına daha üstün təsir

göstərir. Bu nəticə benzol və butan molekulların diametral və uzunluq ölçülərinin ($d=6 \text{ Å}^0$; $L=5,7 \text{ Å}^0$ və $d=4,9 \text{ Å}^0$; $L=7,78 \text{ Å}^0$), o cümlədən rabitə növü, əlaqəliliyi və uzunluğunun fərqlənməsi ilə əlaqələndirilir. Beləliklə müəyyən olunmuşdur ki, $\text{Al-Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}\text{-Te}$ sendviç strukturu mühitin növü və miqdarının asılı olaraq selektiv həssaslığa malikdir.

4.3. Alifatik (butan) və tsiklik (benzol) zəncir quruluşlarına malik karbohidrogen mühitinin $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ xalkogenid şüşəvari nazik təbəqəsinin optik buraxma spektrinə təsiri

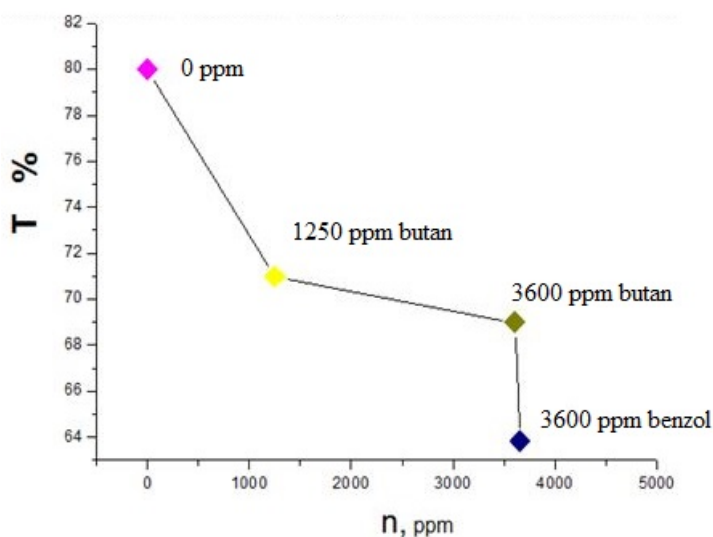
Klaster-boşluq modeli dissertasiyada aparılan təcrübi nəticələrə və nizamsız quruluşlu materialların hamısına tətbiq oluna bilər. Doğrudan da, bu maddələrdə quruluş elementlərinin paylanması mövcud olan xüsusiyyətlər – atom sıxlığının kiçik olması (kristal analoqlarla müqayisədə) maddədə boşluqların varlığını qanunauyğun fakt kimi təsdiq edir. Dissertasiyada nəticələrin uğurlu izahı üçün təklif olunan model istər optik, istəsə də elektrik xarakteristikalarının modifikasiyasına səbəb olan halları uğurlu analiz etməyə imkan verir. Göstərilmişdir ki, qaz və benzol buxarı molekulları ilk növbədə boşluqları dolduraraq atom və elektron sıxlığının paylanmasıdakı kontrastlığı zəiflədir ki, bu da elektrik, optik xarakteristikalarda ossilyasiyaların, o cümlədən optik şəffaflığın azalmasına səbəb olur.

Tədqiq olunan maddənin termik buxarlandırma üsulu ilə alınan nazik təbəqəli nümunələrində optik buraxma spektrlərinin əsas nəticələri WINASPEKT paket proqram təminatından istifadə olunaraq avtomatik rejimdə komputərə verilmişdir. Nəticələrin komputərə verilməsi spektrofotometrin RS-232 interfeysinin vasitəsilə əldə edilmişdir. Tədqiqat zamanı optik buraxma əmsalı (T) dalğa uzunluğunun $190 \div 1100 \text{ nm}$ intervalında birşüalı spektroskopiya metodu ilə tədqiq olunmuşdur. Təcrübə zamanı spektrofotometr 2 nm enlikli şüa keçidi aralığına köklənmişdir. Ölçmələr otaq temperaturunda yerinə yetirilmişdir. Dissertasiya işində tədqiq olunan

yarımkeçirici materialların optik udulma spektri əsasən udulma əmsalının maddənin üzərinə düşən fotonun enerjisindən asılılığı ilə fərqlənən üç oblastdan ibarətdir:

- 1) Zəif udulma oblastı ($\alpha < 1 \text{ sm}^{-1}$)
- 2) Aralıq və urbax qanununa tabe olan eksponensial udulma oblastı ($\alpha = 1 \div 10^3 \text{ sm}^{-1}$).
- 3) Üstlü asılılıq oblastı ($\alpha \geq 10^4 \text{ sm}^{-1}$).

Xüsusilə optik buraxma spektrinin yaxın infraqırmızı oblastında karbohidrogen mühitinin təsirləri göstərir ki, optik buraxma əmsalının azalması karbohidrogen mühitinin miqdarından və növündən ciddi şəkildə asılıdır. Qeyd oluna asılılığı daha aydın şəkildə müəyyənləşdirmək üçün şəkil 4.3.1-də spektrin yaxın infraqırmızı oblastında ($\lambda=930 \text{ nm}$) optik buraxma əmsalının (T) qiymətinin alifatik (butan) və tsiklik zəncir quruluşuna malik karbohidrogen mühiti (benzol) miqdarından asılılığı təsvir olunmuşdur. Alınan eksperimental nəticələrin ümumiləşmiş müqayisəli analizləri göstərir ki, açıq zəncir quruluşlu butan qazı ilə müqayisədə qapalı zəncir

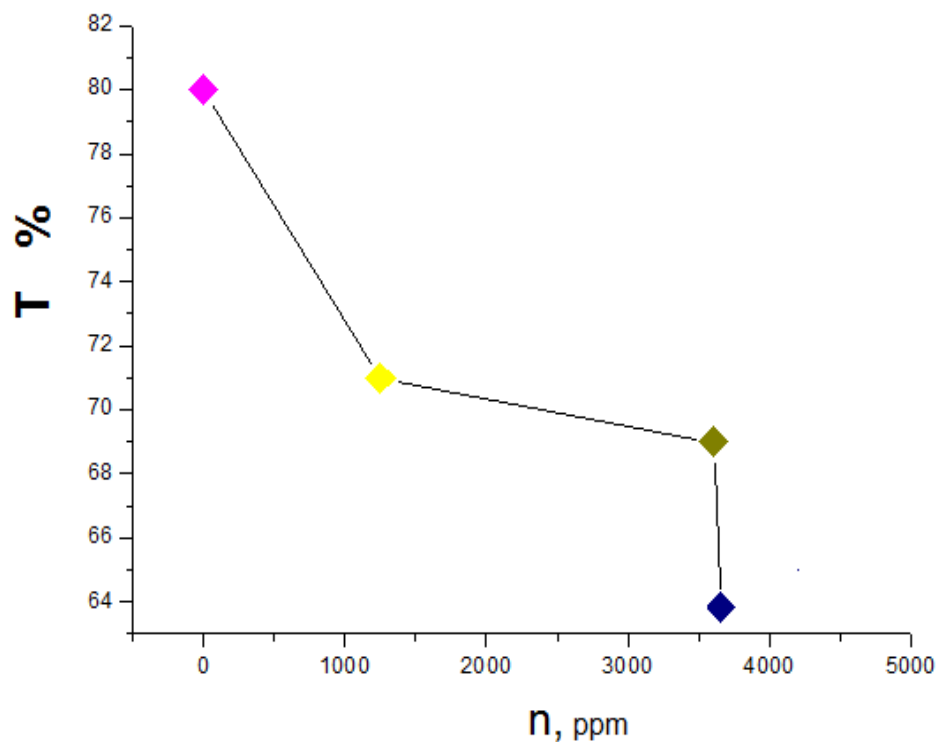


Şəkil 4.3.1. Alifatik (butan) və tsiklik (benzol) zəncir quruluşlarına malik karbohidrogen mühitinin $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ xalkogenid şüşəvari nazik təbəqəsinin optik buraxma spektrinə təsiri: $t=10$ dəq.

quruluşuna malik olan benzol buxarı mühitinin tədqiq olunan maddənin vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə alınan nazik təbəqəsinin optik buraxma əmsalının azalmasına daha üstün təsir göstərməsi onların molekullarının diametral və uzunluq

ölçülərinin və o cümlədən rabitə növü, rabitə bucağı, əlaqəliliyi və uzunluğunun fərqlənməsi ilə əlaqələndirilə bilər. Şəkil 4.3.1-də təsvir olunan spektral asılılıqdan göründüyü kimi, karbohidrogen olmayan mühitdə yerləşdirilən nazik təbəqənin spektrin yaxın infraqırmızı oblastında optik buraxma əmsalının qiyməti $T \sim 80\%$ ətrafında dəyişir.

Lakin, karbohidrogen mühitində saxlandıqddan sonra optik buraxma əmsalının qiyməti əhəmiyyətli şəkildə azalır. Qapalı kamerada bərabər saxlanma müddətində ($t=10$ dəq) butan qazının miqdarı 0-3600 ppm qədər artarsa optik buraxma əmsalının qiyməti təqribən 11 faiz azalır (şəkil 4.3.2).



Şəkil 4.3.2. Spektrin yaxın infraqırmızı oblastında ($\lambda=930$ nm) optik buraxma əmsalının (T) qiymətinin alifatik (butan) və tsiklik zəncir quruluşuna malik karbohidrogen mühiti (benzol) miqdarından asılılığı.

Lakin, eyni təsir müddəti şəraitini təmin etməklə alınan nəticələr göstərir ki, tsiklik zəncir quruluşuna malik karbohidrogen mühitinin (benzol) təsiri nəticəsində optik buraxma əmsalı kəskin azalmaya məruz qalır. Yəni, bu halda optik buraxma əmsalının qiyməti 15 % azalmaya məruz qalır. Alınan nəticələr göstərir ki, açıq zəncir

quruluşlu butan qazı ilə müqayisədə qapalı zəncir quruluşuna malik olan benzol buxarı mühitinin tədqiq olunan maddənin optik buraxma əmsalına daha üstün təsir göstərməsi benzol və butan molekulların diametral və uzunluq ölçülərinin ($d=6 \text{ \AA}$; $L=5,7 \text{ \AA}$ və $d=4,9 \text{ \AA}$; $L=7,78 \text{ \AA}$), o cümlədən rabitə növü, əlaqəliliyi və uzunluğunun fərqlənməsi ilə əlaqələndirilə bilər. Boşluq-klaster modelinin tətbiqi nəticəsində belə qənaətə gəlinir ki, uzunluq ölçüləri nisbətən kiçik olan benzol molekulu boşluqlara toplanaraq optik buraxma əmsalının daha kəskin azalmasına səbəb olur.

Beləliklə, propan-butan qaz qarışığı mühitinin $\text{Al-Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}\text{-Te}$ sendviç strukturunun volt–amper xarakteristikasına (VAX) təsiri tədqiq olunaraq göstərilmişdir ki, qaz atomlarının təsiri ilə VAX-da osilyasiyaların tədricən zəifləyərək yox olması neytral qaz atomlarının aşağı atomar sıxlıqlı oblastlara və ya məsələlərə toplanması nəticəsində baş verir. Fərz olunur ki, məsələlərə toplanan neytral qaz atomları U^- - mərkəzlərin ionlaşma proseslərinin zəifləməsinə, yükdaşıyıcıların həmin mərkəzlər tərəfindən periodik zəbt olunması proseslərinin isə sürətlənməsinə səbəb olur. Bunun nəticəsində təcrübi kamerada qazın miqdarının artması nümunənin müqavimətinin artmasına gətirir.

Butan qazı və benzol buxarı mühitində $\text{Al-Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}\text{-Te}$ sendviç strukturlarının volt-amper xarakteristikası sabit cərəyan metodu ilə tədqiq olunaraq göstərilmişdir ki, istər alifatik, istərsədə tsiklik zəncir quruluşlarına malik karbohidrogen mühitinin təsiri nəticəsində volt-amper xarakteristikanın cərəyan osilyasiyaları zəifləyərək aradan qalxır. Osilyasiyaların tədricən zəifləyərək yox olmasının səbəbi qaz atomlarının aşağı atomar sıxlıqlı oblastlara və ya məsələlərə toplanması və nəticədə U^- - mərkəzlərin ionlaşma və rekombinasiya proseslərinə təsiri ilə bağlıdır. Açıq zəncir quruluşlu butan qazı ilə müqayisədə qapalı zəncir quruluşuna malik olan benzol buxarı mühitinin tədqiq olunan maddənin müqavimətinin artmasına daha üstün təsir göstərməsi onların molekullarının diametral və uzunluq ölçülərinin və o cümlədən rabitə növü, rabitə bucağı, əlaqəliliyi və uzunluğunun fərqlənməsi ilə əlaqələndirilir.

Müəyyən olunmuşdur ki, təcrübi kamerada butan qazı mühitində saxlanılan nazik təbəqəli nümunələrdə neytral qaz atomları aşağı atomar sıxlıqlı oblastlara və ya məsamələrə toplanması nəticəsində spektrin yaxın infraqırmızı oblastında optik şəffaflığın zəif azalmasına, spektrin görünən oblastına uyğun dalğa uzunluğunun $\lambda \sim 597\text{-}600\text{ nm}$ dar intervalında optik şəffaflığın zəif artmasına səbəb olmuşdur. Optik buraxma spektrlərinin yaxın infraqırmızı oblastında interferensiya mənzərəsinə məxsus periodik təkrarlanan maksimum və minimum zolaqların periodikliyinə butan qazının təsiri ilə pozulması boşluq və ya məsamələrə toplanan qaz atomlarının boşluq-klaster kontrastının periodikliyinə göstərdiyi maneələrlə bağlıdır. Alınan təcrübi nəticələr, xalkogenid şüşələrin optik spektrin müxtəlif oblastlarında qaza həssas olması onların fiber optik qaz sensorlarında tətbiq imkanlarına malik olduğunu göstərir.

Müəyyən olunmuşdur ki, eyni təcrübi şəraitin təmin olunduğu halda açıq zəncir quruluşlu butan qazı ilə müqayisədə qapalı zəncir quruluşuna malik olan benzol buxarı mühitinin tədqiq olunan maddənin optik buraxma əmsalına daha üstün təsir göstərməsi benzol və butan molekulların diametral və uzunluq ölçülərinin ($d=6\text{ Å}^0$; $L=5,7\text{ Å}^0$ və $d=4,9\text{ Å}^0$; $L=7,78\text{ Å}^0$), o cümlədən rabitə növü, əlaqəliliyi və uzunluğunun fərqlənməsi ilə əlaqələndirilə bilər. Boşluq-klaster modelinin tətbiqi nəticəsində belə qənaətə gəlinir ki, uzunluq ölçüləri nisbətən kiçik olan benzol molekulu boşluqlara toplanaraq optik buraxma əmsalının daha kəskin azalmasına səbəb olur.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari maddələrinin lokal quruluşuna və şüşələşmə proseslərinin tədqiqinə Rentgen şüalarının difraksiyası, diferensial skanlayıcı kalorimetriya metodları, laylı quruluş, topoloji məhdudiyyətlər və kimyəvi nizamlanmış şəbəkə modelləri tətbiq olunaraq göstərilmişdir ki, $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$ tərkibi topoloji ($f \sim 0$), kimyəvi nizamlılıq ($R=1$) halına yaxın və kristallaşmaya ($\Delta T_{c-g} \sim 87$ K) davamlı olub, passiv fiber optik materiallarda perspektiv tətbiq imkanlarına malikdir.
2. Müəyyən olunmuşdur ki, topoloji nizamlılıq şərtinə yaxın olan ($f \sim 0$; $N_{co} \sim 3$) maddələrdə kristallaşmanın sürət əmsalı (ICR) aşağı olmaqla yanaşı, şüşə və kristallaşma temperaturlarının fərqinin ($\Delta T_{c-g} = 71 \div 87$ K) nisbətən yüksək olması amorf matrisanı əmələ gətirən tetraedrik ($\text{GeS}_{4/2}$, $\text{GeSe}_{4/2}$) və piramidal ($\text{AsSe}_{3/2}$) quruluş elementlərinin nisbi konsentrasiyasının yüksək olması ilə bağlıdır.
3. Germaniumun atom faiz miqdarı yüksək olan $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ tərkibində şüşə və kristallaşma temperaturları fərqinin (ΔT_{c-g}) nəzərə cəpacaq səviyyədə azalması ($\Delta T_{c-g} = 60$ K), kristallaşmanın sürət əmsalının (ICR) və həcmi payının temperaturdan asılılığını xarakterizə edən qüvvət üstünün (n) isə artması maddədə zəif lokal quruluş transformasiyası ilə əlaqədardır.
4. Müəyyən olunmuşdur ki, Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari sistemlərinin optik udulma spektrində Taus asılılığının $[(\alpha \cdot h\nu)^{1/n} \sim f(h\nu)]$ qüvvət üstünün (n) tərs qiymətinin $m=1/n=0.5$ -dən fərqli qiymətlərə malik olması sərbəst elektron halları sıxlığının enerjiden asılılığının parabolik haldan kənaraçıxması ilə bağlı olub, tədqiq olunan maddələrin fraktal təbiəti ilə əlaqədardır.
5. Kimyəvi nizamlı şəbəkə modelinə (CON) əsasən göstərilmişdir ki, şüşəvari matrisin formalaşmasında mühüm rol oynayan tetraedrik quruluş elementlərinin ($\text{GeS}_{4/2}$, $\text{GeSe}_{4/2}$) ümumi nisbi payı piramidaldan ($\text{AsSe}_{3/2}$) üstün olan tərkiblərdə ($\text{Ge}_{17.5}\text{As}_{15}\text{Se}_{52.5}\text{S}_{15}$, $\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{Se}_{37}\text{S}_{20}$, $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{S}_{25}$, $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{Se}_{26}\text{S}_{30}$) fraktal fəza

ölçülərinin ($D=3,54; 3,35; 3,587; 3,1$) daha böyük olması məhdudiyyətlər miqdarının (N_{co}) və orta rabitə enerjisinin ($\langle E \rangle$) qiymətlərinin yüksək olması ilə bağlıdır.

6. Müəyyən olunmuşdur ki, $Ge_{17.5}As_{15}Se_{52.5}S_{15}$, $Ge_{24}As_{19}Se_{37}S_{20}$, $Ge_{25}As_{10}Se_{40}S_{25}$, $Ge_{26}As_{18}Se_{26}S_{30}$ tərkiblərində Porod asılılığının qüvvət üstünün (n_p) $1 < n_p < 3$ intervalında dəyişən qiymətlərlə xarakterizə olunması nahamar səthli səpici mərkəzlərin həcmi fraktallara çevrildiyini sübut edir.

7. Alifatik və tsiklik zəncir quruluşlarına malik karbohidrogen mühitində $Al-Ge_{33}As_{17}S_{35}Se_{15}-Te$ sendviç strukturunun volt-ampere xarakteristikası sabit cərəyan metodu ilə tədqiq olunaraq göstərilmişdir ki, qaz atomlarının aşağı sıxlıqlı oblastlara və ya məsələlərə toplanması U^- -mərkəzlərinin ionlaşma və rekombinasiya proseslərinə ciddi təsir edərək cərəyan ossilyasiyalarının kəskin zəifləməsinə səbəb olur ki, bu da tədqiq olunan maddələrin tətbiqi baxımdan sensitiv xüsusiyyətlərə malik olmasını göstərir.

DƏRC OLUNMUŞ ELMİ İŞLƏRİN SİYAHISI

1. Mehdiyeva S.İ., Ələkbərov R.İ., Məmmədov S.M., / Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari sistemində rentgen difraksiya səpilməsi. // Azerbaijan Journal of Physics, - 2021; XXVII, 4, s.7-10
2. Mehdiyeva S.İ., Ələkbərov R.İ., Məmmədov S.M / Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari maddələrində lokal quruluşun tədqiqi. / Akademik L.M. İmanovun 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Molekulyar spektroskopiya mövzusunda konfrans Azərbaycan və rus dillərində məqalələr. -Bakı-Şuşa, - 21-22 Sentyabr, -2022, -s.125-127
3. Mehdiyeva S.İ., Ələkbərov R.İ., Məmmədov S.M. / Molekulyar quruluş modeli əsasında Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari sistemində Raman səpilməsinin tədqiqi, H. Əliyevin 100 illiyinə həsr olunmuş nəzəri və tətbiqi fizikanın inkişafı mövzusunda beynəlxalq konfrans. Azerbaijan Journal of Physics. Section: C Conference H.A. Aliyev.-Bak; -08-09 June, -2023. -s.55-59
4. Alekberov R.I., Mekhtiyeva S.I., Mammadov S.M., / Peculiarities of topological phase transitions in Ge-As-Se and Ge-As-Se-S multicomponent chalcogenide glassy systems, Конференция; Аморфные и микрокристаллические полупроводники.- Санкт-Петербург, -3-5 июля 2023. -с.74-75.
5. Alekberov R.I., Mekhtiyeva S.I., Mammadov S.M. / Study of correlations between glass-transition temperature and local structure of Ge-As-Se, Ge-As-Se-S chalcogenide glasses. / Philosophical Magazine. Part A: Materials Science, -2023, 103(19), -p.1828-1841
6. Mekhtiyeva S.I., Alekberov R.I, Mammadov S.M. / Study of local structure and thermal properties in fiber optics Ge-As-Se-S chalcogenide glass materials, International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT). LS-I-10, - Samara, - September 18-21, -2023, -p.154.
7. Alekberov R.I., Mekhtiyeva S.I., Mammadov S.M. / Glass transition, thermal stability and glass-forming tendency of Ge-As-Se-S glassy systems. / Journal of the Korean Physical Society, -2024;84: -p.694–702
8. Mehdiyeva S.I. Propan-butan qaz qarışığına malik mühitdə Al-Ge₃₃As₁₇S₃₅Se₁₅-Te

- sendviç strukturunun volt–amper xarakteristikasının tədqiqi./ Mehdiyeva S.I., Ələkbərov R.I., Məmmədov S.M. [et al.] // Azerbaijan Journal of Physics, -2024; -2024, -s.23-27
9. Mehdiyeva S.İ., Ələkbərov R.İ., Məmmədov S.M./ Ge-As-S-Se xalkogenid şüşəvari sistemində kristallaşma prosesinin tədqiqi. // Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri Beynəlxalq Elmi Konfrans, V hissə, -Gəncə, -3-4 may, -2024, -s.68-70
 10. Mehdiyeva S.İ., Ələkbərov R.İ., Məmmədov S.M. / Ge-As-S-Se xalkogenid şüşəvari sistemində kristallaşma prosesləri, Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının xəbərləri, Fizika və Astronomiya, -2024; XLIV, 2, -s.17-23
 11. Mehdiyeva S.İ. Alifatik və tsiklik zəncir quruluşlarına malik karbohidrogen mühitinin $\text{Al-Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{S}_{35}\text{Se}_{15}\text{-Te}$ sendviç strukturunun volt–amper xarakteristikasına təsiri, / Mehdiyeva S.I., Ələkbərov R.I., Məmmədov S.M. [et al.] // Azerbaijan Journal of Physics. Section: C. Fizikanın aktual problemləri mövzusunda Beynəlxalq Elmi Konfrans / - Naxçıvan, 5-8 iyun, - 2024. –s.4-7
 12. Alekberov R.I., Mekhtiyeva S.I., Mammadov S.M. Glass-forming tendency in fiber optics Ge-As-Se-S chalcogenide glass materials, The 31th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT), -Vladivostok, -September 23-27, -2024, -p.134
 13. Alekberov, R.I. Influence of hydrocarbon environment on electrical characteristics of Ge-As-Se-S chalcogenide glass system. / Alekberov R.I., Mekhtiyeva S.I., Mammadov S.M. [et al.] // Journal of advances in physics, -2024; 22, -p.249-255
 14. Alekberov, R.I. The influence of a hydrocarbon environment with aliphatic and cyclic chain structures on the volt-ampere characteristic of the $\text{Al-Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{S}_{35}\text{Se}_{15}\text{-Te}$ sandwich structure, / Alekberov R.I., Mekhtiyeva S.I., Mammadov S.M. [et al.] // Chalcogenide Letters, vol. 21, N 11 (2024), pp 927-931
 15. Məmmədov, S.M. Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari sistemində optik udulmanın spektral asılılığının riyazi uzlaşdırma üsulu ilə tədqiqi, Azerbaijan Journal of Physics, -2025; XXXII; 3, -s.10-16

İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

- [1] Mehdiyeva, S.I., Ələkbərov, R.I., Məmmədov, S.M. / Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari sistemində rentgen difraksiya səpilməsi // Azerbaijan Journal of Physics, - 2021, XXVII, 4, -s.7-10
- [2] Mehdiyeva, S.I. Propan-butan qaz qarışığına malik mühitdə Al-Ge₃₃As₁₇S₃₅Se₁₅-Te sendviç strukturunun volt–amper xarakteristikasının tədqiqi / S.İ. Mehdiyeva, R.İ. Ələkbərov, S.M. Məmmədov [et al.] // Azerbaijan Journal of Physics, -2024; XXX, 1, -s.23-27
- [3] Məmmədov, S.M. / Ge-As-Se-S xalkogenid şüşəvari sistemində optik udulmanın spektral asılılığının riyazi uzlaşdırma üsulu ilə tədqiqi. //Azerbaijan Journal of Physics, -2025; XXXI, 3, -s.10-16
- [4] Abd-el Salam, M.N. Experimental and theoretical studies of glass and crystallization kinetics of semiconducting As₄₀Se₄₀Ag₂₀ chalcogenide glass. / Mohamed N. Abd-el Salam, E.R. Shaaban, F. Benabdallah [et al.] // Physica B, - 2021; 8, -p.412745
- [5] Abd-el Salam, M.N. The crystallization kinetics studies of the two crystallization stages of As_{37.5}Se_{37.5}Ag₂₅ glass using the model-fitting and model-free approaches / M.N. Abd-el Salam, M. Mohamed, E.R. Shaaban [et al.] // Chin. J. Phys., -2019; 60, - p.35–47.
- [6] Abd-Elrahman, M.I. Optical and electrical properties of thermally evaporated Se₉₀Sb₁₀ thin film. / M.I. Abd-Elrahman, A.A. Abu-Sehly, Sherouk Sh. El-sonbaty [et al.] // Materials Science and Engineering B, -2018; V.232–235, -p.8-14
- [7] Abdollahramezani, S. Tunable nanophotonics enabled by chalcogenide phase-change materials. / Abdollahramezani, S.; Hemmatyar, O.; Taghinejad, H. [et al.] // Nanophotonics, -2020, 9, -p.1189–1241.
- [8] Abu-Sehly, A.A. Tuning optical properties of thin films based on selenium tellurium. / A.A. Abu-Sehly, M. Rashad, M.M. Hafiz [et al.] // Optical Materials, - 2020; 109, -p.110291
- [9] Adam, J.L., Zhang, X. Chalcogenide Glasses, Preparation, Properties and

Applications/ J.L. Adam, X. Zhang, –Cambridge: Woodhead Publishing Limited, –2014,-703p.

[10] Alekberov, R.I. Study of Raman scattering in As–Se chalcogenide glasses by applying of partial pair correlation functions / R. R. Alekberov, S. Mekhtiyeva, R. Babayeva [et al.] // Indian Journal of Physics, -2024; 98(14), -p.4671–4675

[11] Alekberov, R.I., Mekhtiyeva, S.I., Mammadov, S.M. / Study of correlations between glass-transition temperature and local structure of Ge-As-Se, Ge-As-Se-S chalcogenide glasses. / Philosophical Magazine. Part A: Materials Science, -2023, 103(19), -p.1828-1841

[12] Alekberov, R.I. Raman scattering in As-Se-S and As-Se-Te Chalcogenide vitreous semiconductors. Alekberov, R.I., Mekhtiyeva, S.I., Isayeva, G.A. [et al.] // Semiconductors, -2014; 48, -p.800–803

[13] Alekberov, R.I. The local structure of AsSeS chalcogenide glasses studied by neutron diffraction and Raman scattering. / Alekberov R.I., Mekhtiyeva S.I., Isayev A.I. [et al] // Journal of Non-Crystalline Solids, -2017; 470, -p.152-159

[14] Anderson, P.W. / Model for the electronics structure of amorphous semiconductors // Phys. Rev. Lett, –1975, 37(15),–p.953-955

[15] Aryana, K. Tuning network topology and vibrational mode localization to achieve ultralow thermal conductivity in amorphous chalcogenides. / Aryana, K., Stewart, D.A., Gaskins, J.T. [et al.] // Nat Commun, -2021; 12, -p.2817.

[16] Badamchi, B. Chalcogenide Glass-Capped Fiber-Optic Sensor for Real-Time Temperature Monitoring in Extreme Environments / Bahareh Badamchi, Al-Amin Ahmed Simon, Maria Mitkova [et al.]// Sensors, -2021, 21(5), -p.1616;

[17] Bavafa, P., Rezvani, M. / Effect of Sn doping in Optical properties of Se-Ge glass and glass-ceramics. / Results in Physics, -2018; 10, -p.777-783

[18] Baloh, P. The interplay between the topology of nanoclusters and the characteristic of boson peak in As-S glasses. / Pavlo Baloh, Vladimír Tkáč, Róbert Tarasenko [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids, -2024; 631, -p.122913

[19] Biswas, D. Investigation of elastic moduli, thermal and optical parameters of Se-Te-Ge chalcogenide glasses doped with varying arsenic. / Dipankar Biswas, Rittwick

- Mondal, Premananda Chatterjee [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*, -2025; 699, -p.416841
- [20] Boolchand, P., Georgiev, D.G., Goodman, B. / Discovery of the intermediate phase in chalcogenide glasses. // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* -2001; 3(3), -p.703–720
- [21] Brunetti, R., Jacoboni, C., Rudan, M. / The role of band-tail states on the electric properties of amorphous oxides. // *J. Appl. Phys.* -2024; 136, -p.085701
- [22] Burr, G.W. Recent progress in phase-change memory technology. / Burr G.W.; Brightsky M.J.; Sebastian A. [et al.]//*IEEE J. Etcas*, -2016; 6, -p.146–162.
- [23] Chahal, S., Ramesh K. Glass formation, thermal stability and fragility minimum in Ge-Te-Se glasses. / *Materials Research Bulletin*, -2022; 152, -p. 111833
- [24] Chen, B. Seeing is Believing: In Situ/Operando Optical Microscopy for Probing Electrochemical Energy Systems. / Binbin Chen, Hao Zhang, Jin Xuan, [et al.] // *Advanced Materials Technologies*. -2020; 5(10), -p.2000555
- [25] Christie, J.K. / Review: understanding the properties of amorphous materials with high-performance computing methods. / *Philos Trans A Math Phys Eng Sci.* -2023; 381(2250), -p.20220251
- [26] Choi, J. Nonlinear characterization of GeSbS chalcogenide glass waveguides. / Choi, J., Han, Z., Sohn, BU. [et al.] // *Sci Rep*, -2016; 6, -p.39234.
- [27] Ciobanu, M. First Sharp Diffraction Peak features of the intermediate phase glasses and amorphous thin films in the non-stoichiometric $(\text{GeS}_4)_x(\text{AsS}_3)_{1-x}$ system. / M. Ciobanu, A.C. Galca, F. Sav [et al.] // *Thin Solid Films*, -2023; 773, -p.139828
- [28] Deringer, V.L. Realistic Atomistic Structure of Amorphous Silicon from Machine-Learning-Driven Molecular Dynamics. / Volker L. Deringer, Noam Bernstein, Albert P. Bartók [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*, -2018; 9(11), -p.2879-2885
- [29] Delullier, P. Photosensitivity of Infrared Glasses under Femtosecond Laser Direct Writing for mid-IR Applications. / Pierre Delullier, Laurent Calvez, Guillaume Druart [et al.] // *Appl. Sci.* -2022; 12(17), -p.8813

- [30] Dongol, M. Impact of sulfur content on structural and optical properties of $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{S}_x$ chalcogenide glasses thin films / M. Dongol, A.F. Elhady, M.S. Ebied [et al.] // Optical Materials. -2018; 78, -p.266-272
- [31] Dory, J.-B. Ge–Sb–S–Se–Te amorphous chalcogenide thin films towards on-chip nonlinear photonic devices. Dory, J.-B., Castro-Chavarria, C., Verdy, A. [et al.] // Scientific Reports, -2020; 10(1), -p.11894
- [32] Dory, J.B. Origin of the Unusual High Optical Nonlinearities Observed in Glassy Chalcogenides, / J.-B. Dory, M. Ibnoussina, J.-Y. Raty [et al.] // Adv. Opt. Mater. -2023; 11(24), -p.2301154
- [33] Dow, J.D. and Redfield, D. /Electro absorption in Semiconductors: The Excitonic Absorption Edge. // Phys. Rev. B, - 1970, -p.3358
- [34] Elliott, S.R. Physics of Amorphous Materials/ S.R. Elliott– New York: Longman Inc, –1984. –401p.
- [35] Elliott, S.R. / Extended range order, interstitial voids and the first sharp diffraction peak of network glasses//J. Non Crystalline Solids,-1995, 182(1),-p.40-48.
- [36] Elliott S.R. / Medium-range structural order in covalent amorphous solids // Nature, -1991, 354,-p.445-452,
- [37] Fabian, M. Reverse Monte Carlo modeling of the neutron and X-ray diffraction data for new chalcogenide Ge–Sb–S(Se)–Te glasses. / Fabian, M.; Svab, E.; Pamukchieva, V. [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids, -2013; 74(10), -p.1355–1362.
- [38] Farid, A.S. Glass transition, thermal stability and glass-forming tendency of $\text{Se}_{85}\text{Te}_{10}\text{X}_5$ (X = In, Sn) chalcogenide glasses / A.S.Farid, N.A.Hegab, E.Abd El-Wahabb [et al.] // International Journal of Scientific Engineering Research, -2016; 7(2), -p.536-543
- [39] Ferhati, H., Djeflal, F. / New high performance ultraviolet (MSM) TiO_2 /glass photodetector based on diffraction grating for optoelectronic applications. / Optic, - 2016; 127, -p.7202-7209.
- [40] Fernández-Martínez, M. Fractal Dimension for Fractal Structures/ Manuel Fernández-Martínez , Juan Luis García Guirao , Miguel Ángel Sánchez-Granero [et

- al.], Part of the book series: SEMA SIMAI Springer Series, -Cham:Springer Cham, -2019, -217s.
- [41] Ghayebloo, M., Tavoosi M., Rezvani M. / Compositional Modification of Se-Ge-Sb Chalcogenide Glasses by addition of Arsenic Element, Journal of Infrared Physics and Technology, -2017; 83, -p.62-67.
- [42] Golovchak, R. Chemical order in Ga or Sb modified germanium sulfide glasses around stoichiometry: High-resolution XPS and Raman studies. / R. Golovchak, V. Nazabal, B. Bureau [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids, -2018; 499, -p.237–244
- [43] Goncalves, C. New Candidate Multicomponent Chalcogenide Glasses for Supercontinuum Generation. / Goncalves, C.; Kang, M.; Sohn, B.-U. [et al.] // Appl. Sci., -2018; 8(11), -p.2082.
- [44] Gordy, W. / A Relation between Bond Force Constants, Bond Orders, Bond Lengths, and the Electronegativities of the Bonded Atoms// The Journal of Chemical Physics, -1946; 14, -p.305-320
- [45] Guillaume, G. Evolution of glass properties during a substitution of S by Se in $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ glass network. / Guillaume Guery, J. David Musgraves, Christine Labrugere [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids, -2012; 358(15), -p.1740-1745
- [46] Gu, R. How arsenic makes amorphous GeSe a robust chalcogenide glass for advanced memory integration. / Gu R., Xu M., Qiao C. [et al.] // Scripta Materialia, -2022; 218, -p.114834
- [47] Halenkovič, T. Linear and nonlinear optical properties of co-sputtered Ge-Sb-Se amorphous thin films. / Tomáš Halenkovič, Jan Gutwirth, Tintu Kuriakose [et al.] // Optics Letters, -2020; 45(6), -p.1523-1526
- [48] Hammouda, B. Probing nanoscale structures-the SANS toolbox / B.Hammouda, -USA: National Institute of Standards and Technology Center for Neutron Research Gaithersburg, MD 20899-6102, -2010.-692p.
- [49] He, X.F. / Fractional dimensionality and fractional derivative spectra of interband optical transitions. // Phys. Rev. B, -1990, 42, -p.11751
- [50] Herzberg, G. / Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. /G

- Herzberg. -Van Nostrand-Reinhold, New York, -1945, 632p.
- [51] Hruby, A. / Evaluation of Glass-Forming Tendency by Means of DTA // J. Physics B, vol. 22, -1972. -p.1187-1193
- [52] Isaev, A.I. Influence of topological features and U^- - centers on electric charge carrying at strong electric fields in $GexAsyTe_{100-x-y}$ amorphous films / A.I. Isaev, / Isaev A.I., S.I. Mekhtiyeva, H.I. Mammadova [et al.] // Functional Materials, -2023; 1, -p.28-34.
- [53] Jones, R.O. / Phase change memory materials: Rationalizing the dominance of Ge/Sb/Te alloys. / Phys. Rev. B, -2020; 101, -p.024103
- [54] Karaksina, E.V. Effect of Ge-rich Ga-Ge-Sb-Se glass composition on the optical and thermal properties. / E.V. Karaksina, V.S. Shiryaev, A.I. Filatov [et al.] // Optical Materials, -2020; 104, -p.109943
- [55] Knotek, P. The density, nanohardness and some optical properties of As–S and As–Se chalcogenide bulk glasses and thin films / P. Knotek, P. Kutálek, E. Černošková [et al.]. // RSC Adv., -2020; 10, -p.42744-42753
- [56] Kobayashi, K. Machine learning molecular dynamics reveals the structural origin of the first sharp diffraction peak in high-density silica glasses. / Kobayashi, K., Okumura, M., Nakamura, H. [et al.] // Sci Rep. - 2023;13, -p.18721
- [57] Keukelier, J. Study of SiGeAsTe and SiGeAsSe chalcogenide thin films by Raman spectroscopy and understanding of their OTS properties. / Jonas Keukelier, Wouter Devulder, Stefanie Sergeant [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids, -2024; 644, -p.123175
- [58] Kim, D. Numerical Study of Sub-Gap Density of States Dependent Electrical Characteristics in Amorphous In-Ga-Zn-O Thin-Film Transistors. /Do-Kyung Kim, Jihwan Park, Xue Zhang [et al.] // Electronics, -2020, 9(10), -p.1652
- [59] Kolobov, A.V. Structural Metastability in Chalcogenide Semiconductors: The Role of Chemical Bonding. /Alexander V. Kolobov, Yuta Saito, Paul Fons [et al.] //Physica status solidi B, -2020; 257(11), -p.2000138
- [60] Kolobov, V. Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides. / V. Kolobov. J. Tominaga. - Cham: Springer Cham, -2018, -538p.

- [61] Kolomiets, B.T. Vitreous Semiconductors (II) / Part I phys. stat. sol. -1964 (7), -p.713-731.
- [62] Kornev, K.P., Korneva, I. P. /Humidity detectors based on chalcogenide semiconductors//Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, -2005, 7(5),- p. 2359–2362.
- [63] Kumar, M. Glass formation and topology in relation to free volume, glass transition and band structure in Ge-Se-Sb chalcogenide system./ Mahesh Kumar, Jayabrata Panda, Sunanda Sharda. // Materials Today: Proseedings, -2023; 76, Part 1, -p.227-232
- [64] Lan, S. A medium-range structure motif linking amorphous and crystalline states. / Lan S., Zhu L., Wu Z. [et al]. // Nat. Mater. -2021; 20, -p1347–1352
- [65] Lee, J.H. Crystallization behavior of Ge-Sb-Se glasses in the compositional range for use as molded lenses. / Lee, Jun Ho; Yi, Jeong Han; Lee, Woo Hyung [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids, -2018; -p.21-26
- [66] Lee, T.H., Elliot, S.R. Chemical Bonding in Chalcogenides: The Concept of Multicenter Hyperbonding. / Advanced Materials, -2020; 32(28), -p.2000340
- [67] Li, W. Role of ratio in chemical bonding of As–S–Se glasses investigated by Raman, x-ray photoelectron, and extended x-ray absorption fine structure spectroscopies. / Wenyan Li, Sudipta Seal, Clara Rivero [et al]. // J. Appl. Phys., -2005; 98(5), -p.053503.
- [68] Lin, J.,Heurich, M., Obermeier, M., / Manufacture and examination of various spin-on glass films with respect to their humidity-sensitive properties// Sens. Actuators B,-1993, 13(1-3), -104-106.
- [69] Liu, F. Evaluation of the maximum transformation rate for analyzing solid-state phase transformation kinetics, / F. Liu, S. Song, F. Sommer [et al.] // Acta Mater. -2009; 57, -p. 6176–6190.
- [70] Liu, H. Challenges and opportunities in atomistic simulations of glasses: a review. / Han Liu; Zhangji Zhao; Qi Zhou [et al.] // Comptes Rendus. Géoscience, Glass, an ubiquitous material, -2022; 354, -p.35-77.
- [71] Lucas, P. Relative influence of topology, dimensionality and stoichiometry

- toward the properties of covalent network glasses. / *Front. Mater.* -2019; 6, -p. 180.
- [72] Lonergan, J. Modeling and experimental determination of physical properties of GexGaySe1-x-y chalcogenide glasses II: Optical and thermal properties. / Jason Lonergan, Charmayne Lonergan, John McCloy [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids.* -2019; 511, -p.115-124
- [73] Lucovsky, G., Martin, R.M. / Martin, A molecular model for the vibrational modes in chalcogenide glasses// *J. Non-Cryst.Solids*, -1972; -p.185–190
- [74] Luo, Y. and Flewitt, A.J. / Understanding localized states in the band tails of amorphous semiconductors exemplified by a-Si:H from the perspective of excess delocalized charges. // *Physical Review B*, -2024; 109, -p.104203
- [75] Makula, P., Pacia, M., Macyk, W. / How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, -2018; 9(23), -p.6814–6817
- [76] Mandelbrot, B.B. *The Fractal Geometry of Nature.* / B.B. Mandelbrot, New York, -Freeman, -1982, -160s.
- [77] Marple, M. Structure of Amorphous Selenium by 2D 77 Se NMR Spectroscopy: An End to the Dilemma of Chain versus Ring/ Maxwell Marple, Jackson Badger, Ivan Hung [et al.] // *Angew Chem Int Ed Engl.* -2017 (7); 56(33): -p.9777-9781.
- [78] Masai, H. Relationship between the first sharp diffraction peak and physical properties of silicon dioxide (SiO₂) glasses possessing different fictive temperatures. / Masai, Hirokazu & Kohara, Shinji & Onodera, [et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan.* -2020. 128, -p.1038-1044.
- [79] Massobrio, C. Chalcogenide glasses for innovation in applied science: Fundamental issues and new insights. / C. Massobrio, A. Bouzid, M. Boero [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*, -2020, 53 (3), -p.033002.
- [80] Micoulaut M. / Relaxation and physical aging in network glasses: A review. // *Rep. Prog. Phys.*, -2016; 79, -p.066504
- [81] Micoulaut, M. Structural properties of chalcogenide glasses and the isocoordination rule: Disentangling effects from chemistry and network topology. / Micoulaut, M. Pethes, I. Jóvári, P. [et al.] // *Phys. Rev. B.* -2022; 106(1), -p.014206

- [82] Mihai, C. Structural and optical properties of amorphous Si–Ge–Te thin films prepared by combinatorial sputtering. / C. Mihai, F. Sava, I. D. Simandan, A. C. Galca [et al.] // Scientific Reports. -2021, 11, -p.11755
- [83] Mohamed, S.K. Crystallization kinetics analysis of $\text{Ge}_{18}\text{Bi}_x\text{Se}_{82-x}$ chalcogenide glasses alloys by using non-isothermal methods // S.K. Mohamed, M.M. Abd El-Raheem, M.M. Wakkad [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids, -2023; 611, -p.122334
- [84] Morigaki, K. Electronic and Optical Properties of Amorphous Chalcogenides / Kazuo Morigaki, Sándor Kugler, Koichi Shimakawa, Amorphous Semiconductors: Structural, Optical, and Electronic Properties. -Hoboken; John Wiley & Sons Ltd. -2016, -286p.
- [85] Mott, N.F. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. 2nd ed. / Mott N.F., Davis E.A. -Oxford. Clarendon, -1979, -480s.
- [86] Neffati, R. Variations in the band gap of semiconducting glassy chalcogenides with composition. / Neffati, R., Boukhris, I., Kebaili, I. [et al.] // Philosophical Magazine. -2020; 101(4), -p.450–467.
- [87] Nims, C. Low frequency Raman Spectroscopy for micron-scale and in vivo characterization of elemental sulfur in microbial samples / Christine Nims, Brandi Cron, Maxwell Wetherington [et al.] // Sci Rep. -2019;28(9), -p.7971
- [88] Pal, S.K. Investigation of optical band-gap and related optical properties in thin-films of Ge containing Se-Te-Sn alloys. / Shiv Kumar Pal, Neeraj Mehta, H.E. Atyia [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids, -2021; -p.120399
- [89] Pankaj, R. Neural Network Quantum Molecular Dynamics, Intermediate Range Order in GeSe_2 , and Neutron Scattering Experiments. / Rajak, Pankaj; Baradwaj, Nitish; Nomura, Ken-ichi [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. -2021; 12, -p.6020–6028
- [90] Pauling, L., The Nature of the Chemical Bond./ Linus Pauling. - Cornell University Press, Ithaca, N.Y., -1960, 644s.
- [91] Pethes, I. Short range order and topology of binary Ge-S glasses, / I. Pethes, P. Jónvári, S. Michalik [et al.] // Journal of Alloys and Compounds, -2023; 936, -p.168170

- [92] Pethes, I. The structure of near stoichiometric Ge-Ga-Sb-S glasses: A reverse Monte Carlo study. / I. Pethes, V. Nazabal, R. Chahal [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids, -2019; 505, -p.340-346
- [93] Phillips, J.C., Thorpe, M.F. / Constraint Theory, Vector Percolation and Glass Formation // Solid State Communications, -1985, 53(8), -p.699-702.
- [94] Phillips J.C., Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys. J. Non-Cryst. Solids, -1979; 34(2), -p.153-181
- [95] Piarristeguy, A. Obtaining glasses in the extremely crystallizing Ge-Sb-Te phase change material / A. Piarristeguy, M. Micoulaut, R. Escalier [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids, - 2021; 562, -p.120730
- [96] Popov, A. Handbook of disordered semiconductors: Physics and Applications. - Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd, -2011, -205p
- [97] Prabhudessai, A.G. Purification and investigation of tellurium rich Te-As-Se chalcogenide glass for extended far-infrared transmission. / Akila G. Prabhudessai, Sathravada Balaji, Kaushik Biswas [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids, - 2024; 642, -p.123093
- [98] Pries, J. Switching between crystallization from the glassy and the undercooled liquid phase in phase change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. / J. Pries, S. Wei, M. Wuttig [et al.] // Adv. Mater.-2019; 31(9), -p.1900784
- [99] Qiao, C. Origin of short- and medium-range order in supercooled liquid $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ using ab initio molecular dynamics simulations. / Qiao, C., Guo, Y. R., Wang C.Z. [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics, -2020; 22(17), -p.9759-9766
- [100] Roux, S.L., Jund, P. / Influence of the cooling rate on the glass transition temperature and the structural properties of glassy GeS_2 : an ab initio molecular dynamics study. // Journal of Physics: Condensed Matter, -2007; 19(19), -p.196102
- [101] Rowlands, R.F. Structure of the Intermediate Phase Glasses GeSe_3 and GeSe_4 : The Deployment of Neutron Diffraction With Isotope Substitution. / Rowlands, Ruth F.; Zeidler, Anita; Fischer, Henry E. [et al.] // Frontiers in Materials, -2019; 6, -p.133
- [102] Sakaguchi, Y., Tamura, K. Photo-induced effects on amorphous and liquid

- selenium by pulsed laser illumination. *Z. Phys. Chem.*, -2021; 235(1-2), -p.189-212
- [103] Saturday, L. Devitrification of Bi-and Ga-containing germanium-based chalcogenide glasses// L. Saturday, C. Johnson, A. Thai [et al.] /*J. Alloys Compd.*, -2016; 674, -p.207–217
- [104] Sen, S., Mason, J.K. / Topological Constraint Theory for Network Glasses and Glass-Forming Liquids: A Rigid Polytope Approach. / *Front. Mater.*, -2019; 6, -p.213
- [105] Shamekh, A.M.A., Mahmoud A.Z., Abdel-Rahim M.A. / Electrical percolation characteristics and other electrical transport properties of amorphous $\text{Se}_{85-x}\text{Te}_{15}\text{Sb}_x$ thin films. / *Journal of Non-Crystalline Solids*, -2021; 567, -p.120931
- [106] Sharma, E. Topological behavior and glassy framework of GeTeSeGa chalcogenide glasses. / Sharma E., Hegazy H.H., Sharma V. [et al.] // *Physica B: Condensed Matter* Volume, 1 -2019; 562, -p.100-106
- [107] Shatnawi, M.T.M. The First Sharp Diffraction Peak in the Total Structure Function of Amorphous Chalcogenide Glasses: Anomalous Characteristics and Controversial Views.//*New Journal of Glass and Ceramics*, -2016; 6, -p.37-46
- [108] Shevitski, B. Tunable electronic structure in gallium chalcogenide van der Waals compounds. / Shevitski, Brian; Ulstrup, Søren; Koch, Roland J. [et al.] // *Phys. Rev. B*, -2019; 100, -p.165112
- [109] Shi, K. Sulfur chains glass formed by fast compression. / Shi, K., Dong, X., Zhao, Z. [et al.] //*Nat Commun*, -2025; 16(1), -p.357
- [110] Shin, S.Y. Structural evolutions of mixed-chalcogen Ge-Sb-S-Se glasses for use as infrared lenses. / Shin Sang Yeol; Lee Jun Ho; Kim Hyun [et al.] // *Ceramics International*, -2020; 46(11), Part A, -p.17809-17817
- [111] Shportko, K. Compositional dependencies in the vibrational properties of amorphous Ge-As-Se and Ge-Sb-Te chalcogenide alloys studied by Raman spectroscopy. / K. Shportko, L. Revutska, O. Paiuk [et al.] // *Optical Materials*, -2017; 73, -p.489-496.
- [112] Shpotyuk, M. On the glass transition temperature T_g against molar volume V_m plotting in arsenoselenide glasses. / M. Shpotyuk, J. Szlęzak, Y. Shpotyuk [et.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020; 528, -p.119758

- [113] Shuo, C. Telluride glass single mode fiber for mid and far infrared filtering / Shuo Cui, Catherine Boussard-Plédel, Johann Troles [et al.] // Optical Materials Express, -2016; 6(4), -p.971-978
- [114] Simdyankin, S. I. Simulation of physical properties of the chalcogenide glass As_2S_3 using a density-functional-based tight-binding method. / Simdyankin, S. I.; Elliott, S. R.; Hajnal, Z. [et al.] // Physical Review B, 69(14), -2004; 69(14), -p.144202
- [115] Simon, A.A.A. Phase change in Ge-Se chalcogenide glasses and its implications on optical temperature-sensing devices. / Simon, A.A.A., Badamchi, B., Subbaraman, H., Sakaguchi, Y., Mitkova, M. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. -2020; 31, -p.11211–11226.
- [116] Simon, A.A.A. Effect of Ion Irradiation on Amorphous and Crystalline Ge–Se and Their Application as Phase Change Temperature Sensor. / Ahmed Simon, A.A.; Jones, L.; Sakaguchi, Y. [et al.] // Phys. Status Solidi (b), -2020, -p.2000429
- [117] Singh, J. Advances in Amorphous Semiconductors. / Jai Singh, Koichi Shimakawa, London; Taylor Francis, -2003, -336p.
- [118] Street, R.A., Mott, N.F. / States in the gap in glassy semiconductors// Phys. Rev. Letters, –1975, 35(19),– p.1293-1296.
- [119] Skripachev, I.V. Study of the Glass Transition Temperature of As-S Glasses for the Fabrication of Chalcogenide Optical Fibers. / Igor V. Skripachev, Mohamed El-Amraoui, and Younes Messaddeq. // International Journal of Applied Glass Science, -2013; 4, -p.256–265
- [120] Soraya, M.M. Structural and thermal characteristics of $\text{Ge}_{30-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{10}\text{Se}_{60}$ ($0 \leq x \leq 20$) glasses for electronic devices / M. M. Soraya, Fouad [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, -2023; 148, -p.5927–5942
- [121] Stronski, A. Stoichiometric deviations in bond distances in the mixed As_2S_3 - As_2Se_3 system: Raman spectroscopy and EXAFS studies. / A. Stronski, T. Kavetsky, L. Revutskad [et al.] // J.Non-Cryst Solids, -2019; 521, -p.119533.
- [122] Tanaka, K. Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials/ K. Tanaka, K. Shimakawa. –New York: Springer Science+Business Media LLC, –

2011. – 259 p.

[123] Tanaka, K. / Layer structures in chalcogenide glasses.// Journal of Non-Crystalline Solids, -1988, -p.149-150

[124] Tanaka, K. Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials/ K. Tanaka, K. Shimakawa. –New York: Springer Science+Business Media LLC, – 2011. – 259s

[125] Tanaka, K. Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials./ Keiji Tanaka. - Cham: Springer Cham, -2021, -300s.

[126] Tanaka, K. Structural phase transitions in chalcogenide glasses. / Phys. Rev. B. -1989; 39(2), -p.1270–1279

[127] Tanaka, K. Amorphous Selenium and nanostructures. / K.Tanaka. - Springer Handbook of Glass, J.D. Musgraves, J. Hu, and L. Calvez, -Cham. Switzerland. - Eds. Springer Nature Switzerland AG, -2019, -p.645–685.

[128] Tanaka, K. / Fragility of 1D floppy materials. / Phys. Status Solidi B 1. -2020; 257(9), -p.2000206

[129] Tauc, J. / Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si. // Materials Research Bulletin, -1968,3, -p.37-46

[130] Tavanti, F. Hierarchical Short- and Medium-Range Order Structures in Amorphous $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ for Selectors Applications. /Francesco Tavanti, Behnood Dianat, Alessandra Catellani [et al.] //ACS Applied Electronic Materials, - 2020; 2(9), -p.2961-2969

[131] Tavoosi, M., Hosseinkhani, A., Ghasemi, A. / Fabrication and Characterization of $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ Chalcogenide Glass as an Infrared Window. / Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering, -2016; 4, 4(3), -p.25-38

[132] Thorpe, M.F. Properties and Applications of Amorphous Materials. / M.F. Thorpe, L. Tichy// Springer Science+Business Media, -2001, -450p.

[133] Tichý, L. The Chemical Threshold in Chalcogenide Glasses. Tichý, L., Tichá, H., Munzar, M. [et al.] / Dordrecht. Springer. Part of the book series: NATO Science Series. - 2001; 9, -167-176

[134] Tichy L., Ticha H. / Covalent bond approach to the glass transition temperature

- of chalcogenide glasses. // J. Noncryst. Solids, -1995, -p.141-146
- [135] Tichy, L., Ticha, H. / On the chemical threshold in chalcogenide glasses // Mater. Lett. -1994; 21, -p.313-319
- [136] Tromp, R.M. / Energy-dispersive X-ray spectroscopy in a low energy electron microscope. / Ultramicroscopy, -2024; 259, -p.113935
- [137] Tsiulyanu, D. Chalcogenide based gas sensors/ D. Tsiulyanu, S. Marian, H - D. Liess, I. Eisele // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, -2003, 5(5), -p. 1349-1354.
- [138] Tsiulyanu, D. Middle range order and elastic properties of non-stoichiometric chalcogenide glasses in the AsS_3 - GeS_4 system. / D. Tsiulyanu, S.A. Kozyukhin, M. Ciobanu // Journal of Non-Crystalline Solids, -2022; 575, -p.121207
- [139] Usuki, T. Atomic Structure and Dynamics of Unusual and Wide-Gap Phase-Change Chalcogenides: A GeTe_2 Case. / Takeshi Usuki, Chris J. Benmore, Andrey Tverjanovich, Sergei Bereznev [et al.] // Phys. Status Solidi RRL, -2024; 18, -p.2300482
- [140] Vargas, M.A., Rodríguez-Páez, J.E. / Amorphous TiO_2 nanoparticles: Synthesis and antibacterial capacity. // Journal of Non-Crystalline Solids, -2017; 459, -p.192-205
- [141] Wang, R. Structural and physical properties of $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{S}_{64.5-x}\text{Se}_{64.5(1-x)}$ glasses/ Rongping Wang, Kunlun Yan, Zhiyong Yang [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. -2015; 427, -p.16–19
- [142] Wang, T. Systematic z-scan measurements of the third order nonlinearity of chalcogenide glasses. / Ting Wang, Xin Gai, Wenhui Wei [et al.] // Opt. Mater. Express. -2014; 4(5), -p.1011-1022
- [143] Wang, Y., Dai, S. Mid-infrared supercontinuum generation in chalcogenide glass fibers: a brief review. Photonix, -2021; -p.6560
- [144] Wei, W.H. Structural, thermal and optical properties and transition threshold in Ge-Sb-Se glassy system. / Journal of Non-Crystalline Solids, -2020; 536, -p.119991
- [145] Welk, A. Analysis of electrical transport properties of amorphous oxide semiconductors by an extended percolation-based random band-edge model. / A.

- Welk, A. Reinhardt, O. Herrfurth [et al.] // Phys. Rev. -2022;17, -p.024007
- [146] Wuttig, M. Revisiting the Nature of Chemical Bonding in Chalcogenides to Explain and Design their Properties, Matthias Wuttig, Carl-Friedrich Schön, Jakob Löttering [et al.] // Adv. Mater. -2023; 35, -p.2208485
- [147] Xu, S.W. Homopolar bonds in Se-rich Ge–As–Se chalcogenide glasses. / Xu, Si-Wei; Wang, Rong-Ping; Yang, Zhi-Yong [et al.] // Chinese Phys. B, -2016; 25, -p.057105
- [148] Yan, L. / Entropy favors heterogeneous structures of networks near the rigidity threshold. / Nat Commun, -2018; 9, -p.1359
- [149] Ye, B. Influence of the selenium content on thermo-mechanical and optical properties of Ge-Ga-Sb-S chalcogenide glasses. / B. Ye, Sh. Dai, R. Wang [et al.] // Journal of Infrared Physics and Technology, -2016; 77, -p.21-26
- [150] Yuan, B., Chen H., Sen S. / Aging-Induced Structural Evolution of a GeSe₂ Glass Network: The Role of Homopolar Bonds // The Journal of Physical Chemistry B; -2022; 126,4, -p.946-952
- [151] Zallen, R. Physics of Amorphous Solids/John Wiley Sons Inc, –1998. –304 p.
- [152] Zaynobodinov, S., Ikramov, R.G. & Jalalov, R.M. Urbach energy and the tails of the density of states in amorphous semiconductors./ J Appl Spectrosc, -2011; 78, -p.223–227.
- [153] Zhang, L. Chain Breakage in the Supercooled Liquid - Liquid Transition and Re-entry of the λ -transition in Sulfur / Zhang, L., Ren, Y., Liu, X. et al. // Sci Rep., -2018 (8) 4558, -p.1-10.
- [154] Zhang, S. Observation of photobleaching in Ge-deficient Ge_{16.8}Se_{83.2} chalcogenide thin film with prolonged irradiation. / Zhang, S., Chen, Y., Wang, R. [et al.] // Sci Rep, -2017; 7, -p.14585
- [155] Zhao, X. Physical and structural properties of Ge-rich chalcogenide glass sandwiched by GeS crystalline layers. / Zhao, Xuhao; Yu, Mingqiang; Yu, Xinlan [et al.] // Ceramics International, -2018; 44(12), -p.13827-13831
- [156] Zhou, T. Review of the Precision Glass Molding of Chalcogenide Glass (ChG) for Infrared Optics Micromachines / Tianfeng Zhou, Zhanchen Zhu, Xiaohua Liu [et

al.] // Micromachines, -2018; 9(7), -p.337;

[157] Zhu, C. Correlation between composition, structure, and acousto-optic properties of $\text{As}_{100-x}\text{S}_x$ chalcogenide glasses. / Zhu C., Lijia Jin L., Liu H. [et al.] // Ceramics International, -2024; 50(14), -p.26261-26266

[158] Zhu, E. Compositional dependence of physical and structural properties in $(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$ chalcogenide glasses. / Zhu, Erwei; Zhao, Xuhao; Wang, Jingsong [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids, -2018; 489, -p.45–49

ŞƏRTİ İŞARƏLƏR

T_g – şüşələşmə temperaturu

H_r – Hruby ədədi

T_m – ərimə temperaturu

T_c – kristallaşma temperaturu

Z – koordinasiya ədədi

α - udma əmsalı

E_g - qadağan zonanın eni

İXTİSARLARIN SİYAHISI

BKDP - Birinci kəskin difraksiya pikidir

CON – Kimyəvi nizamlı şəbəkə

DSC - Diferensial skanlayıcı kalorimetriya

EDS - Energy Dispersive Spectroscopy

FWHM - full width at half maximum

ƏMK - Əks Monte-Karlo modelləşməsi

ICR – Index of crystallization rapidity

XRD - Rentgen difraksiya səpilməsi

ON – orta nizam

SEM - Skanedic Elektron Mikroskopu

TMN – Topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsi

VAX – Volt-amper xarakteristikası