

XALKOGENİD ŞÜŞƏVARI YARIMKEÇİRİCİ As-Ge-Se SİSTEMİNİN LOKAL QURULUŞU

H.İ. MƏMMƏDOVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu

AZ-1143, Azərbaycan, Bakı, H. Cavid pr.131

physics.humay@mail.ru

Rentgen şüalarının difraksiyası təcrübələri əsasında As-Ge-Se şüşəvari sisteminin lokal quruluş parametrləri (orta nizam oblastında kvaziperiod və korrelyasiya məsafəsi) və nanoboşluqların diametri təyin olunmuşdur. Alınan nəticələrin interpretasiyası boşluq klaster modelinə əsasən aparılmışdır.

Açar sözlər: orta koordinasiya ədədi, kvaziperiod, korrelyasiya məsafəsi, klasterlər.

PACS: 81.05.Gc

Xalkogenid şüşəvari yarımkeçiricilər nadir fiziki xüsusiyyətlərə malik olması baxımından tətbiqi məqsədlər üçün istifadə olunan digər funksional materiallardan fərqli üstünlüklərə malikdir [1-6]. Bu materiallar optik spektrin geniş oblastında şəffaflığı, yüksək fotehəssaslığı, optik sındırma əmsalının yüksəkliyi, kimyəvi davamlılığı və onlara tətbiq olunan texnoloji proseslərin sadəliyi ilə fərqlənirlər [7-9]. XŞY maddələrin digər üstünlüyü qeyri-məhdud legirələnmə və geniş şüşələşmə oblastına malik olmalarıdır [1,10-12]. Qeyd olunan xüsusiyyətlər onların lifli optikada və habelə yaddaş qurğularında infraqırmızı optik material kimi geniş tətbiqinə səbəb olmuşdur. Məlumdur ki, qeyri-kristal yarımkeçirici maddələrin makroskopik xassələri onların mikroquruluşunun xüsusiyyətləri ilə, yəni atomların yerləşməsindəki yaxın və orta nizamlılıqla idarə olunur. Tədqiqatlar göstərir ki, bu maddələrin kimyəvi tərkibinin dəyişməsi nəticəsində yaxın və orta nizam parametrlərinin, o cümlədən, koordinasiya ədədinin, kimyəvi rabitələrin növü və uzunluğunun dəyişməsi quruluşunda və elektron xassələrində öz əksini tapmalıdır [13-14]. Müxtəlif kimyəvi tərkibli XŞY-lər amorf matrisanı yaradan quruluş elementləri və eyni zamanda nümunələrin hazırlanmasının texnoloji proseslərində yaranan sərbəst həcmənin mövcudluğu ilə bir-birindən fərqlənirlər [15-22]. Məhz buna görə də, kimyəvi tərkibin dəyişməsi həm lokal quruluş parametrlərinin, həm də elektron xassələrinin dəyişməsi ilə müşayiət olunmalıdır.

Təqdim olunan işin məqsədi XŞY As-Ge-Se sisteminin lokal quruluş xüsusiyyətlərini tədqiq etməkdən ibarətdir. Bu məqsədlə fırlanan soba üsulu ilə $As_8Ge_6Se_{86}$, $As_{16.67}Ge_{8.33}Se_{75}$, $As_{20}Ge_{10}Se_{70}$, $As_{25}Ge_{12.5}Se_{62.5}$, $As_{18.2}Ge_{18.2}Se_{63.6}$, $As_{17}Ge_{28}Se_{55}$ tərkibli XŞY materialları sintez olunmuş; sintez olunmuş nümunələrin sıxlıqları piknometr metodu ilə ölçülmüş; vakuumda termik uçurma üsulu ilə sintez olunmuş maddələrin $1\div 10$ mkm qalınlıqlı təbəqələri alınmış; alınmış nazik təbəqələrdə rentgen şüalarının difraksiyası tədqiqatlarının aparılması ilə kimyəvi tərkibin lokal quruluşa təsiri öyrənilmiş, korrelyasiya məsafəsinin, orta nizam oblastında kvaziperiodun ədədi qiymətləri hesablanmışdır. Tədqiqat obyektii olaraq qeyd olunan tərkibin seçilməsi ona daxil olan elementlərin atomlarında valent elektronların sayca fərqlənməsi ilə bağlıdır. Belə ki, $8-N$ qaydasına görə N valent elektro-

na malik olan atom ($N \geq 4$) $8-N$ sayda rabitə yaradır, yəni $8-N$ sayda ən yaxın qonşu atomlarla əhatə olunur. Atomların məskunlaşmasında yaxın nizamı xarakterizə edən əsas parametrlərdən biri orta koordinasiya ədədi (Z) Ge, As və Se atomları üçün uyğun olaraq 4, 3 və 2- yə bərabərdir. Bu atomların koordinasiya ədədinin fərqlənməsi kimyəvi tərkibi dəyişərək şüşəyabənzər matrisanın quruluşunu dəyişməyə, yəni bir-, iki- və üçölçülü quruluşa malik şüşəvari matrisa almağa imkan verir.

TƏCRÜBƏ ÜÇÜN NÜMUNƏLƏRİN HAZIRLANMASI.

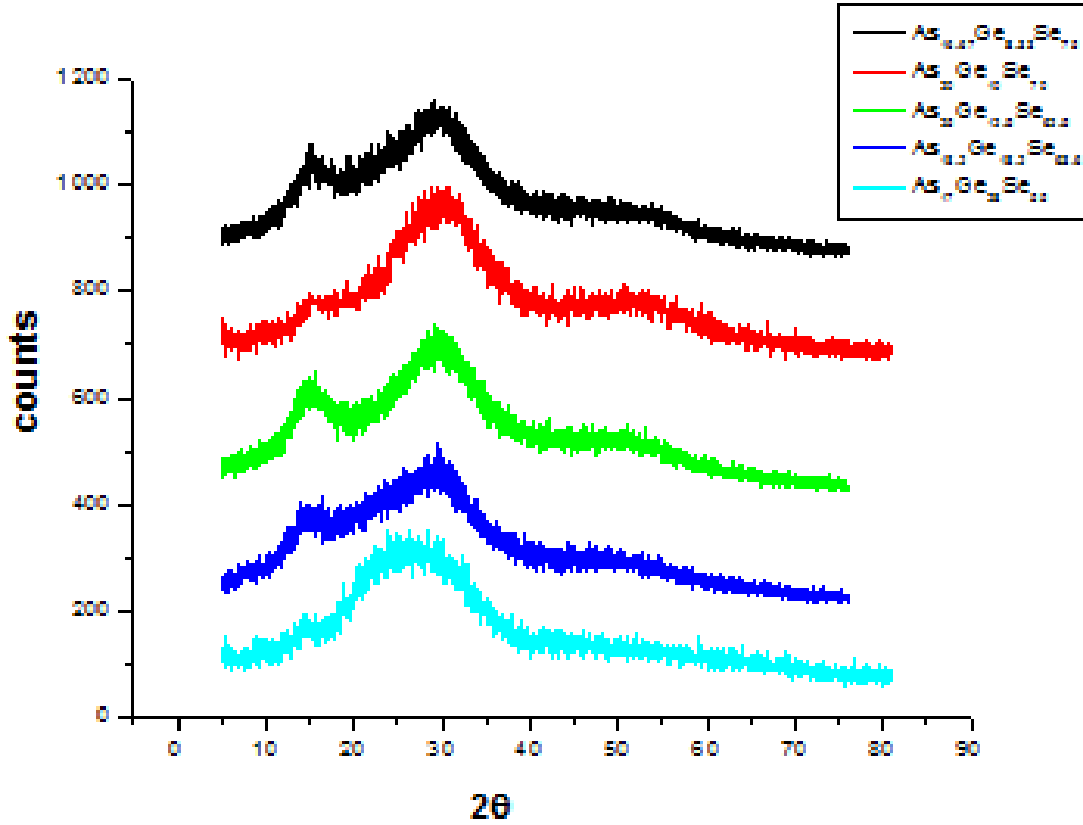
Təqdim olunan işdə As-Ge-Se yarımkeçirici tərkibləri selen, arsenium və germanium elementlərindən müvafiq miqdarda ($m=5\div 10q$) götürməklə, daxili diametri $10\div 14$ mm və havası 10^{-5} tor təzyiqə qədər sorulmuş kvartslara doldurulmuş, 8 saat müddətində temperaturu $900^\circ C$ temperaturda fırlanan soba rejimində sintez olunmuşdur. Sintezin aparılması üçün sobanın qızdırılması nixrom spiralı ilə, temperaturun ölçülməsi isə xromel-alumel termölçütü vasitəsi ilə həyata keçirilmişdir.

Söndürülmüş soba (ləng soyudulma) rejimi ilə alınan böyük ölçülü nümunələrin nazik təbəqələri, əsasən, vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə alınır. As-Ge-Se tərkibləri əsasında nazik təbəqələrin alınması ABPI-0.5 markalı vakuum qurğusunda otaq temperaturu şüşə altlıqlar üzərinə 10^{-5} tor təzyiqli vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə həyata keçirilmişdir. Nazik təbəqələrin alınması üçün maddənin buxarlandırılma sürəti $6\div 10$ nm/s olmuşdur.

TƏCRÜBİ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN İZAHİ.

Şəkildə müxtəlif tərkibli As-Ge-Se sistemlərinin vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə alınan nazik təbəqələrində rentgen şüalarının difraksiyasını göstərən əyrilər təsvir olunmuşdur.

Difraksiya mənzərəsində müşahidə olunan geniş maksimumlar tədqiq olunan nümunələrin amorfluğunu sübut edir. Qrafiklərdən görüldüyü kimi əksər şüşəvari maddələrdə olduğu kimi, bu nümunələrdə də digər difraksiya piklərindən fərqlənən birinci kəskin difraksiya piki (FSDP) müşahidə olunur.



Şəkil. As-Ge-Se XŞY sisteminin təbəqələrində rentgen şüalarının difraksiyası zamanı intensivliyin paylanma mənzərəsi.

Müxtəlif tədqiqatların nəticələri göstərir ki, FSDP-nin müşahidə olunması bu cür maddələrdə orta nizamin varlığı ilə bağlıdır.

Cədvəldə FSDP-yə məxsus parametrlər təsvir olunmuşdur. Q_0 – səpilmə vektoru FSDP-nin maksimum vəziyyətinə uyğun gəlir və $Q_0 = 4\pi \sin \theta / \lambda$, düsturu ilə təyin olunur. ΔQ – isə ədədi qiymətə FSDP maksimumunun yarımənidir. FSDP-yə məxsus məlumatlardan istifadə edərək lokal quruluşun parametrləri aşağıdakı düsturlarla təyin olunmuşdur.

$$d = 2\pi/Q_0 \quad (1)$$

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

d -parametri orta nizam oblastında fluktuasiya sıxlığının və ya quruluşun təkrarlanması kvaziperiodu [10-11], L -isə orta nizam oblastının ölçüsü olub, korrelyasiya məsafəsi adlanır. Göstərilən parametrlərin ədədi qiymətləri cədvəl 1-də təsvir olunmuşdur.

Cədvəl 1. Müxtəlif kimyəvi tərkibli As – Ge – Se XŞY sisteminin lokal quruluş parametrləri.

No	Tərkib	2θ , grad	Q_0 , Å^{-1}	d , Å	D , Å	ΔQ , Å^{-1}	L , Å
1	As _{16.67} Ge _{8.33} Se ₇₅	15.27	1.084	5.80	5.07	0.230	27
2	As ₂₀ Ge ₁₀ Se ₇₀	15.05	1.069	5.87	5.14	0.242	26
3	As ₂₅ Ge _{12.5} Se _{62.5}	15.02	1.066	5.89	5.15	0.264	24
4	As _{18.2} Ge _{18.2} Se _{63.6}	14.78	1.049	5.99	5.24	0.314	20
5	As ₁₇ Ge ₂₈ Se ₅₅	14.48	1.028	6.11	5.35	0.324	19

Cədvəldən göründüyü kimi, As-Ge-Se sisteminə Ge və As atomlarının nisbi atom faizinin artması ilə ΔQ və d -nin qiymətləri artır, korrelyasiya məsafəsi (L) isə azalır. Fluktuasiya sıxlığının kvaziperiodunun (d) artması Se atomları ilə müqayisədə Ge və As-un atomar radiusunun böyük qiymətə malik olması ilə

bağlıdır. Digər tərəfdən, FSDP-nin yarıməninin (ΔQ) artması və korrelyasiya məsafəsinin (L) azalması tədqiq olunan maddədə kimyəvi tərkibin dəyişməsi nəticəsində nizamsızlıq dərəcəsinin artmasını sübut edir.

FSDP-nin mənşəyi Elliot [12] tərəfindən təklif olunan klaster-boşluq modeli ilə əlaqələndirilir. Bu modelə görə xalkogenid şüşəvari maddənin lokal quruluşuna məxsus klasterlər bir-birindən boşluqlar və ya atomar sıxlığı daha kiçik olan oblastlarla ayrılmış nanooblastlardan təşkil olunmuşdur. Nizamlı klasterlər və boşluqlar arasındakı atom sıxlığının kontrastlığı difraksiya mənzərəsində FSDP-nin yaranmasına səbəb olur. Cədvəl 1-də göstərilən D – parametri nanoboşluqların diametridir. Xalkogenid şüşəvari maddədə nanoboşluqların diametri (D) ilə FSDP-nin vəziyyətini (Q_0) əlaqələndirən analitik düstur təklif olunmuşdur [13,14].

$$Q_0 = \kappa\pi/D \quad (3)$$

burada, k -nın tetraedrik quruluş elementləri arasındakı korrelyasiya halında qiyməti $k=1,5$ götürülür. Həqiqətən Elliotun klaster-boşluq modelinin tətbiqi nəticəsində Q_0 -ın qiyməti (3) düsturuna əsasən hesablanaraq müxtəlif tetraedrik nizamsız quruluşlu materiallar üçün k -nin ədədi qiymətinin 1,5 olması müəyyənləşdirilmişdir. Tətbiq olunan xalkogenid şüşəvari maddələrin lokal quruluşunun piramidal (As_2Se_3) və tetraedrik ($GeSe_2$) quruluş elementlərindən və zəncirvari Se molekullarından təşkil olunduğuna əsaslanaraq k -nın məlum qiymətlərini (3) düsturunda nəzərə alıb nanoboş-

luqların diametrləri (D) hesablanmış və nəticələr cədvəl 1-də təsvir olunmuşdur.

Cədvəldən görüldüyü kimi Ge və As atomlarının faiz miqdarının artması ilə nanoboşluqların diametri (D) yüksəlir. Kimyəvi tərkibdə baş verən belə dəyişmələr maddənin ümumi atomar radiusunun artmasına səbəb olur. Əgər boşluqların yaranmasını atomların öz yerlərini tərk etməsi ilə əlaqələndirsək, onda labüd olaraq boşluqların diametri yüksəlməlidir.

NƏTİCƏ.

Müxtəlif kimyəvi tərkibli As-Ge-Se XŞY sistemi sintez olunmuş, vakuumba buxarlandırma üsulu ilə onların $1\div 10$ mkm qalınlıqlı təbəqələri alınmış və alınmış təbəqələrdə rentgen şüalarının difraksiyası tədqiq olunmuşdur. Difraksiya mənzərəsinin geniş zolaqlardan ibarət olması təbəqələrin amorfluğunu sübut edir. Difraksiya mənzərəsində müşahidə olunan birinci kəskin maksimum – FSDP orta nizam oblastının mövcudluğu ilə əlaqələndirilmiş və orta nizam oblastının parametrləri – kvaziperiod, korrelyasiya məsafəsi və nanoboşluqların diametri hesablanmış və alınan nəticələr boşluq-klaster modeli çərçivəsində tərkibə daxil olan atomların fərdi xüsusiyyətlərini nəzərə almaqla izah olunmuşdur.

- [1] *A. Zaker and S. Elliott.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, vol. 330, Iss. 1-3, pp. 1-12.
- [2] *J.S. Sanghera and I.D. Aggarwal.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, vol. 256-257(0), pp. 6-16.
- [3] *J.M. Harbold, F.O. Ilday, F.W. Wise and B.G. Aitken.* Highly nonlinear Ge-As-Se and Ge-As-S-Se glasses for all-optical switching. IEEE Photonics Technology Letters, 2002, v.14(6), p. 822–824.
- [4] *К.Д. Цендина.* Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. под ред. СПб: Наука, 1996, 486 с.
- [5] *Zaker and S. Elliott.* Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications. 2007, approx. 102 figs., IX, 199 p.
- [6] *G. Saffarini, J.M. Saiter, H. Schmitt.* Optical Materials, 2007, vol. 29, pp. 1143-1147.
- [7] *A.S. Hassaniien, A.A. Akl.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, vol. 428, pp. 112-120.
- [8] *R.I. Alekberov, S.I. Mekhtiyeva, A.I. Isayev, M. Fábíán.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, vol. 470, pp. 152-159.
- [9] *T.S. Kavetsky, O.I. Shpotyuk, M. Popescu, A. Lorinczi, F. Sava.* Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2007, vol. 9, pp. 3079-3081.
- [10] *J.H. Lee, S.R. Elliott.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, vol.192-193, pp. 133-136.
- [11] *S.R. Elliott.* Physical Review, 1995, B 51, pp. 8599.
- [12] *S.R. Elliott.* Nature, 1991, vol. 354, pp. 445.
- [13] *S.R. Elliott.* Physical Review Letters, 1991, vol. 67, pp. 711-714.
- [14] *T.S. Kavetsky.* Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2013, vol. 16, N 2. pp. 136-139.
- [15] *V. Pamukchieva, A. Szekeres, K. Todorova, M.Fabian, E. Svab, Z. Revay, L. Szentmiklosi.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, vol. 355, pp. 2485-2490.
- [16] *L.Pauling.* The Nature of the Chemical Bond Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
- [17] *J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanacu.* Physica Status Solidi, 1966, vol.15, p. 627.
- [18] *J.C. Phillips.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1979, vol. 34, p.153-181.
- [19] *C. Phillips and M.F. Thorpe.* Solid State Commun, 1985, V.53, pp. 699–702.
- [20] *P. Boolchand, X. Feng, W.J. Bresser.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, vol. 293-295, pp. 348-356.
- [21] *D.G. Georgiev, P. Boolchand, M. Micoulaut.* Physical Review, 2000, B 62, pp. 9228-9231.
- [22] *D.G. Georgiev, P. Boolchand, H. Eckert, M. Micoulaut, K.A. Jackson,* Europhysics Letters, 2003, vol.62, pp. 49-55.

H.I. MƏMMƏDOVA

H.I. Mammadova

**THE LOCAL STRUCTURE OF CHALCOGENIDE GLASSY
SEMICONDUCTORS OF SYSTEM As-Ge-Se**

The local structure parameters (quasi-period and correlation distance in the midrange region) and nanostructure diameters of the As-Ge -Se glassy system have been determined based on X-ray diffraction experiments. The interpretation of the results is based on the void-cluster model.

Х.И. Мамедова

**ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ As-Ge-Se**

Параметры локальной структуры (квазипериод и корреляционное расстояние в средней области) и диаметры нано структуры стеклообразной системы As-Ge-Se были определены на основе рентгеноструктурных экспериментов. Интерпретация результатов была основана на модели пустотных кластеров.

Qəbul olunma tarixi: 27.12.2019