

**İZOSTATİK VƏ QİSMƏN ELASTİK ŞÜŞƏ HALLARINA UYGUN XALKOGENİD
ŞÜŞƏVARI As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%),
 $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{1-x-y}$ ($x=33,3$; $y=33,3$ at%) TƏRKİBLƏRİNDƏ BOZON PİKİNİN
TOPOLOJİ MƏHDUDİYYƏTLƏR NƏZƏRİYYƏSİ ƏSASINDA İZAHİ**

R.İ. ƏLƏKBƏROV

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

İşdə izostatik və qismən elastik şüşə hallarına uyğun As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{1-x-y}$ ($x=33,3$; $y=33,3$ at%) tərkiblərinin nazik təbəqələri vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə alınmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, bu maddələrdə aşağı tezlikli ($\omega=0\div 50$ sm⁻¹) Raman səpilməsi spektrlərinin formalaşması heteropolıyar As-Se və Se-Se rabitələrindən ciddi şəkildə asılıdır.

Açar sözlər: xalkogenid şüşə, amorf, kohersiv enerji,
PACS: 81.05. Gc

1. GİRİŞ.

Qeyri kristal maddələrin və o cümlədən xalkogenid şüşələrin aşağı tezlikli Raman səpilməsinin təbiətinə dair elmi tədqiqatlar göstərir ki, kristal haldan şüşə halına keçid zamanı translyasiya simmetriyasının və seçmə qaydasının pozulması hesabına kristallarda müşahidə olunmayan aşağı tezlikli rəqs həyəcanlaşmaları hesabına anomal pik müşahidə olunur [1]. Raman səpilmə spektrinin əsasən aşağı akustik tezliklər oblastında ($\omega=20\text{--}50$ sm⁻¹, $\nu=0.6\text{--}1.5$ THz, ~ 5 meV) müşahidə olunan həmin anomal pik Bozon piki (BP) adlandırılır ki, bu da əsasən müxtəlif tədqiqatlarda birinci kəskin difraksiya pikinin (BKDP) və onun yaranmasına səbəb olan orta nizam düzülüşünün (OND) varlığı ilə əlaqələndirilir [1] və nizamsız sistemlərdə (o cümlədən xalkogenid şüşələrdə) maddənin nano ölçülü lokal quruluşu haqqında məlumat əldə etməyə imkan verir. Müəyyən olunmuşdur ki, aşağı tezliklər oblastında müşahidə olunan Raman səpilmə spektri (BP-nin müşahidə oblastı) və BKDP-nə əsasən hesablanmış korrelyasiya uzunluqlarının müqayisə olunan (onların dinamik və statik xassələrinə əsaslanaraq) nəticələri uyğunluq təşkil edir. Qeyd olunan tədqiqatların müəllifləri tərəfindən iddia olunur ki, şüşələrdə həlledici rol oynayan quruluş nizamlılığının ölçüsü $\sim 10\div 20$ Å intervalında dəyişir və aşağı tezliklərdə müşahidə olunan həyəcanlaşmalar həmin xarakteristik uzunluqlu oblastlarla müəyyən olunur. Tədqiqatların təhlili göstərdi ki, BP-nin təbiətinin müəyyənəndirilməsinə dair müxtəlif nəzəri modellər tətbiq olunsada, müxtəlif şüşə hallarının və əlavə modifikatorların təsiri geniş spektrdə tədqiq olunmayıb, onu birmənalı şərh edən təkmil konsepsiya mövcud deyil və elmi müzakirə obyektı olaraq qalır.

Təqdim olunan məqalənin əsas məqsədi izostatik şüşə halından qismən elastik şüşə halına keçidin Bozon pikinə təsirlərini araşdırmaqdır.

2. TƏCRÜBƏNİN METODİKASI VƏ NÜMUNƏLƏRİN ALINMASI

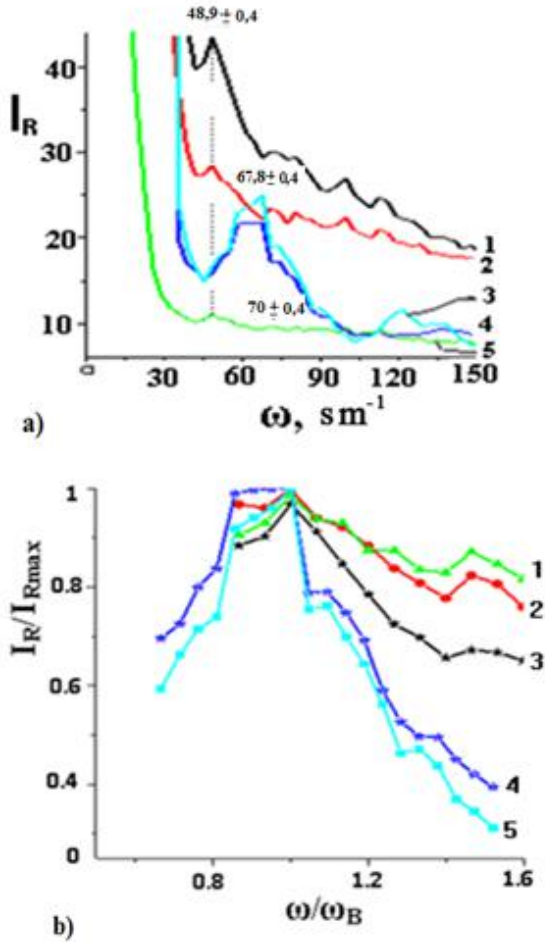
Raman səpilməsi təcrübələri şüşə altlıqlar üzərinə $1,33 \times 10^{-4}$ Pa təzyiqli vakuumda termik buxarlan-

dırma üsulu ilə $d=10$ mk qalınlıqlı nazik amorf təbəqələrdə yerinə yetirilmişdir. Bu tədqiqatlar üçölçülü konfokal lazer mikrospektroqrafında (Türkiyə, Tubitak tədqiqat mərkəzi) edilmişdir. Aparılan təcrübələrə əsasən optik spektrin $\nu=25\div 150$ sm⁻¹ intervalında baxılmışdır.

3. NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-də izostatik və qismən elastik şüşə hallarına uyğun As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, 3- $As_xSe_yTe_{1-x-y}$ ($x=33,3$; $y=33,3$ at%) tərkiblərinin aşağı tezlikli ($\omega=0\div 50$ sm⁻¹) Raman səpilmə spektrləri (BP-ləri) təsvir olunmuşdur.

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, izostatik şüşə hallarına uyğun As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%) - stexiometrik tərkiblərinə məxsus aşağı tezlikli Raman səpilməsi spektrində BP - nin vəziyyəti təqribən eynidir. Tədqiq olunan şüşəvari tərkiblər üçün hesablanan orta koordinasiya ədədinin $\langle r \rangle = 2,4$ olduğunu nəzərə alsaq, məlum topoloji məhdudiyyətlər nəzəriyyəsinə (TMN) [2] görə izostatik və ya optimal şüşə halı təmin olunur ki, bu da onlarda sıfırıncı tezlikli rəqs modlarının sayı (M_0) və onların şüşəvari şəbəkədə olan payının (f) sıfıra bərabər olmasını tələb edir. Binar As-Se sisteminin lokal quruluşunun xarakterizə olunması üçün "ab initio"-molekulyar modelləşməsi, klaster modeli, əks Monte Karlo (ƏMK) modelləşməsi istifadə olunmaqla qarşılıqlı təsir potensialları modeli inkişaf etdirilərək göstərilmişdir ki, As_2Se_3 , $AsSe_2$, $AsSe$ xalkogenid şüşələrinə orta koordinasiya ədədinin $\langle r \rangle = 2,3\div 2,4$ intervalında sərt astana perkolyasiyası müşahidə olunur [3]. Digər tərəfdən maddələrin şüşə əmələgətirmə qabiliyyəti müəyyən olunarkən TMN-də göstərilir ki, optimal və ya "izostatik" şüşə halının təmin olunması üçün atomlararası sahənin qüvvə məhdudiyyətlərinin sayı (N_{con}) ilə atomların sərbəstlik dərəcələrinin sayı (N_d) arasında $N_{con}=N_d$ şərti ödənilməlidir ki, bu da amorf şəbəkənin qurulmasında qırılmış rabitələrin (defektlərin) rolunu istisna edir.



Şəkil 1. İzostatik və qismən elastik şüşə hallarına uyğun 1- As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%), 2- $As_xSe_yS_{100-x-y}$, 3- $As_xSe_yTe_{1-x-y}$ ($x=33,3$; $y=33,3$ at%), 4- $As_xSe_yS_{100-x-y}$, 5- $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%) tərkiblərinin aşağı tezlikli ($\omega=0\div 50$ sm^{-1}) Raman səpilmə spektrləri a) kiçildilən intensivliklə; b) nisbi koordinatlarda.

Məlumdur ki, kimyəvi nizamlanmış şəbəkə (KNŞ) modelinə [4] görə kovalent rabitəli A_xB_{1-x} şüşəvari tərkibin A və B elementləri periodik dövrü cədvəlin a və b qrupunda yerləşdiyi halda, Mott [5] tərəfindən təklif olunan 8-N qaydasına əsasən $N_a=8-a$ və $N_b=8-b$ lokal koordinasiyalara malik olur və əsasən heteropol-yar rabitələr üstünlük təşkil edir. Buna görə də, məqalədə tədqiq olunan As_xSe_{1-x} ($x=0.4$ at%)–üçün $a=5$ və $b=6$ olduğundan arsenin(As) koordinasiyası $N_{As}=3$, selenin (Se) koordinasiyası isə $N_{Se}=2$ -ə bərabər olur. Yəni, KNŞ modelinə görə $x_s=N_a/(N_a+N_b)=3/5$ stexiometrik tərkibində kimyəvi nizamlı faza yaranır. Bu halda yalnız heteropol-yar $As-Se$ rabitələri şüşəvari matrisinin yaranmasında iştirak edir. Tədqiq olunan tərkib-də selenin (Se) kükürd (S) və tellurla (Te) əvəzlənməsi nəticəsində alınan izostatik şüşə halına uyğun $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%)–tərkibləri üçün Mottun 8-N qaydasını tətbiq etdikdə, analogi qaydada $N_a=8-a$, $N_b=8-b$, $N_c=8-c$, $N_k=8-k$ ifadələrinə əsasən As, Se, S və Te-un koordinasiyaları uyğun olaraq $N_{As}=3$, $N_{Se}=2$, $N_S=2$ və $N_{Te}=2$ -yə bərabər olur. Nəticədə, $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$

($x=40$, $y=30$ at%) tərkibləri üçün binar As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%) tərkibi ilə eyni olan $x_s=N_a/(N_a+0.5(N_b+N_c))=N_a/(N_a+0.5(N_b+N_k))=3/5$ qiymətinə malik kimyəvi nizamlı faza yaranır. Yəni, KNŞ modelinə əsasən tədqiq olunan izostatik şüşə hallarına uyğun tərkiblərdə əsasən heteropol-yar rabitələr üstünlük təşkil edir. Tədqiqatlar göstərir ki, bu halda konsentrasiyası 1 at%-dən üstün olmayan homeopol-yar rabitələr (A-A, B-B, C-C) lokal quruluşda defekt rolunu oynayır [4]. Göründüyü kimi, həm topoloji məhdudiyətlər nəzəriyyəsi, həm də kimyəvi nizamlı şəbəkə modeli izostatik şüşə hallarına uyğun As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%) tərkiblərinə məxsus amorf matrisinin qurulmasında defekt rolunu oynayan homeopol-yar rabitələrin rolunu istisna edir. Buna görə də, şəkil 1-də təsvir olunan maddələrin izostatik şüşə hallarına uyğun As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%) stexiometrik tərkiblərinin aşağı tezlikli ($\omega=0\div 50$ sm^{-1}) Raman səpilmə spektrlərinin (BP-lərinin) zəif intensivliyə və kiçik yarımənə malik olması tədqiq olunan maddələrin 8-N qaydasının tələblərinə uyğun olaraq nisbətən təkmil quruluşa və kimyəvi nizamlı fazaya malik olması ilə əlaqələndirilir. Yəni, stexiometrik tərkibli XŞY materiallar daha nizamlı quruluşa malik olur. Digər tərəfdən, izostatik şüşə hallarına uyğun As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%) tərkibləri üçün BP-nin intensivliyi və yarıməninin $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%) -ilə müqayisədə nisbətən kiçik olması neytron-difraksiya səpilməsinin nəticələri ilə tamamilə uyğunluq təşkil edir [6]. BKDP-ə məxsus neytron səpilməsindən alınan təcrübə nəticələri və onların ÖMK modelləşməsi göstərir ki, tərkibin modifikasiyasından asılı olaraq quruluş elementlərinin ölçülərini müəyyən edən parametrlər ciddi dəyişmələrə məruz qalır. Bu məlumatların müqayisəli təhlilindən məlum olur ki, quruluş elementlərinin ölçülərini müəyyən edən fluktuasiya sıxlığının kvazi periodunun (d) ədədi qiyməti $As_xSe_yS_{100-x-y}$, As_xSe_{100-x} ($x=40$, $y=30$ at%) və $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%) tərkib ardıcılığı ($d=4.83$; 5.04 ; 5.23 Å) ilə artır, orta nizamın ölçüsü ($L=15.70$; 13.95 ; 12.56 Å) isə azalır. Tədqiqat zamanı d -nin artması xalkogen atomlarının qeyd olunan S, Se, Te ardıcılığı istiqamətində atomar radiusun artması ilə, orta nizam oblastı ölçülərinin azalması isə, həmin sırada nizamsızlıq dərəcəsinin artması ilə əlaqələndirilmişdir. Beləliklə, BP və BKDP-nə məxsus nəticələrin birgə təhlili göstərir ki, izostatik şüşə halına uyğun $As_{40}Se_{30}S_{30}$ maddəsi üçün BKDP-nin yarıməni, BP-nin yarıməni və intensivliyi As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%) və $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%) tərkibləri ilə müqayisədə kiçik, lokal quruluşun orta nizam ölçüsü ($L=15.70$ Å) və BKDP -nin amplitudu isə nisbətən böyükdür. Digər tərəfdən, apardıığımız optik tədqiqatlar [7] göstərir ki, izostatik şüşə halına uyğun $As_{40}Se_{60}$ –də selenin (Se) kükürdlə (S) qismən əvəzlənməsi maddələrin kohersiv enerjisini (KE), orta rabitə enerjisini, qadağan zonanın enini (E_g) artırır, tellurla (Te) əvəzlənməsi isə onların analogi olaraq azalmasına səbəb olur. Kükürdün (S) kimyəvi aktivliyi həm seləndən (Se), həm də tellurdan (Te) yüksək olduğundan amorf matrisin zəncir quruluşunun təkmilləşməsinə və ni-

zamlılıq dərəcəsinin artmasına səbəb olur. Tellur (Te) atomlarının isə kimyəvi aktivliyi aşağı olduğundan selenin (Se) tellurla (Te) əvəzlənməsi nümunələrdə maddənin nizamsızlıq dərəcəsini əks etdirən Urbax enerjisinin (U) qiymətini, Urbax kənarına məxsus lokal halların konsentrasiyasını və BP-nin intensivliyini artırır. İzostatik şüşə hallarına uyğun As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%) tərkiblərinə məxsus aşağı tezlikli Raman səpilməsinin xüsusiyyətlərini araşdırdıqda TMN və KNŞ modelinə əsasən müəyyən olundu ki, qeyd olunan maddələrin amorf matrisində defekt rolunu oynayan homeopolyar rabitələrin rolunu nəzərə almamaq mümkündür. Yəni, tədqiq olunan tərkiblərdə Mottun [5] 8- N qaydasının tələblərinə uyğun olaraq KNŞ-nin, TMN-nin və neytron difraksiya səpilməsinin aşağı tezlikli Raman səpilməsinin nəticələrinə tətbiqi və kompleks müqayisəli təhlili nəticəsində fiziki olaraq BP-nin xüsusiyyətlərinin qənaətbəxş izahına nail olmaq mümkündür. Lakin məqalədə həmçinin qismən elastik şüşə halına uyğun $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=33.3$, $y=33.3$ at%) qeyri-stexiometrik tərkiblərinə məxsus BP-nin tədqiqi də nəzərdə tutulduğundan aşağıdakı sual doğuran məsələlərin həlli tələb olunur. 1. İzostatik şüşə halından ($\langle r \rangle = 2.4$ və $N_c = N_d$) qismən elastik şüşə halına ($r < 2.4$ və $N_{con} < N_d$) keçdikdə aşağı tezlikli Raman səpilməsinin (BP-nin) xüsusiyyətləri hansı dəyişmələrə məruz qalır? 2. İzostatikdən qismən elastik şüşə halına keçid olduqda BP və BKDP arasındakı korrelyasiyanın saxlanılma imkanları mövcuddurmu? 3. Mövcud nəzəri yaxınlaşma konsepsiyaları və modelləri çərçivəsində alınmış nəticələrin uğurlu izahına və fiziki mexanizmlərin qurulmasına nail olmaq mümkündürmü? Şəkil 1.-də izostatik və qismən elastik şüşə hallarına uyğun As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=33.3$, $y=33.3$ at%) tərkiblərinin aşağı tezlikli ($\omega = 0 \div 50$ sm^{-1}) Raman səpilmə spektrləri təsvir olunmuşdur. Spektrlərin təhlilindən məlum olur ki, izostatik şüşə haldan qismən elastikə keçid zamanı BP-nin yarımını, intensivliyi artır, vəziyyəti isə spektrin böyük tezliklər oblastına doğru ($48,9 \pm 0,4 \rightarrow 67,8 \pm 0,4$ sm^{-1}) sürüşür. Qeyd olunan təcrübi fakt tədqiq olunan maddələrdə BKDP-nə məxsus neytron – difraksiya səpilməsinin nəticələrində [6] də, öz təsdiqini tapır. Aparılan tədqiqatlar [6] nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, izostatik şüşə halına uyğun $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%, $\langle r \rangle = 2.4$ və $N_c = N_d$) tərkiblərindən qismən elastik şüşə halına məxsus $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=33.3$, $y=33.3$ at%, $r < 2.4$, $N_{con} < N_d$) tərkiblərinə keçdikdə yəni, stexiometriyaya uyğun tərkib nisbəti pozulduqda BKDP-nin yarımını (ΔQ) artır, pikin amplitudu və orta nizamin ölçüsü azalır. Həmin nəticələr [6] Raman səpilməsinin nəticələri ilə müqayisəli analiz olunduqda məlum olur ki, qismən elastik şüşə halına uyğun stexiometrik olmayan tərkib hallarına keçdikdə nanoboşluqların diametri (D) azaldığından relaksasiya proseslərini xarakterizə edən I_{bmin}/I_{bmax} nisbəti kiçilir. Yəni, relaksasiya prosesləri zəifləyir. Bozon piki (BP) və BKDP-nə dair nəticələrin təhlil olunmasına mövcud TMN-ə əsasən yanaşdıqda məlum olur ki, izostatik şüşə halından ($\langle r \rangle = 2.4$ və $N_c = N_d$) qismən elastik şüşə

halına keçdikdə məhdudiyətlərin sayı mümkün olan sərbəstlik dərəcələrinin sayından az ($N_{con} < N_d$) olduğundan orta koordinasiya ədədi (r) və “sıfırıncı” rəqş tezlikli modların payı (f) $r < 2.4$ və $f < 0$ şərtlərini ödəyərək KNŞ modelinin tələbləri ilə uzlaşmır. Digər tərəfdən qismən elastik şüşə halına keçid zamanı ($As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=33,3$; $y=33,3$ at%)) xalkogenid şüşələrdə şəbəkə topologiyasının əlaqələndirilmə miqdarca təsvir edən koordinasiya ədədinin (Z) hesablanmış qiyməti $Z=2,333 < 2.4$ təşkil edir. Bu qiymət neytron difraksiya səpilməsinin nəticələrinə ƏMK modelləşməsinin tətbiqindən alınan orta koordinasiya ədədinin $Z=2.31 < 2.4$ qiyməti [6] ilə, uyğunluq təşkil edir ki, bu da Mottun [5] 8- N qaydasının tələblərindən qismən kənara çıxma ilə xarakterizə olunur. Qeyd edək ki, yuxarıda göstərilən şərtləri təmin edən şüşə halı [2] - müəllifi tərəfindən makroskopik deformasiya olunmuş, və ya “polimer şüşə” adlandırılır. Doğrudan da, tədqiq olunan maddələrdə neytron difraksiya səpilməsinin nəticələrinə ƏMK modelləşməsinin [6] tətbiqi nəticəsində məlum olur ki, izostatik şüşə halına uyğun $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%) tərkiblərindən qismən elastik şüşə halına keçid zamanı ($As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=33.3$, $y=33.3$ at%)) homeopolyar rabitələrin ümumi nisbi payı nəzərə çarpan səviyyədə azalır, lakin təkmil matrisanın qurulmasında həlledici rol oynayan heteropolyar rabitələrin ümumi nisbi paylanmasında tamamilə əks mənzərə müşahidə olunur. Sonuncu nəticələr sübut edir ki, stexiometriyadan kənara çıxma zamanı homeopolyar rabitələrin ümumi faizinin artması xalkogen atomlarından ibarət ayrı-ayrı quruluş fraqmentlərinin yaranmasına və qurulmuş nizamsızlıq dərəcəsinin artmasına gətirir. Nəticədə, qalıq xalkogen (Se, S, Te) atomlarının əlavə sərbəstlik dərəcələrinin yaranmasına səbəb olması kompaktlıq və qablaşma sıxlığının azalmasına gətirir ki, bu da onlarda böyük sərbəst həcmərin olduğunu və $Z < 2,4$, $N_c < 3$ şərtləri ilə müəyyən olunan qeyri stexiometrik tərkiblərin quruluşunun yüksək defektliliyini sübut edir. Beləliklə, alınan müvafiq nəticələr onu deməyə imkan verir ki, mövcud nəzəri klassik yanaşmalar və modellər aşağı tezlikli Raman səpilməsinin (BP-nin) xüsusiyyətlərinin şərh olunması üçün dolğun təsəvvür əldə etməyə imkan vermir. Yəni, məlum TMN-si əsasında maddənin bilavasitə izostatik, yəni optimal şüşə halından qismən elastik hala keçidi zamanı sərbəstlik dərəcələrinin, defektliliyinin, nizamsızlıq dərəcəsinin artdığını şərh etmək mümkün olsa da, bilavasitə seçilmiş amorf matrisada nizamsızlıq dərəcəsinin artması (orta nizam ölçüsünün azalması) sayəsində BP-nin intensivliyinin və yarımının artmasını törədən rabitələrin nisbi paylanma mənzərəsi haqqında dəqiq məlumat əldə etmək mümkün olmur. Yəni, mövcud klassik nəzəri yaxınlaşmalar və modellər yalnız aşağı tezlikli raman səpilmə hadisəsinin ümumi mənzərəsini şərh edir, onun törədicilərini müəyyən edən dəqiq məlumatların əldə olunması onların imkanları xaricindədir. Qeyd olunan məlumatların əldə olunması məqsədi ilə tədqiq olunan stexiometrik və qeyri-stexiometrik maddələrin neytron-difraksiya səpilməsindən alınan təcrübi nəticələrə ƏMK modelləşməsinin [6] tətbiqi nəticəsində aşağı tezlikli Raman səpilməsinin (BP-nin) xüsusiyyətləri

haqqında aşağıdakı yekun nəticəyə gəlmək mümkün olmuşdur.

1. Bütün izostatik şüşə hallarına uyğun As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%) – stexiometrik tərkiblərində orta nizamın varlığı ilə bağlı olan aşağı tezlikli ($\omega=0\div 50\text{sm}^{-1}$) Raman səpilmə spektrlərinin (BP-ləri) formalaşmasında As-Se və Se-Se rabitələri həlledici rol oynayır.

2. Stexiometrik $As_xSe_yS_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%) şüşəvari tərkibində BP-nin intensivliyi və yarımının aşağı olması onun orta nizam quruluşunun formalaşmasında həlledici rol oynayan As-Se və Se-Se rabitələri ilə bərabər Se-S heteropolyar rabitələrinin də, iştirak etməsidir. Müəyyən olunmuşdur ki, heteropolyar Se-S rabitələrinin enerjisi 47.47 kcal/mol olmaqla, As-Se və Se-Se rabitələrinin enerjilərindən (41.2 kcal/mol, 44kcal/mol) böyük olduğundan ümumi təkmil amorf matrisanın qurulmasında və maddənin kohesiv enerjisinin artmasında müstəsna rol oynayır, orta nizamın ölçüsünü artırır, sistemin nizamsızlıq dərəcəsini isə azaldır ki, bu da BP-nin intensivliyinin azalması ilə nəticələnir. Lakin, bundan fərqli olaraq, parsial quruluş əmsallarının tədqiqi [6] göstərir ki, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%) stexiometrik tərkibində orta nizamın formalaşmasında As-Se və Se-Se rabitələrindən əlavə heteropolyar As-Te və Se-Te rabitələrinin qismən iştirakı qeyd olunsada, onların rabitə enerjiləri və kimyəvi aktivlikləri kükürlə (S) müqayisədə zəif olduğundan, amorf matrisanın qurulmasında nisbətən aşağı enerjili homeopolyar rabitələrin (As-As və Te-Te) iştirakı da aşkar olunur ki, bu da nisbətən defektliliyi, nizamsızlıq dərəcəsini artırır. Nəticədə, orta nizamın ölçüsü tərkibində kükürd (S) olan maddə ilə müqayisədə azalır, BP-nin intensivliyi isə nisbətən artır. Neytron difraksiya səpilməsindən alınan təcrübə nəticələrinə [6] ƏMK simulyasiyasının tətbiqindən alınır ki, stexiometriyaya uyğun izostatik $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%) şüşə halından, stexiometrik olmayan qismən elastik $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=33,3$; $y=33,3$ at%) – şüşə hallarına keçid zamanı BP-nin yarımının və intensivliyinin artmasına səbəb yuxarıda qeyd olunan tərkib ardıcılığına uyğun olaraq homopolyar rabitələrin ümumi nisbi payının 1.18 və 0.56 -dən 1.53 və 0.67 qiymətlərinə qədər artması, heteropolyar rabitələrin ümumi nisbi payının isə 5.89 və 6.48-dən 5.58 və 6.22 qiymətlərinə qədər azalmasıdır. Qeyd olunan nəticələr [6] əsasında müəyyən olunmuşdur ki, stexiometrik nisbətli tərkib hallarından qeyri-stexiometrikə keçid zamanı parsial quruluş əmsallarının ($S_{ij}(Q)$) səpilmə vektorundan (Q) asılılıqlarında amorf matrisanın və, o cümlədən, orta nizamın formalaşmasında müstəsna (As-Se) və qismən rol oynayan (As-Te, Se-S, Te-Se) heteropolyar rabitələrin sayəsində müşahidə olunan BKDP-lərinin intensivliklərinin azalması [6] da, BP-nin yarımının və intensivliyinin artmasına gətirən əsas səbəbdır. Analoji olaraq parsial korrelyasiya funksiyalarının ($g_{ij}(r)$) analizi [6] də bir-mənalı göstərir ki, tədqiq olunan $As_{40}Se_{30}S_{30}$ və $As_{40}Se_{30}Te_{30}$ stexiometrik tərkibləri üçün atom cütləri arasındakı korrelyasiya uzunluğu göstərilən tərkib ardıcılığına uyğun olaraq As-As, As-Se (2,45 Å), As-S, Se-Se (2,35 Å), Se-S, S-S (2,2) və As-As, As-Se (2,41 Å), As-Te (2,6 Å), Se-Se (2,35 Å), Se-Te (2,5 Å), Te-

Te (2,74) olduğu halda, qismən elastik şüşə halına uyğun qeyri-stexiometrik $As_{33,3}Se_{33,3}S_{33,4}$ və $As_{33,3}Se_{33,3}Te_{33,4}$ tərkibləri üçün orta nizamın formalaşmasında rol oynayan müəyyən rabitələr (As-As, As-Te, As-Se, Se-Se) üçün korrelyasiya uzunluğunun qismən azalaraq (burada tərkibdən asılı olaraq bəzi rabitələr üçün korrelyasiya uzunluğu dəyişməz qalır) As-As, As-Se (~2,4Å), As-S (2,35 Å), Se-Se (2,3 Å), Se-S, S-S (2,2) və As-As (2,41 Å), As-Se (2,41 Å), As-Te (2,58 Å), Se-Se (2,34 Å), Se-Te (2,5 Å), Te-Te (2,74) qiymətlərini təşkil etməsi sistemin nizamsızlıq dərəcəsinin artması ilə izah olunur. Qeyd olunan sonuncu nəticə BP-nin yarımının və intensivliyinin artmasını izah edən tutarlı nəticə hesab oluna bilər. İzostatik şüşə hallarına uyğun As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%) stexiometrik tərkiblərdən stexiometrik olmayan qismən elastik $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=33,3$; $y=33,3$ at%) – şüşə hallarına keçid zamanı BP-nin vəziyyətinə uyğun tezliyin $\omega=48,9\pm 0,4\text{sm}^{-1}$ qiymətindən $\omega=67,8\pm 0,4\text{sm}^{-1}$ -ə doğru sürüşməsi müşahidə olunur. Bu təcrübə nəticənin mövcud nəzəri modellər əsasında izahına cəhd olunduqda ciddi maraq doğuran mühakimə yürütmək olur. Məlum “fəza fluktuasiyalı elastik-optik Pockels sabitləri” modelində [8] göstərilir ki, xalkogenid şüşəvari maddənin nizamsızlıq dərəcəsi (Y) nizamsız fəza fluktuasiyası ($\Delta G(r)$) vasitəsi ilə $Y = \langle \Delta G^2 \rangle / \langle \Delta G \rangle^2$ şəklində ifadə olunarsa, nizamsızlıq dərəcəsi (Y) özünün kritik qiymətindən $Y > Y_k$ böyük olduqda, xalkogenid şüşəvari maddə tamamilə qeyri-stabil hala keçir. Yəni, Y -özünün kritik qiymətinə yaxınlaşdıqda, $Y \rightarrow Y_k$ spektrdə aşağı tezliklərə doğru sürüşmə baş verməli və nəticədə BP daha aydın mənzərə ilə müşahidə olunmalı idi. Digər tərəfdən, “təsadüfi dinamik matrisa” modelində [9] göstərilir ki, sistemin məhdud sərtliyi $\mu > 0$ olduqda Yunq modulu $E \sim \sqrt{\mu}$ şərtini ödədiyindən fononların maddədə yayılması mümkünliyini təmin edərək kvazi lokal rəqslərdən fononların səpilməsi nəticəsində BP-nin yaranmasına səbəb olur. Nəticədə, BP-nin vəziyyəti $\omega_{mak} \sim \sqrt{\mu}$ şərtini ödədiyindən μ -nün artması nəticəsində nisbətən böyük tezliyə doğru sürüşməli idi. Əgər stexiometrik nisbətli tərkib halından qeyri-stexiometrikə keçid zamanı maddənin nizamsızlıq dərəcəsi, defektliliyi, nizamsız fəza fluktuasiyasının artması nəticəsində onun sərtliyinin (μ) və Yunq modulunun (E) azalmasının mümkünlüyü ilkin olaraq nəzərə alınsaydı, yuxarıda qeyd olunan modellər çərçivəsində BP-nin vəziyyətinin kiçik tezliklər oblastına sürüşməsi müşahidə olunmalı idi. Yəni, ilkin yanaşmada alınan nəticənin yuxarıda təsvir olunan modellərə uyğun olmadığı görünür. Bu onunla izah olunur ki, yuxarıda təsvir olunan modellər aşağı tezlikli Raman səpilməsinin təbiətini araşdırarkən tərkibin və xalkogenid şüşəvari matrisanın quruluş topologiyasını təsvir edən müxtəlif molekulyar fraqmentlərin və onların ölçülərinin rolunu nəzərə almır. Odur ki, təqdim olunan məqalədə stexiometrik nisbətli tərkib halından qeyri-stexiometrikə keçid zamanı maddənin nizamsızlıq dərəcəsi, defektliliyi, nizamsız fəza fluktuasiyasının artması nəticəsində BP-nin vəziyyətinin nisbətən böyük tezliklər oblastına sürüşməsinə əks etdirən mühüm nəticə əsasən müxtəlif xalkogenid şüşələrdə aşağı tezlikli Raman səpilməsinin təbiətini araşdırarkən müxtəlif müəlliflər tərəfindən tətbiq

olunan klaster modeli və neytron-difraksiya səpilməsinin nəticələrinə tərəfimizdən tətbiq olunan ƏMK modelləşməsinin nəticələri [6] əsasında dolğun şəkildə izah olunur. Raman səpilməsinin tədqiqi zamanı onun lokal quruluşunun kvant-kimyəvi hesablamalar sayəsində As_nSm şəklində klasterlərdən təşkil olunduğunu [10]-in müəllifləri təklif edərəkən məlum olur ki, bu maddənin lokal quruluşunu təsvir edən hər bir klaster $3N-6$ sayda rəqsi modlardan təşkil olunur. Hesablamalar göstərir ki, klaster ölçüsü $L=5.826 \text{ \AA}$ olan As_2S_4 -üçün aşağı tezlikli rəqs modunun tezliyi $\omega=46.65 \pm 0,4 \text{ sm}^{-1}$ -dir. Lakin klaster ölçüsü $L=7,658 \text{ \AA}$ -olan As_2S_6 tərkib halında nisbətən $\omega=17.67 \text{ sm}^{-1} \pm 0,4$ və $\omega=37.23 \pm 0,4 \text{ sm}^{-1}$ aşağı tezlikli rəqs modları da, öz əksini tapır. Nəticədə, müəyyən olunur ki, klasterin ölçüsünün artması ilə BP-nə uyğun daha aşağı tezlikli rəqs modlarının müşahidə olunması mümkündür. Yəni, məqalədə alınan mühüm nəticə əsasən klaster modeli ilə qənaətbəxş uzlaşır. Həmçinin, bir sıra müasir tədqiqatlarda [11,12] nisbətən aşağı koordinasiyalı xalkogenid şüşələrin orta nizam oblastının ölçüləri $\sim 5-20 \text{ \AA}$ olan “bağlı”, “həlqəvi”, “şaxəli” və “qəfəsəbənzər” klasterlər ilə əlaqələndirilməsinin mümkünlüyünü nəzərə alsaq, izostatik şüşə hallarına uyğun As_xSe_{100-x} ($x=40 \text{ at\%}$), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40, y=30 \text{ at\%}$) stexiometrik tərkiblərdən stexiometrik olmayan qismən elastik $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=33,3; y=33,3 \text{ at\%}$)-şüşə hallarına

keçid zamanı BP-nin vəziyyətinə uyğun tezliyin $\omega=48,9 \pm 0,4 \text{ sm}^{-1}$ -qiymətindən $\omega=67,8 \pm 0,4 \text{ sm}^{-1}$ -ə doğru sürüşməsi orta nizamın ölçüsünün $L=15.70 \text{ \AA}$ və 12.56 \AA -dən $L=14.95 \text{ \AA}$ və 10.64 \AA - qiymətlərinə doğru azalması ilə əlaqələndirilə bilər [6]. Beləliklə, təqdim olunan məqalədə $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=33,3; y=33,3 \text{ at\%}$)-tərkiblərinin tətbiqi nəticəsində birmənalı mühakimə irəli sürülür ki, onların aşağı tezlikli Raman səpilməsinə uyğun olan BP-nin vəziyyətinin eyni $\omega=67,8 \pm 0,4 \text{ sm}^{-1}$ tezliyinə müvafiq olması orta nizam quruluşunun formalaşmasında As-Se və Se-Se rabitələrinin həlledici rola malik olması ilə bağlıdır.

4. XÜLASƏ

Topoloji məhdudiyətlər nəzəriyyəsinin tətbiqi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, bütün izostatik şüşə hallarına uyğun As_xSe_{100-x} ($x=40 \text{ at\%}$), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40, y=30 \text{ at\%}$)-stexiometrik tərkiblərində orta nizamın varlığı ilə bağlı olan aşağı tezlikli ($\omega=0-50 \text{ sm}^{-1}$) Raman səpilmə spektrlərinin (BP-ləri) formalaşmasında As-Se və Se-Se rabitələri həlledici rol oynayır. Stexiometriyadan kənara çıxma zamanı homeopolyar rabitələrin ümumi faizinin artması xalkogen atomlarından ibarət ayrı-ayrı quruluş fraqmentlərinin yaranmasına və quruluşun nizamsızlıq dərəcəsinin artmasına gətirir.

-
- [1] A.P.Sokolov, A.Kisliuk, M.Soltwisch, D. Quitmann. Phys.Rev. Lett.,-1992, 69(1), – p.1540-1543.
- [2] M.F. Thorpa. J. Non-Crystalline Solids, 1983, 57(3), p.355-370.
- [3] J.C. Mauro, A.K. Varshneya. J. Non-Crystalline Solids, –2007, 353(15), –p.1226-1231.
- [4] M.F. Thorpe, L. Tichy. Properties and Applications of Amorphous Materials/Czech Republic: Springer Science+Business Media, – 2000.450p.
- [5] N.F. Mott, E.A.Davis. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. USA: Oxford University Press, 1979. 605 c.
- [6] R. I. Alekberov, S. I. Mekhtiyeva, A.I. Isayev, M. Fabian. J. Non - Crystalline Solids, 2017, 470(15), p.152-159.
- [7] R.I. Alekberov, A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva. Journal of Optoelectronics and Advanced materials, 2020, vol.22, №11-12, p.596-605
- [8] B. Gleason, K. Richardson, L. Sissen, C. Smith. Journal of Applied Glass Science, 2016,7(3), p.374-383.
- [9] Y.M. Beltukov, D.A. Parshin. JETP Letters,– 2016, 104(8), p.552-556.
- [10] R. Holomb, V. Mitsa. Solid State Communications. 2004, 129(10), p. 655-659.
- [11] R Holomb, V. Mitsa, P. Johansson, M. Veres. Phys. Status Solidi C,–2010, 7(4), p.885-888.
- [12] M. Popescu, F. Sava, A. Lőrinczi. J. Non-Cryst. Solids, 2009, 355(42), p.1815-1819.

R.I. Alekberov

EXPLANATION OF FEATURES OF BOSON PEAK ON BASE THEORY TOPOLOGICAL CONSTRAINTS IN ISOSTATIC AND PARTIALLY ELASTIC GLASS COMPOSITIONS STATES As_xSe_{100-x} ($x=40 \text{ at\%}$), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40, y=30 \text{ at\%}$), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{1-x-y}$ ($x=33,3; y=33,3 \text{ at\%}$)

In this work, the thin films of As_xSe_{100-x} ($x=40 \text{ at\%}$), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40, y=30 \text{ at\%}$), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{1-x-y}$ ($x=33,3; y=33,3 \text{ at\%}$) compositions were obtained by thermal evaporation in vacuum. It was determined that the formation of low-frequency ($\omega=0-50 \text{ cm}^{-1}$) Raman scattering spectra in these substances is strictly dependent on heteropolar As-Se and Se-Se bonds.

Р.И. Алекберов

**ОБЪЯСНЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ БОЗОНОГО ПИКА НА ОСНОВЕ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО
ОГРАНИЧЕНИЯ БАЗОВОЙ ТЕОРИИ В СОСТОЯНИЯХ ИЗОСТАТИЧЕСКОГО И ЧАСТИЧНО
УПРУГОГО СТЕКЛА As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{1-x-y}$ ($x=33,3$; $y=33,3$ at%)**

В данной работе получены тонкие пленки As_xSe_{100-x} ($x=40$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{100-x-y}$ ($x=40$, $y=30$ at%), $As_xSe_yS_{100-x-y}$, $As_xSe_yTe_{1-x-y}$ ($x=33,3$; $y=33,3$ at%) композиции методом термического испарения в вакууме. Установлено, что формирование низкочастотных ($\omega=0\div 50$ см⁻¹) спектров комбинационного рассеяния в этих веществах строго зависит от гетерополярных связей As-Se и Se-Se.

Qəbul olunma tarixi: 16.09.2022