

XALKOGENİD ŞÜŞƏVARI $Ga_6Sb_{18}S_{76}$ NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNDƏ FOTOİNDUKSIYALANMIŞ EFFEKTLƏR

S.İ. MEHDİYEVƏ, R.İ. ƏLƏKBƏROV, İ.R. İSMAYİLOV

*Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi, Akademik H.Abdullayev ad. Fizika İnstitutu,
Bakı, Az 1073, H.Cavid, 131 E-mail: Rahim-14@mail.ru*

Məqalədə $Ga_6Sb_{18}S_{76}$ şüşəvari nazik təbəqəsinin optik buraxma spektrinə ultrabənövşəyi ($\lambda=350-380$ nm) şüalanmanın təsiri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, ekspozisiya müddətinin ilkin mərhələsində ($t=0-20$ dəq) optik qadağan zona eninin (E_g) artması fotoinduksiyanın təsiri ilə aşağı enerjili Sb-Sb (1,31 eV), Ga-Ga (1,48 eV) rabitələrin qırılması və eləcə də kimyəvi aktivlik sayəsində yeni yüksək enerjili rabitələrin (Ga-S, Sb-S, Ga-O, Sb-O) yaranması ilə bağlıdır. Göstərilmişdir ki, $t=20-40$ dəq ekspozisiya müddətində E_g -nin azalması isə fotoinduksiyanın təsiri ilə yüksək enerjili Ga-S ($\sim 2,51$ eV) və Sb-S ($\sim 2,23 \div 3,59$ eV) rabitələrin qırılması sayəsində mümkün ola bilər. Ekspozisiya müddətinin sonrakı mərhələsində ($t=40-90$ dəq) E_g -nin yenidən zəif artması yüksək konsentrasiyalı heteropolyar rabitələrin (Ga-S, Sb-S) qırılması nəticəsində nazik təbəqənin səthində daha güclü oksid rabitələrinin (Ga-O, Sb-O) yaranması və nəticədə fotoinduksiyanın həcmi genişlənmənin baş verməsi ilə bağlıdır.

Açar sözlər: amorf, şüşə, fotoşəffaflaşma, fototündləşmə
DOI:10.70784/azip.2.2025262

GİRİŞ

Müasir elmi tədqiqatlar göstərir ki, dövrü cədvəlin III və V qrup elementləri (Ga, Sb) ilə kombinə olunmuş xalkogen elementlərinə (Se, S, Te) əsaslanan xalkogenid şüşələr aşağı fonon enerjisində [1, 2], yüksək xətti və qeyri-xətti sındırma əmsalına malik olub infraqırmızı sensor [3, 4] və linzaların [5], passiv [6] və aktiv fiber optik ötürücülərin [1], gücləndiricilərin və Bragg qəfəslərinin [7, 8] hazırlanması üçün cəlbədicə fiziki xüsusiyyətlərə malikdir. Lazer şüalanmasının və eləcə də digər növ şüalanmaların xalkogenid şüşələrdə fotoinduksiyanın effektivliyini artırmağa səbəb olması onların tətbiq sahələrinin əhatə dairəsini davamlı şəkildə artırır. Elmi ədəbiyyat nəticələrinin təhlili göstərir ki, şüalanmanın təsiri nəticəsində xalkogenid şüşələrdə müşahidə olunan fotoinduksiyanın effektivliyini artırmaq üçün şüşəvari matrisanı, həmçinin lokal quruluşu əmələ gətirən rabitələrə şüalanmanın təsirinə fiziki mexanizmlərini müəyyənləşdirmək lazımdır. Nəticələr göstərir ki, $As_{40}S_{60}, Ga_{0.8}As_{39.2}S_{60}$ və $Ga_{0.8}As_{29.2}Sb_{10}S_{60}$ xalkogenid şüşəvari maddələrində Ga və Sb-un konsentrasiyası artdıqda güclü rabitələrin (S-S) konsentrasiyası azalır, nisbətən zəiflərininki (Ga-S, Sb-S) artır, bu da matrisanın strukturunu lazer ablyasiya pozulması üçün daha az güc və ya enerji tələb edir [1]. Şüşəvari matrisin strukturuna xarici həyəcanlandırıcının təsir effektləri şüalanmanın gücündən, növündən, enerjisindən, dalğa uzunluğundan, impuls və kəsilməz siqnal şəklində olmasından asılıdır. Yuxarıda qeyd olunan tədqiqatlar göstərir ki, femtosaniyəli lazer impulslarının təsiri ilə xalkogenid şüşələrdə şüşəvari matrisin strukturu daha xaoslu şəkəyə halına keçir [1]. Bu qəbildən olan təcrübə nəticələri birmənalı olaraq sübut edir ki, şüşəvari matrisanın formalaşmasında iştirak edən rabitələr fotoinduksiyanın effektivliyini artırmağa səbəb olur. Binar $Sb_{10}Se_{90}$ xalkogenid sisteminin vakuumda termik buxarlandırma ilə alınan nazik təbəqələrinin optik udulma spektrinə ultrabənövşəyi şüalanmanın təsiri göstərir ki, ekspozisiya müddətinin artması nəticəsində optik qadağan zonanın

eni azalır (E_g), sındırma əmsalı (n) isə artır [9]. Bu nəticə tədqiq olunan nümunələrdə fototündləşmə effektinin baş verdiyini göstərir.

Məqalənin məqsədi $Ga_6Sb_{18}S_{76}$ xalkogenid şüşəvari maddənin ultrabənövşəyi şüalanma ilə ekspozisiya olunmuş nazik təbəqələrində fotoinduksiyanın effektivliyini fiziki mexanizmlərini müəyyənləşdirməkdir.

TƏCRÜBƏNİN METODİKASI VƏ NÜMUNƏLƏRİN ALINMASI

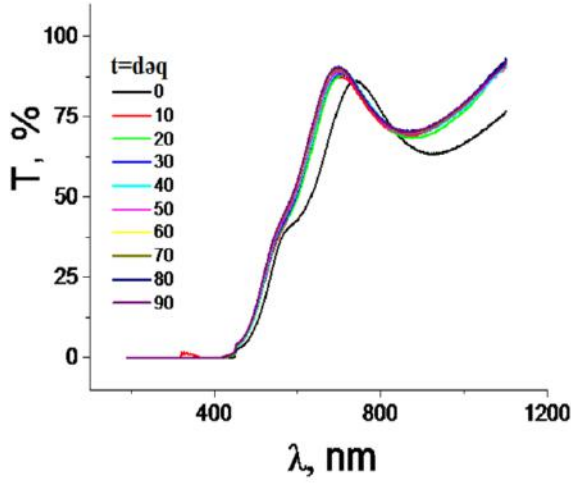
Tədqiq olunan mürəkkəb komponentli şüşəvari $Ga_6Sb_{18}S_{76}$ tərkibinin sintezi üçün xüsusi təmizlikli (təmizlik dərəcəsi 99,9999%) Ga, Sb, S- elementlərindən seçilərək daxili diametri $12 \div 17$ mm və havası 10^{-4} tor təzyiqlə qədər sorulmuş kvarts ampulalara doldurulmuşdur. Sintez prosesi fırlanan soba üsulu ilə 900°C temperaturda yerinə yetirilmişdir. Optik eksperimentlərin aparılması üçün şüşə altlıqlar üzərinə 1.33×10^{-4} Pa təzyiqli vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə $d=2$ mik qalınlıqlı nazik təbəqələr alınmışdır. Nazik təbəqələrin alınması zamanı maddənin buxarlandırılma sürəti ~ 0.8 nm/s olmuşdur. Təcrübələr Spekol-1500 spektrofotometri ilə otaq temperaturunda yerinə yetirilmişdir. Nümunənin ultrabənövşəyi ($\lambda=350-380$ nm) şüalanma ilə ekspozisiya müddəti $t=0-90$ dəq intervalında seçilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-də $Ga_6Sb_{18}S_{76}$ xalkogenid şüşəvari maddənin ultrabənövşəyi şüalanma ilə müxtəlif müddətlərdə ($t=0-90$ dəq) ekspozisiya olunmuş nazik təbəqələrinin optik buraxma spektrləri təsvir olunmuşdur.

Şəkil 1-dən görünüyü kimi, optik buraxma spektrləri şüalanmanın ekspozisiya müddətindən asılı olaraq ciddi dəyişməyə məruz qalır. Şəkil 2-də spektrin görünən və infraqırmızı oblastında şüalanmanın ekspozisiya müddətinin optik buraxma əmsalının qiymətinə təsirləri təsvir edilmişdir. Nəticələr göstərir ki, ultrabənövşəyi şüalanmanın ekspozisiya müddətindən asılı olaraq

$(T_e - T_0)$ -fərqi artır. Burada T_0 -ekspozisiyadan öncə, T_e -isə ekspozisiyadan sonra nümunənin optik buraxma əmsallarıdır. Bu nəticə tədqiq olunan maddənin nazik təbəqələrində əsasən fotosəffəfləşmə effektinin baş verdiyini sübut edir.

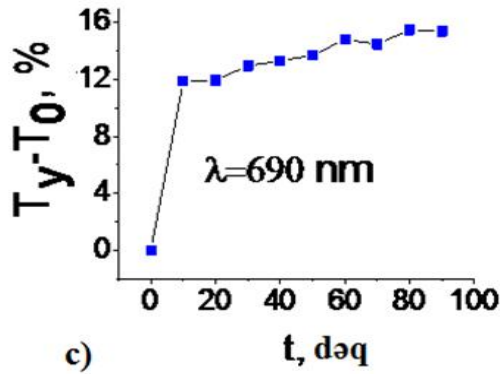
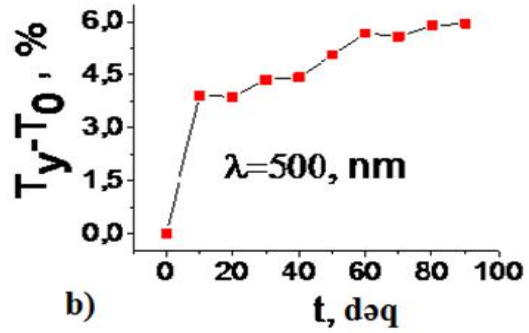
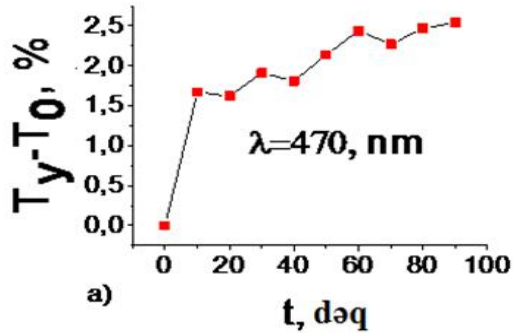


Şəkil 1. $Ga_6Sb_{18}S_{76}$ xalkogenid şüşəvari maddəsinin ultrabənövşəyi şüalanma ilə müxtəlif müddətlərdə ekspozisiya olunmuş nazik təbəqələrinin optik buraxma spektrləri.

Tədqiqatlar [10] göstərir ki, amorf xalkogenidlərdə fotoinduksiyanmış effektin baş verməsinin çoxsaylı mexanizmləri mövcuddur. Müəyyən olunmuşdur

ki, optik şüalanmadan sonra ekspozisiya müddətindən asılı maddə olaraq optik, elektrik, quruluş, kimyəvi və.s xassələrində dəyişikliklərə məruz qala bilər ki, bu da dönən və dönməyən effektlərin müşahidə olunmasında öz əksini tapır. Məqalədə tədqiq olunan $Ga-Sb-S$ xalkogenid şüşəvari sistemlərinin nisbətən yüksək şüşələşmə temperaturuna [11] malik olduğunu nəzərə alsaq, belə qənaətə gəlinər ki, ekspozisiyadan sonra nümunənin qızması nəticəsində fotokristallaşma baş vermir. Bu nəticə $Ga_6Sb_{18}S_{76}$ xalkogenid şüşəvari nazik təbəqənin ekspozisiyadan əvvəl və sonra çəkilən Rentgendifraksiya səpilməsində də öz təsdiqini tapmışdır. Yəni, müəyyən olunmuşdur ki, şüalanmadan sonra nümunənin amorfluğu saxlanılır. Əsasən tərkibində tellur olan xalkogenid şüşələrin fototermal faza dəyişmələri sayəsində fotokristallaşmaya məruz qalması mümkündür.

Müxtəlif elmi məqalələrin təhlili göstərir ki, bəzi sulfid və selenidli binar birləşmələrin ($As_2S(Se)_3$) maddənin qadağan zonası ilə müqayisə ediləcək enerjili işıqla müxtəlif ekspozisiya müddətlərində şüalandırıldıqda qadağan zonasının zəif azalması, optik sındırma əmsalının isə qismən artması baş verir ki, bu da fotopolimerləşmənin baş verməsi ilə izah edilir [11]. Cədvəl-də optik buraxma əmsalının spektral asılılığına əsasən təyin olunan E_g -nin qiymətlərindən və şəkil 3-dən göründüyü kimi, ekspozisiya müddətinin $t=0 \div 20$ və $t=40 \div 90$ dəq intervallarında $Ga_6Sb_{18}S_{76}$ xalkogenid şüşəvari nazik təbəqəsinə məxsus optik qadağan zonasının (E_g) artması fotopolimerləşmə ilə izah oluna bilər.

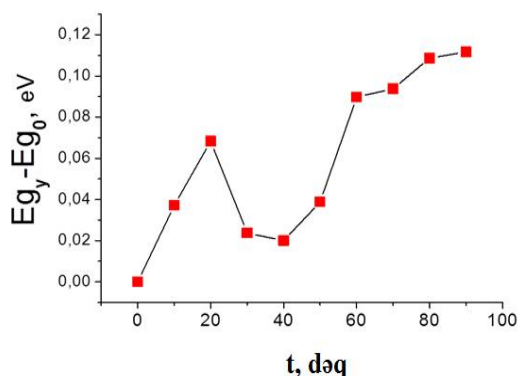


Şəkil 2. Spektral asılılıqda dalğa uzunluğunun müxtəlif qiymətlərinə uyğun optik buraxma əmsalları ($T_e - T_0$) fərqi ekspozisiya müddətindən asılılığı: T_0 və T_e ekspozisiyadan öncə və sonra nümunənin optik buraxma əmsalları.

Cədvəl
Ga₆Sb₁₈S₇₆ xalkogenid şüşəvari nazik təbəqəsində optik qadağan zona eninin müxtəlif ekspozisiya müddətlərində qiymətləri.

Qadağan zonanın eni E_g , eV	Zaman (t), dəq
1.809	0
1.846	10
1.877	20
1.832	30
1.829	40
1.8479	50
1.8988	60
1.9028	70
1.9177	80
1.9208	90

Cədvəldə təsvir olunan nəticələr göstərir ki, ekspozisiya müddətinin $t=20-40$ dəq intervalında E_g -nin 1.877 eV-dan 1,829 eV-a qədər zəif azalmasına baxmayaraq kəskin nəzərəçarpan fototündləşmə effektivinə səbəb olmur.



Şəkil 3 Ga₆Sb₁₈S₇₆ xalkogenid şüşəvari nazik təbəqədə optik qadağan zona eninin qiymətləri fərqi (Eg-Eg₀) ekspozisiya müddətindən (t) asılılığı: Eg₀ və Ege ekspozisiyadan öncə və sonra nümunənin optik qadağan zona enləri.

Bu, həmçinin şəkil 3-də Ga₆Sb₁₈S₇₆ şüşəvari nazik təbəqəyə məxsus optik qadağan zona eninin qiymətləri fərqi (Ege-Eg₀) ekspozisiya müddətindən (t) asılılığında da öz əksini tapır. Qeyd olunan nəticələr ekspozisiyanın Ga₆Sb₁₈S₇₆ tərkibi əmələ gətirən müxtəlif təbiətli rabitələrə təsirləri ilə bağlıdır.

Ədəbiyyatda müxtəlif binar sistemlərin (Sb-Se) nazik təbəqələrində fototündləşmənin baş verməsi xalkogen atomlarının bölünməmiş elektron cütlərinin hesabına yaranan valent zonanın yuxarı hissəsinin sürüşməsi ilə izah olunmuşdur [9]. Tədqiq olunan tərkibdə (Ga₆Sb₁₈S₇₆) xalkogen atomlarının konsentrasiyasının yüksək olduğunu nəzərə alsaq, yuxarıda qeyd olunan müəyyən zaman aralıklarında E_g -nin azalması

koordinasiya ədədi 2-olan xalkogen (S) atomlarının bölünməmiş elektron cütləri (lone pair (LP) electrons) arasındakı qarşılıqlı təsirin artması ilə bağlıdır [12, 13, 14]. Qeyd edək ki, xalkogenid şüşənin valent zonası LP-orbitallarının qarşılıqlı örtülməsi ilə yaranır. Fərz olunur ki, fotoinduksiya nəticəsində LP-elektronların keçirici zona sərhədlərinin aşağı hissəsindəki hallara doğru sövq edilməsi əlavə zona halları (“quyruq halları”) arasındakı Kulon qarşılıqlı təsirinə artırır ki, bu da E_g -nin azalmasına gətirir. Araşdırmaların təhlili göstərir ki, photoinduksiyanmış hadisələrin hazırkı dövrə qədər təkmil nəzəriyyəsi mövcud deyil. Əsasən müxtəlif xalkogenid şüşələrdə ekspozisiyadan sonra fotoşəffaflaşmanın müşahidə edilməsi fotoinduksiyanma nəticəsində maddənin tərkib hissələrinə parçalanması və fotooksidləşmənin baş verməsi ilə əlaqələndirilir [15].

Təqdim olunan məqalədə fərz olunur ki, $t=20-40$ dəq ekspozisiya müddətində E_g -nin azalması fotoinduksiyanmanın təsiri ilə yüksək enerjili Ga-S (~2,51 eV) və Sb-S (~2,23 ÷ 3,59 eV) rabitələrinin qırılması sayəsində mümkün ola bilər. Digər tərəfdən apardığımız təhlillərdən belə qənaətə gəlinir ki, ekspozisiya müddətinin ilkin mərhələsində ($t=0-20$ dəq) E_g -nin artması fotoinduksiyanmanın təsiri ilə aşağı enerjili Sb-Sb (1,31 eV), Ga-Ga (1,48 eV) rabitələrin qırılması və kimyəvi aktivlik sayəsində yeni yüksək enerjili rabitələrin (Ga-S, Sb-S, Ga-O, Sb-O) yaranmasıdır. Şəkil 3 və cədvəldən görüldüyü kimi ekspozisiya müddətinin sonrakı mərhələsində ($t=40-90$ dəq) E_g -nin zəif artması konsentrasiyası yüksək olan heteropolayar rabitələrin (Ga-S, Sb-S) qırılması nəticəsində nazik təbəqənin səthində daha güclü oksid rabitələrinin (Ga-O, Sb-O) yaranması və bunun nəticəsində fotoinduksiyanmış həcmi genişlənmənin baş verməsidir.

XÜLASƏ

Təqdim olunan məqalədə Ga₆Sb₁₈S₇₆ xalkogenid şüşəvari nazik təbəqəsinin optik buraxma spektrinə ultrabənövşəyi ($\lambda=350-380$ nm) şüalanmanın təsiri araşdırılaraq göstərilmişdir ki, ekspozisiya müddətinin $t=0-20$ dəq intervalında optik qadağan zona eninin (E_g) artması aşağı enerjili Sb-Sb (1,31 eV), Ga-Ga (1,48 eV) rabitələrinin qırılması və yüksək enerjili rabitələrin (Ga-S, Sb-S, Ga-O, Sb-O) yaranması ilə, $t=20-40$ dəq ekspozisiya müddətində isə E_g -nin azalması yüksək enerjili Ga-S (~2,51 eV) və Sb-S (~2,23 ÷ 3,59 eV) rabitələrin qırılması ilə bağlıdır. Müəyyən olunmuşdur ki, $t=40-90$ dəq intervalında E_g -nin zəif artması heteropolayar rabitələrin (Ga-S, Sb-S) qırılması nəticəsində nazik təbəqənin səthində daha güclü oksid rabitələrin (Ga-O, Sb-O) yaranması və fotoinduksiyanmış həcmi genişlənmə ilə əlaqədardır

[1] L Liu, X Zheng, X Xiao, Y Xu, X Cui, J Cui, C Guo, J Yang, H Guo. Vol. 9, № 9 / 1 September 2019 / Optical Materials Express 3582-3593.
[2] J. L. Adam and X. Zhang, Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications (Woodhead Publishing, 2014).

[3] S. D. Jackson. “Towards high-power mid-infrared emission from a fibre laser,” Nat. Photonics 6(7), 423-431, 2012.
[4] B.J. Eggleton, T.D. Vo, R.Pant, M. Pelusi, D.Yong Choi, S. Madden, and B. Luther-Davies. “Photonic chip based ultrafast optical processing

- based on high nonlinearity dispersion engineered chalcogenide waveguides,” *Laser Photonics Rev.* 6(1), 97–114, 2012.
- [5] *M.-L. Anne, J. Keirsse, V. Nazabal, K. Hyodo, S. Inoue, C. Boussard-Pledel, H. Lhermite, J. Charrier, K. Yanakata and O. Loreal, et al.* “Chalcogenide glass optical waveguides for infrared biosensing,” *Sensors* 9(9), 7398–7411, 2009.
- [6] *J. Cui, X. Xiao, Y. Xu, X. Cui, M. Chen, J. Guo, M. Lu, B. Peng and H. Guo.* “Mid-infrared emissions of Dy^{3+} doped Ga-As-S chalcogenide glasses and fibers and their potential for a 4.2 μm fiber laser,” *Opt. Mater. Express* 8 (8), 2089–2102, 2018.
- [7] *M. Asobe, T. Ohara, I. Yokohama, and T. Kaino.* “Fabrication of Bragg grating in chalcogenide glass fibre using the transverse holographic method,” *Electron. Lett.* 32(17), 1611–1613 1996.
- [8] *M. Bernier, M. El-Amraoui, J. Couillard, Y. Messaddeq and R. Vallée.* “Writing of bragg gratings through the polymer jacket of low-loss as 2 s 3 fibers using femtosecond pulses at 800 nm,” *Opt. Lett.* 37(18), 3900–3902, 2012.
- [9] *A.A. Othman.* Influence of ultraviolet irradiation on the optical properties of amorphous $Sb_{10}Se_{90}$ thin films, *Thin Solid Films* 515, 2006, 1634–1639.
- [10] *D. Usanov, A. Nezhdanov, M. Kudryashov, I. Krivenkov, A. Markelov, V. Trushin, L. Mochalov, D. Gogova, A. Mashin.* Some insights into the mechanism of photoluminescence of As-S-based films synthesized by PECVD. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, v 513, p.120–124.
- [11] *Y Zhang, Q Jiao, B Ma, X Zhang, X Liu, S Dai.* Effective ionic transport in AgI based Ge(Ga)–Sb–S chalcogenide glasses *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, v.102, p.7065–7070
- [12] *A.A. Othman, H.H. Amer, M.A. Osman and A.Dahshan.* Radiation Effects & Defects in Solids. 2004, Vol. 159, pp. 659–666.
- [13] *L.Tichy, H. Ticha, P. Nagels and R. Callarets.* 1998, *Mat. Letts.*, 36, 294.
- [14] *J.Z. Liu and P.C. Taylor.* 1990, *Phys. Rev. B*, 41, 3163.
- [15] *K. Tanaka.* Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials, *K. Tanaka, K. Shimakawa,* Springer Nature Switzerland AG, 2021, p. 310.

S.I. Mekhtiyeva, R.I. Alekberov, I.R. Ismayilov

PHOTOINDUCED EFFECTS IN THIN FILMS OF CHALCOGENIDE GLASSY $Ga_6Sb_{18}S_7$

The article studies the effect of ultraviolet illumination on the optical emission spectrum of a $Ga_6Sb_{18}S_7$ chalcogenide glassy thin film. It was found that the increase in the optical bandgap (E_g) at the initial stage of the exposure time ($t=0-20$ min) is due to the breaking of low-energy Sb-Sb (1.31 eV), Ga-Ga (1.48 eV) bonds under the influence of photo-induction, as well as the formation of new high-energy bonds (Ga-S, Sb-S, Ga-O, Sb-O) due to chemical activity. It is shown that the decrease in E_g at the exposure time of $t=20-40$ min may be due to the breaking of high energy Ga-S (~2.51 eV) and Sb-S (~2.23 ÷ 3.59 eV) bonds under the influence of photo-induction. A slight increase in E_g at an exposure time of $t=40-90$ min is due to the formation of a thin layer of stronger oxide bonds (Ga-O, Sb-O) on the surface as a result of the rupture of highly concentrated heteropolar bonds (Ga-S, Sb-S) and as a result, photo-induced volume expansion occurs.

Qəbul olunma tarixi: 02.06.2025