

Ge-As-Se-S XALKOGENİD ŞÜŞƏVARI SİSTEMİNDƏ RENTGEN DİFRAKSIYA SƏPİLMƏSİ

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

¹Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu,
Bakı, Az 1143, H.Cavid, 131, E-mail: Rahim-14@mail.ru

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

$Ge_4As_{14}Se_{82}$, $Ge_4As_{14}S_2Se_{80}$, $Ge_7As_{16}S_5Se_{72}$, $Ge_{10}As_{20}S_{10}Se_{60}$, $Ge_{17,5}As_{15}S_{15}Se_{52,5}$, $Ge_{24}As_{19}S_{20}Se_{37}$, $Ge_{25}As_{10}S_{25}Se_{40}$, $Ge_{26}As_{18}S_{30}Se_{26}$, $Ge_{33}As_{17}S_{35}Se_{15}$ xalkogenid şüşəvari yarımkeçirici (XŞY) tərkibləri fırlanan soba üsulu ilə sintez olunmuş və onların toz halında hazırlanmış nümunələrinin amorfluğu Rentgen difraksiya metodu ilə təsdiq edilmişdir. Topoloji məhdudiyətlər nəzəriyyəsinə (TMN) əsasən müəyyən olunmuşdur ki, $Ge_{10}As_{20}S_{10}Se_{60}$ tərkibinə məxsus orta koordinasiya ədədi $Z=2,4$ şərtini ödədiyindən "sıfırncı" tezlikli rəqs modlarının xalkogenid şüşəvari şəbəkədəki payı $f=0$ -a bərabər olur. Bu isə nəzəriyyəyə görə "izostatik şüşə" halına uyğun gəlir. Göstərilmişdir ki, "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 ölçüsü nisbətən artaraq $L=25,37 \div 33,74$ Å intervalında dəyişir.

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

PACS: 81.05.Gc, 61.80.

GİRİŞ

Müasir dövrdə xalkogenid şüşəvari yarımkeçiricilər (XŞY) spektrin infraqırmızı oblastında yüksək şəffaflığa malik olub optik linzalarda, Breqq qəfəslərində, optik qeydedici və yaddaş çeviricilərində geniş tətbiq olunaraq kimyəvi, bioloji spektroskopiyanın, optika və fotonikanın perspektivli materialları hesab olunur [1-4]. Optik qadağan zonasının eni (E_g) $1 \div 3$ eV intervalında dəyişən bu maddələr optik spektrin infraqırmızı oblastında ($3 \div 12$ mkm) daha yüksək şəffaflıq və yüksək qeyri-xətti sındırmaya malik olması ilə diqqəti cəlb edir [4-7]. Bu maddələrin nazik təbəqələrinin mürəkkəb işığı monoxromatik işığa çevirən difraksiya qəfəsləri kimi spektroskopiyada, işıq modulyasiyası detektorlarında, qeydedicilərdə və optik rabitə qurğularında tətbiqi əvəzlənməzdir [8-11]. Qeyd olunan tədqiqatlar göstərir ki, xalkogenid şüşələrin uğurlu tətbiqinə nail olmaq üçün stabil şüşə halına uyğun tərkiblərin alınması zəruridir.

Təqdim olunan məqalənin əsas elmi ideyası mürəkkəb komponentli Ge-As-Se-S XŞY-sistemində müxtəlif koordinasiya ədədlərinə malik (Ge ($Z=4$), As ($Z=3$), Se və S ($Z=2$)) tərkib elementi atomlarının nisbi atom faiz miqdarını məqsədyönlü dəyişərək stabil parametrlərə malik şüşəvari şəbəkənin alınmasına nail olunması və onun lokal quruluşla əlaqələrinin topoloji məhdudiyətlər nəzəriyyəsi (TMN) əsasında izah olunmasıdır.

TƏCRÜBƏNİN METODİKASI VƏ NÜMUNƏLƏRİN ALINMASI

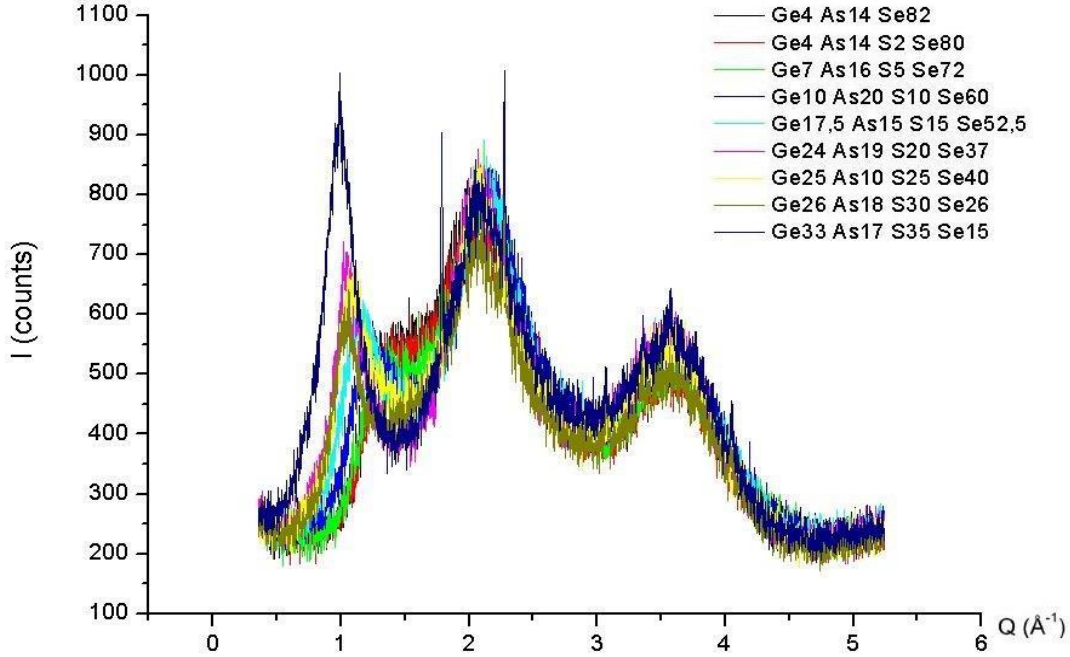
$Ge_4As_{14}Se_{82}$, $Ge_4As_{14}S_2Se_{80}$, $Ge_7As_{16}S_5Se_{72}$, $Ge_{10}As_{20}S_{10}Se_{60}$, $Ge_{17,5}As_{15}S_{15}Se_{52,5}$, $Ge_{24}As_{19}S_{20}Se_{37}$, $Ge_{25}As_{10}S_{25}Se_{40}$, $Ge_{26}As_{18}S_{30}Se_{26}$, $Ge_{33}As_{17}S_{35}Se_{15}$ xalkogenid şüşəvari yarımkeçirici (XŞY) tərkiblərinin sintezi fırlanan silindrik soba üsulu ilə yerinə yetirilmişdir. Bunun üçün göstərilən mürəkkəb komponentli şüşəvari tərkiblərə məxsus xüsusi təmizlikli (təmizlik dərəcəsi 99,9999%) elementlərdən seçilmiş stexiometrik və qeyri-stexiometrik tərkib nisbətlərinə uyğun elekton tərəzidə çəkərək, daxili diametri $12 \div 17$ mm və

havası 10^{-4} tor təzyiqə qədər sorulmuş kvarts ampulalara doldurulmuşdur. Tədqiqat üçün seçilmiş mürəkkəb komponentli maddələrin sintezi 950°C temperaturda yerinə yetirilmişdir. Sintezin yüksək temperaturda aparılması nəticəsində tərkibə daxil olan bütün komponentlərin mümkün qədər az özlülüklə bir-birinə qarışmasına nail olunmuşdur. Sobanın qızdırılması nixrom spirali ilə, temperaturun ölçülməsi isə xromel-alumel termocütü vasitəsilə edilmişdir. Sintez olunacaq mürəkkəb komponentli tərkiblərin bircinsliyini təmin etmək üçün 950°C temperaturda 11 saat ərzində saxlanmış, sintez prosesinin sonu söndürülmüş fırlanan soba rejimində həyata keçirilmişdir. Tədqiqat zamanı alınmış təbəqələrin rentgen quruluş analizi D2 PHASER toz difraktometri vasitəsilə edilmişdir. Şüalanmanın mənbəyi 40kV gərginlik və 40mA cərəyan şiddəti rejimində işləyən CuK α anodudur. Onun dalğa uzunluğu $\lambda=1,5406$ Å. Difraksiya mənzərəsinin analizi difraksiya maksimumunun vəziyyətinin (2θ) amplitudunun, sahəsinin və maksimumun yarısına uyğun olan enin (ΔQ) təyini (full width at half maximum-FWHM) Evaluation programına əsasən yerinə yetirilmişdir.

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.

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 nəticələrində alınan BKDP-nin vəziyyəti ilə uyğunluq təşkil edir [12,13].



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

Tədqiq olunan maddələrin Rentgen difraksiya səpilməsi spektrlərində müşahidə olunan birinci kəskin difraksiya pikləri kovalent rabitəli amorf maddələrdə orta nizam quruluşunun varlığı ilə əlaqələndirilir [14]. Şəkil 1-də göstərilən bütün tərkiblər üçün BKDP-ni xarakterizə edən bütün parametrlər (pikin vəziyyəti (Q_1), pikin yarımni (ΔQ)) qrafiklərə əsasən orta nizamın ölçüsü (L) aşağıdakı düsturla [15] hesablanmış 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) [16] (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-də göstərilən nəticələrə topoloji məhdudiyətlər nəzəriyyəsini [17] tətbiq etdikdə tədqiq olunan $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{S}_{10}\text{Se}_{60}$ tərkibi üçün orta koordinasiya ədədi $Z=2,4$ şərtini ödəyir və “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 təkilblər ($\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{Se}_{82}$, $\text{Ge}_4\text{As}_{14}\text{S}_2\text{Se}_{80}$, $\text{Ge}_7\text{As}_{16}\text{S}_5\text{Se}_{72}$), 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 təcrübə nəticə topoloji məhdudiyətlər nəzəriyyəsini şərtlərini ödəyir. Topoloji məhdudiyətlər nəzəriyyəsini 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 tərkiblərdə ($\text{Ge}_{17,5}\text{As}_{15}\text{S}_{15}\text{Se}_{52,5}$, $\text{Ge}_{24}\text{As}_{19}\text{S}_{20}\text{Se}_{37}$, $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{S}_{25}\text{Se}_{40}$, $\text{Ge}_{26}\text{As}_{18}\text{S}_{30}\text{Se}_{26}$, $\text{Ge}_{33}\text{As}_{17}\text{S}_{35}\text{Se}_{15}$) orta nizamın ölçüsü nisbətən artaraq $L=25,37\div 33,74$ Å intervalında dəyişir.

	Z	R	Q1	$L=2*\eta/\Delta Q1$	$N_{co}=Z/2+2Z-3$	$N\alpha =Z/2$	$N\beta=2Z-3$	$f=(12-5Z)/6$	$\Delta Q1$
$Ge_4As_{14}Se_{82}$	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

XÜLASƏ

Topoloji məhdudiyətlər nəzəriyyəsinə (TMN) əsasən müəyyən olunmuşdur ki, $Ge_{10}As_{20}S_{10}Se_{60}$ tərkibinə məxsus 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. Göstərilmişdir ki, “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 nizamin ölçüsü nisbətən artaraq $L=25,37\div 33,74$ Å intervalında dəyişir.

- [1] Q. Liu, X. Zhao, F. Gan, et al.. Solid State Commun, , 2005, 134, 513.
- [2] J. Keirsse, C. Boussard-Pledel, O. Loreal, et al.. Vib, Spectrosc, 2003, 32, 23.
- [3] K. Michel, B. Bureau, C. Pouvreau, et al.. J. Non-Cryst. Solids 326&327, 2003, 434.
- [4] M. Frumar, B. Frumarova, T. Wagner. Amorphous and glassy semiconducting chalcogenides, Comprehensive Semiconductor Science and Technology 4. 2011, 206-210.
- [5] M. Ghayebloo, M. Tavoosi, M. Rezvani. Compositional Modification of Se-Ge-Sb Chalcogenide Glasses by addition of Arsenic Element, Journal of Infrared Physics and Technology 83, 2017, 62-67.
- [6] B. Ye, Sh. Dai, R. Wang, G. Tao, P. Zhang, Xu. Wang, X. Shen. Influence of the selenium content on thermo-mechanical and optical properties of Ge-Ga-Sb-S chalcogenide glasses, Journal of Infrared Physics and Technology 77, 2016, 21-26.
- [7] 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.
- [8] D. Maystre. Diffraction gratings: An amazing phenomenon, Comptes Rendus Physique, 14, 2013, 381-392.
- [9] X. Wang, X. Liu, X. Wang. Hydrogel diffraction grating as sensor: A tool for studying volume phase transition of thermo-responsive hydrogel, Sensors and Actuators B: Chemical, 204, 2014, 611-616.
- [10] H. Ferhati, F. Djeflal. New high performance ultraviolet (MSM) TiO2/glass photodetector based on diffraction grating for optoelectronic applications, Optic, 127, 2016, 7202-7209.
- [11] K. K. Das, M.S. Alam. Fiber- optic micro displacement sensor based on diffraction grating, Microw Opt Techn Lett, 32, 2002, 446-449.
- [12] K. Tanaka. Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials/ K. Tanaka, K. Shimakawa. New York: Springer Science+Business Media LLC, 2011, 259 p.
- [13] R.I. Alekberov, S.I. Mekhtiyeva, A.I. Isayev, M.Fabian. The local structure of As-Se-S chalcogenide glasses studied by neutron diffraction and Raman scattering. J. Non - Crystalline Solids, 2017, 470(15), p.152-159.
- [14] S.R. Elliott. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. Nature, -1991, 354,-p.445-452.
- [15] 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.
- [16] L. Tichy and H. Ticha. Mater. Lett. 21, 313, 1994.
- [17] J.C. Phillips, M.F. Thorpe. Constraint Theory, Vector Percolation and Glass Formation. Solid State Communications, 1985, 53(8), p.699-702.

X-RAY DIFFRACTION SCATTERING IN Ge-As-Se-S CHALCOGENIDE GLASS SYSTEM

Ge₄As₁₄Se₈₂, Ge₄As₁₄S₂Se₈₀, Ge₇As₁₆S₅Se₇₂, Ge₁₀As₂₀S₁₀Se₆₀, Ge_{17,5}As₁₅S₁₅Se_{52,5}, Ge₂₄As₁₉S₂₀Se₃₇, Ge₂₅As₁₀S₂₅Se₄₀, Ge₂₆As₁₈S₃₀Se₂₆, Ge₃₃As₁₇S₃₅Se₁₅ chalcogenide glass semiconductor (CGS) compositions are synthesized by the method rotary furnace and amorphousness their powder samples was approved by X-ray diffraction method. Based on the theory of topological constraints (TCT), it was determined that, since the average coordination number for Ge₁₀As₂₀S₁₀Se₆₀ satisfies the condition $Z = 2.4$, the fraction of vibration modes with zero frequency in the chalcogenide glass is equal $f = 0$. According to theory this corresponds to "isostatic glass". It is shown that in the 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 average order increases relatively and varies in the range of $L = 25.37 \div 33.74 \text{ \AA}$.

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

РЕНТГЕНОВСКОЕ ДИФРАКЦИОННОЕ РАССЕЙАНИЕ В СИСТЕМЕ ХАЛЬКОГЕНИДНОГО СТЕКЛА Ge-As-Se-S

Ge₄As₁₄Se₈₂, Ge₄As₁₄S₂Se₈₀, Ge₇As₁₆S₅Se₇₂, Ge₁₀As₂₀S₁₀Se₆₀, Ge_{17,5}As₁₅S₁₅Se_{52,5}, Ge₂₄As₁₉S₂₀Se₃₇, Ge₂₅As₁₀S₂₅Se₄₀, Ge₂₆As₁₈S₃₀Se₂₆, Ge₃₃As₁₇S₃₅Se₁₅ порошковые образцы халькогенидных полупроводниковых стекол синтезированы методом вращающейся печи. Аморфность образцов была подтверждена рентгеновским дифракционным методом. На основе теории топологических ограничений (ТТО) было определено, что, поскольку среднее координационное число Ge₁₀As₂₀S₁₀Se₆₀ удовлетворяет условию $Z=2,4$, то доля колебательных мод с нулевой частотой равна нулю ($f = 0$) в сетке халькогенидного стекла. Теоретически это соответствует «изостатическому стеклу». Показано, что в составах, соответствующих «жестко напряженному» стеклу ($Z > 2,4$; $N_{co} > 3$) (Ge_{17,5}As₁₅S₁₅Se_{52,5}, Ge₂₄As₁₉S₂₀Se₃₇, Ge₂₅As₁₀S₂₅Se₄₀, Ge₂₆As₁₈S₃₀Se₂₆, Ge₃₃As₁₇S₃₅Se₁₅), средний порядок относительно увеличивается и изменяется в диапазоне $L=25,37 \div 33,74 \text{ \AA}$.

Qəbul olunma tarixi: 23.09.2021