

Ge-As-Se-S XALKOGENİD ŞÜŞƏVARI MADDƏLƏRİNDƏ LOKAL QURULUŞUN TƏDQIQI

S.İ. MEHDİYEV¹, R.İ. ƏLƏKBƏROV^{1,2}, S.M. MƏMMƏDOV¹

1. Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu,

Bakı, Az-1143, H.Cavid, 131, E-mail: Rahim-14@mail.ru

2. Azərbaycan Dövlət İqtisad Universiteti (UNEC), Bakı, Az 1001, İstiqlaliyyət 6

$Ge_4As_{14}Se_{82}$, $Ge_4As_{14}S_2Se_{80}$, $Ge_7As_{16}S_5Se_{72}$, $Ge_{10}As_{20}S_{10}Se_{60}$, $Ge_{17,5}As_{15}S_{15}Se_{52,5}$, $Ge_{24}As_{19}S_{20}Se_{37}$, $Ge_{25}As_{10}S_{25}Se_{40}$, $Ge_{26}As_{18}S_{30}Se_{26}$, $Ge_{33}As_{17}S_{35}Se_{15}$ tərkibləri sintez olunmuş və Rentgen difraksiya metodu, topoloji məhdudiyətlər nəzəriyyəsi (TMN) əsasında tədqiq olunmuşdur. İşdə "sərt gərginlikli" şüşə halına ($Z > 2,4$, $N_{co} > 3$) uyğun tərkiblərdə ($Ge_{17,5}As_{15}S_{15}Se_{52,5}$, $Ge_{24}As_{19}S_{20}Se_{37}$, $Ge_{25}As_{10}S_{25}Se_{40}$, $Ge_{26}As_{18}S_{30}Se_{26}$, $Ge_{33}As_{17}S_{35}Se_{15}$) orta nizamın ölçüsünün artaraq $25,37 \pm 33,74$ Å intervalında dəyişdiyi müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: Xalkogenid, şüşə, amorf, orta nizam.

PACS: 81.05.Gc, 61.80.

GİRİŞ

Hal-hazırda tərkibində germanium (Ge) olan binar xalkogenid şüşələr temperaturdan asılı olaraq faza dəyişməsinə məruz qaldığından yaddaş elementləri və ətraf mühitin temperaturuna nəzarət edən termal sensorlar kimi potensial tətbiq imkanları ətraflı şəkildə araşdırılır [1]. Xüsusilə geniş şüşələnmə oblastına malik olan Ge-Se binar xalkogenid şüşələri yüksək temperaturların ($450-528^\circ C$) və şüalanmanın təsiri ilə faza dəyişən perspektivli material olaraq təklif olunur [1]. Aparılan elmi təhlillər və sınaq təcrübələri bu maddələrin optik spektrin infraqırmızı oblastında ($3 \div 12$ mkm) daha yüksək şəffaflıq və yüksək qeyri-xətti sındırma xüsusiyyətlərinə malik olduğunu sübut edir [3-6]. Bu baxımdan təcrübələr göstərir ki, Ge-As-S maddəsində optik xassələrin dəyişməsinə kükürd (S) atomlarının təsiri dominantlıq təşkil edir [2]. Bu tədqiqatların təhlilindən alınır ki, tərkibində germanium (Ge) olan xalkogenid şüşələrin yuxarıda qeyd olunan sahələrdə tətbiq imkanlarının dəqiqliklə müəyyən edilməsi stabil şüşə halına uyğun müxtəlif tərkiblərin alınmasını və onların lokal quruluş xüsusiyyətlərinin müxtəlif uğurlu modellər əsasında ətraflı araşdırılmasını tələb edir.

Təqdim olunan məqalənin əsas elmi məqsədi Ge-As-Se-S maddəsinin müxtəlif şüşə hallarına uyğun tərkiblərinin alınması və onların lokal quruluşunun topoloji məhdudiyətlər nəzəriyyəsi (TMN) əsasında tədqiqidir.

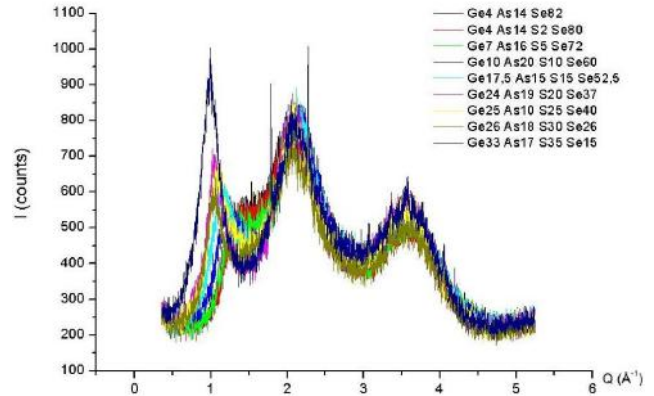
TƏCRÜBƏNİN METODİKASI

$Ge_4As_{14}Se_{82}$, $Ge_4As_{14}S_2Se_{80}$, $Ge_7As_{16}S_5Se_{72}$, $Ge_{10}As_{20}S_{10}Se_{60}$, $Ge_{17,5}As_{15}S_{15}Se_{52,5}$, $Ge_{24}As_{19}S_{20}Se_{37}$, $Ge_{25}As_{10}S_{25}Se_{40}$, $Ge_{26}As_{18}S_{30}Se_{26}$, $Ge_{33}As_{17}S_{35}Se_{15}$ maddələri fırlanan soba üsulu ilə sintez olunmuşdur. Maddələrin sintezi $950^\circ C$ temperaturda yerinə yetirilmişdir. Sintezin yüksək temperaturda aparılması nəticəsində tərkibə daxil olan bütün komponentlərin mümkün qədər az özlülüklə bir-birinə qarışmasına nail olunmuşdur. Sintez olunan tərkiblərin bircinsliyini təmin etmək üçün $950^\circ C$ temperaturda 11 saat ərzində saxlanılmış və sintez prosesinin sonu söndürülmüş fırlanan soba rejimində həyata keçirilmişdir. Tədqiqat zamanı

alınmış təbəqələrin rentgen quruluş analizi D2 PHASER toz difraktometri vasitəsilə edilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-də mürəkkəb komponentli $Ge_4As_{14}Se_{82}$, $Ge_4As_{14}S_2Se_{80}$, $Ge_7As_{16}S_5Se_{72}$, $Ge_{10}As_{20}S_{10}Se_{60}$, $Ge_{17,5}As_{15}S_{15}Se_{52,5}$, $Ge_{24}As_{19}S_{20}Se_{37}$, $Ge_{25}As_{10}S_{25}Se_{40}$, $Ge_{26}As_{18}S_{30}Se_{26}$, $Ge_{33}As_{17}S_{35}Se_{15}$ XŞY tərkiblərinin Rentgen difraksiya səpilməsi spektrləri təsvir olunmuşdur.



Şəkil 1. Ge-As-Se və Ge-As-Se-S XŞY-tərkiblərinin Rentgen difraksiya səpilmə ayrılışı.

Göründüyü kimi, tədqiq olunan bütün tərkiblərə məxsus difraksiya səpilmə spektrləri üçün səpilmə vektorunun $Q=0,99 \div 1,41$ Å⁻¹ intervalında birinci kəskin difraksiya piki (BKDP) müşahidə olunur. Bu nəticə müxtəlif binar As_2Se_3 (As_2S_3), $GeSe_2$ və mürəkkəb komponentli $As_xSe_yS_{1-x-y}$, $As_xSe_yTe_{1-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%), $As_xSe_yS_{1-x-y}$, $As_xSe_yTe_{1-x-y}$ ($x=33,3$, $y=33,3$ at%) xalkogenid şüşələr üzərində aparılan Rentgen və neytron difraksiya səpilməsi təcrübələrinin nəticələrindən alınan BKDP-nin vəziyyəti ilə uyğunluq təşkil edir [7,8]. Tədqiq olunan maddələrin Rentgen difraksiya səpilməsi spektrlərində müşahidə olunan birinci kəskin difraksiya pikləri kovalent rabitəli amorf maddələrdə orta nizam quruluşunun varlığı ilə əlaqələndirilir [9]. Şəkil 1-də göstərilən bütün tərkiblər üçün BKDP-ni

xarakterizə edən bütün parametrlər (pikin vəziyyəti (Q_i), pikin yarım eni (ΔQ)) qrafiklərə əsasən, orta nizamın ölçüsü (L) aşağıdakı düsturla [10] hesablanaraq nəticələr cədvəl.1-də təsvir olunmuşdur.

$$L = 2\pi/\Delta Q \quad (1)$$

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) [11] və

orta koordinasiya ədədi (2) və (3) düsturları ilə hesablanmışdır (Cədvəl.1).

$$Z = x_i r_i + x_j r_j + x_k r_k + x_n r_n \quad (2)$$

$$R = \frac{x_i r_i + x_j r_j}{x_k r_k + x_n r_n} \quad (3)$$

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

Cədvəl 1

	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	0,28191
$Ge_4As_{14}S_2Se_{80}$	2,22	2,83	1,40	23,4098	2,55	1,11	1,44	0,15	0,26848
$Ge_7As_{16}S_5Se_{72}$	2,30	2,03	1,37	22,9649	2,75	1,15	1,60	0,08	0,27359
$Ge_{10}As_{20}S_{10}Se_{60}$	2,40	1,40	1,25	24,2631	3,00	1,20	1,80	0,00	0,25896
$Ge_{17,5}As_{15}S_{15}Se_{52,5}$	2,50	1,17	1,12	25,3764	3,25	1,25	2,00	-0,08	0,24762
$Ge_{24}As_{19}S_{20}Se_{37}$	2,67	0,75	1,02	31,3845	3,68	1,34	2,34	-0,23	0,20020
$Ge_{25}As_{10}S_{25}Se_{40}$	2,60	1,00	1,10	26,5966	3,50	1,30	2,20	-0,17	0,23624
$Ge_{26}As_{18}S_{30}Se_{26}$	2,70	0,71	1,06	27,8473	3,75	1,35	2,40	-0,25	0,22563
$Ge_{33}As_{17}S_{35}Se_{15}$	2,83	0,55	0,99	33,7461	4,08	1,42	2,66	-0,36	0,18619

Cədvəl1-də göstərilən nəticələrə topoloji məhdudiyətlər nəzəriyyəsinə [12] tətbiqindən alınır ki, tədqiq olunan $Ge_{10}As_{20}S_{10}Se_{60}$ tərkibi üçün orta koordinasiya ədədi $Z=2,4$ şərtini ödədiyindən “sıfırıncı” tezlikli rəqs modlarının xalkogenid şüşəvari şəbəkədəki payı $f=0$ -a bərabər olur. Bu isə nəzəriyyəyə görə “izostatik şüşə” halına uyğun gəlir. $Z<2,4$ - olduqda germaniumun (Ge), arseniumun (As), kükürdün (S) konsentrasiyasının azalması, selenin (Se) isə konsentrasiyasının artması nəticəsində f -in qiyməti $f=0$ -dan 0,15-ə kimi, artaraq $f>0$ şərtini ödəyir. Bunun nəticəsində (Cədvəl 1) şüşəvari şəbəkədə rabitə və bucaq məhdudiyətlərinin (N^a və N^b) miqdarı azalır ki, bu da məhdudiyətlərin 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 təkiqlər ($Ge_4As_{14}Se_{82}$, $Ge_4As_{14}S_2Se_{80}$, $Ge_7As_{16}S_5Se_{72}$) mövcud nəzəriyyəyə görə asanlıqla kristallaşma qabiliyyətinə malik olmalı idi. Doğrudan da, cədvəl 1-də təsvir olunan Rentgen difraksiya səpilməsinin nəticələri göstərir ki, məhdudiyətlərin miqdarı $N_{co}<3$ olduqda orta nizamın ölçüsü $L=24,2631$ Å -dən $L=22,2887$ Å-ə qədər qismən azalır, yəni alınan təcrübi nəticə topoloji məhdudiyətlər nəzəriyyəsinin şərtlərini ödəyir. Topoloji məhdudiyətlər nəzəriyyəsinin tələblərinə görə, orta koordinasiya ədədi (Z) və məhdudiyətlərin miqdarı (N_{co}) $Z>2,4$, $N_{co}>3$ şərtlərini ödəyirsə maddə

“sərt gərginlikli” şüşə halına keçir. Bu halda qarşılıqlı əlaqəli olan məhdudiyətlərin sayəsində tədqiq olunan maddələrə məxsus lokal şüşəvari şəbəkə qeyri stabil olur. Bu halda zəif bucaq və rabitə məhdudiyətləri nisbətən güclü daxili sıxılma və gərilmələrlə müşahidə olunan məhdudiyətlərin 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 təkiqlərdə ($Ge_{17,5}As_{15}S_{15}Se_{52,5}$, $Ge_{24}As_{19}S_{20}Se_{37}$, $Ge_{25}As_{10}S_{25}Se_{40}$, $Ge_{26}As_{18}S_{30}Se_{26}$, $Ge_{33}As_{17}S_{35}Se_{15}$) orta nizamın ölçüsü nisbətən artaraq $L=25,37\div 33,74$ Å intervalında dəyişir.

NƏTİCƏ

Göstərilmişdir ki, “izostatik şüşə” halına uyğun olan $Ge_{10}As_{20}S_{10}Se_{60}$ tərkibində orta koordinasiya ədədi $Z=2,4$ şərtini ödədiyindən “sıfırıncı” tezlikli rəqs modlarının xalkogenid şüşəvari şəbəkədəki payı $f=0$ -a bərabər olur. Müəyyən olunmuşdur ki, “sərt gərginlikli” şüşə halına ($Z>2,4$ $N_{co}>3$) uyğun təkiqlərdə ($Ge_{17,5}As_{15}S_{15}Se_{52,5}$, $Ge_{24}As_{19}S_{20}Se_{37}$, $Ge_{25}As_{10}S_{25}Se_{40}$, $Ge_{26}As_{18}S_{30}Se_{26}$, $Ge_{33}As_{17}S_{35}Se_{15}$) orta nizamın ölçüsü 25,37 Å -dən 33,74Å-ə kimi artır.

[1] A.A. Ahmed Simon, L. Jones, Y. Sakaguchi, H. Kunold, I. van Rooyen, M. Mitkova. Phys. Status Solidi (b) 2020, 2000429.

[2] YanYang, Zhiyong Yang, Pierre Lucas, Yuwei Wang, Zhijie Yang, Anping Yang, Bin Zhang,

- Haizheng Tao. Journal of Non-Crystalline Solids Volume 440, 2016, 38-42.
- [3] M. Frumar, B. Frumarova, T. Wagner. Amorphous and glassy semiconducting chalcogenides, Comprehensive Semiconductor Science and Technology 4, 2011, 206-210.
- [4] M. Ghayebloo, M. Tavoosi, M. Rezvani. Journal of Infrared Physics and Technology 83, 2017, 62-67.
- [5] B. Ye, Sh. Dai, R. Wang, G. Tao, P. Zhang, Xu. Wang, X. Shen. Journal of Infrared Physics and Technology 77, 2016, 21-26.
- [6] Y. Zhang, J.B. Chou, J. Li, H. Li, Q. Du, A. Yadav, S. Zhou, M.Y. Shalaginov, Z. Fang, H. Zhong, C. Roberts, P. Robinson, B. Bohlin, C. Rios, H. Lin, M. Kang, T. Gu, J. Warner, V. Liberman, K. Richardson, J. Hu. Broadband transparent optical phase change materials for high-performance nonvolatile photonics, Nat Commun, 10, 2019, 4279.
- [7] K. Tanaka. Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials/ K. Tanaka, K. Shimakawa. New York: Springer Science+Business Media LLC, 2011, 259 p.
- [8] R.I. Alekberov, S. I. Mekhtiyeva, A.I. Isayev, M. Fabian. J. Non - Crystalline Solids, 2017, 470(15), p.152-159.
- [9] S.R. Elliott. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. Nature, 1991, 354, p.445-452.
- [10] S.R.Elliott. Second sharp diffraction peak in the structure factor of binary covalent network glasses, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 1995, vol. 51, p. 8599.
- [11] L. Tichy and H. Ticha. Mater. Lett., 1994, 21, 313.
- [12] J.C. Phillips, M. F. Thorpe. Constraint Theory, Vector Percolation and Glass Formation. Solid State Communications, 1985, 53(8), p.699-702.

S.I. Mekhtiyeva, R.I. Alekberov, S.M. Mammadov

STUDY OF LOCAL STRUCTURE IN Ge-As-Se-S SUBSTANCES

Ge₄As₁₄Se₈₂, Ge₄As₁₄S₂Se₈₀, Ge₇As₁₆S₅Se₇₂, Ge₁₀As₂₀S₁₀Se₆₀, Ge_{17,5}As₁₅S₁₅Se_{52,5}, Ge₂₄As₁₉S₂₀Se₃₇, Ge₂₅As₁₀S₂₅Se₄₀, Ge₂₆As₁₈S₃₀Se₂₆, Ge₃₃As₁₇S₃₅Se₁₅ compositions are synthesized, which was studied by X-ray diffraction method, theory of topological constraints. In work shown that compositions (Ge_{17,5}As₁₅S₁₅Se_{52,5}, Ge₂₄As₁₉S₂₀Se₃₇, Ge₂₅As₁₀S₂₅Se₄₀, Ge₂₆As₁₈S₃₀Se₂₆, Ge₃₃As₁₇S₃₅Se₁₅) corresponding to the "rigid stress" glass ($Z > 2,4$, $N_{co} > 3$), the size of the medium range order increases and varies in the range of $L = 25,37 \div 33,74 \text{ \AA}$.

С.И. Мехтиева, Р.И. Алекберов, С.М. Маммадов

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ В ВЕЩЕСТВАХ Ge-As-Se-S

Были синтезированы Ge₄As₁₄Se₈₂, Ge₄As₁₄S₂Se₈₀, Ge₇As₁₆S₅Se₇₂, Ge₁₀As₂₀S₁₀Se₆₀, Ge_{17,5}As₁₅S₁₅Se_{52,5}, Ge₂₄As₁₉S₂₀Se₃₇, Ge₂₅As₁₀S₂₅Se₄₀, Ge₂₆As₁₈S₃₀Se₂₆, Ge₃₃As₁₇S₃₅Se₁₅ и исследованы рентгеновским дифракционным методом и теории топологических ограничений. Теоретически это соответствует «изостатическому стеклу». В работе показано, что в составах, подходящих для «жестко напряженно» стекла ($Z > 2,4$; $N_{co} > 3$) (Ge_{17,5}As₁₅S₁₅Se_{52,5}, Ge₂₄As₁₉S₂₀Se₃₇, Ge₂₅As₁₀S₂₅Se₄₀, Ge₂₆As₁₈S₃₀Se₂₆, Ge₃₃As₁₇S₃₅Se₁₅), размер среднего порядка увеличивается и изменяется в пределах $L = 25,37 \div 33,74 \text{ \AA}$.