

**SAMARIUM AŞQARLI ŞÜŞƏVARI HALKOGENİD YARIMKEÇİRİCİ (ŞHY)
As_xSe_{100-x} SİSTEMİNİN İNFRAQIRMIZI SPEKTRİ**

S.İ.MEHDIYEVA, A.İ.İSAYEV, R.İ.ƏLƏKBƏROV, N.T.HƏSƏNOV

*Azərbaycan MEA-nın Fizika İnstitutu
AZ 1143, Bakı şəh., H.Javid pr., 33*

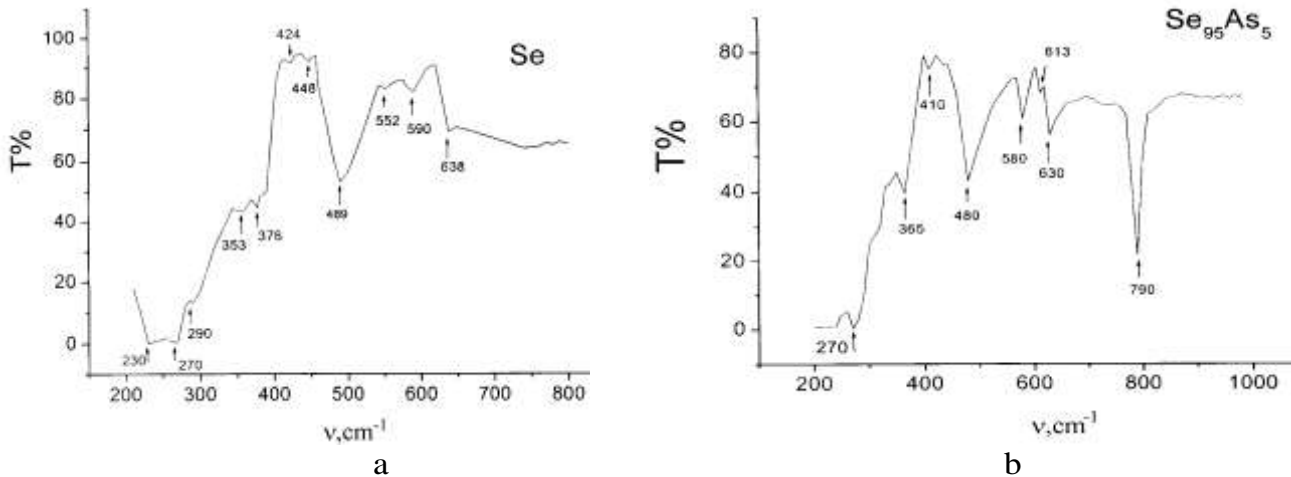
İşdə samarium aşqarlı (0.005÷0.6 at% Sm) şüşəvari halkogenid yarımkəçirici Se₉₅As₅ sistemi infraqırmızı spektroskopiya metodu ilə tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, Se₉₅As₅ sisteminin İQ spektrində müşahidə olunan $\nu_1=613\text{sm}^{-1}$ və $\nu_2=790\text{sm}^{-1}$ enerjili udulma maksimumları As(Se₁₂)₃ struktur elementləri ilə bağlıdır. Samarium aşqarı atomlarının konsentrasiyasının artması (0.1÷0.6at% Sm) ilə Se₉₅As₅ sisteminin İQ spektrində $\nu=400\text{sm}^{-1}$ tezlikli maksimum müşahidə olunur. Bu isə selenin strukturunda zəncir daxili SmSe₃⁺³ konfigurasiyalı struktur fraqmentlərin yaranması ilə izah olunur.

ŞHY As-Se sistemi digər şüşəvari yarımkəçiricilərlə müqayisədə daha intensiv tədqiq olunur[1,2]. Bu bilavasitə onun bir çox nadir fiziki və kimyəvi xüsusiyyətlərə malik olması və müstəvi dalğa ötürücülərində, difraksiya qəfəslərində, optoelektron qurğular və DVD formatlı disklərdə aktiv təbəqələr kimi tətbiq olunması ilə bağlıdır. İşdə samarium nadir torpaq elementi aşqarının ŞHY Se₉₅As₅ sisteminin İQ spektrinə təsiri tədqiq olunmuşdur. As_xSe_{1-x}-də Sm⁺³ ionları şəklində mövcud olan samarium aşqarı atomları maddədəki dəyişkən valentli yüklü mərkəzlərin, hipervalent konfigurasiyalı neytral və diamagnet defektlərin konsentrasiyasına təsir göstərdiyindən maddənin optik xassələrini kəskin dəyişir.

ÖLÇMƏ METODİKASI VƏ NÜMUNƏLƏRİN HAZIRLAMASI

Samarium aşqarlı Se₉₅As₅ sisteminin sintezi 900° C-dən yuxarı temperaturda 6 saat müddətində yerinə yetirilmişdir. Sintez prosesinin sonu söndürülmüş soba rejimində həyata keçirilmişdir. Təc- rübənin aparılması üçün 1÷2mm qalınlıqlı massiv nümunələr hazırlanmış və ölçmələr SPECORD M-80 spektrometri ilə aparılmışdır.

Şək.1-də amorf selen(a) və ŞHY Se₉₅As₅ sisteminin(b) infraqırmızı buraxma spektrləri göstərilmişdir.

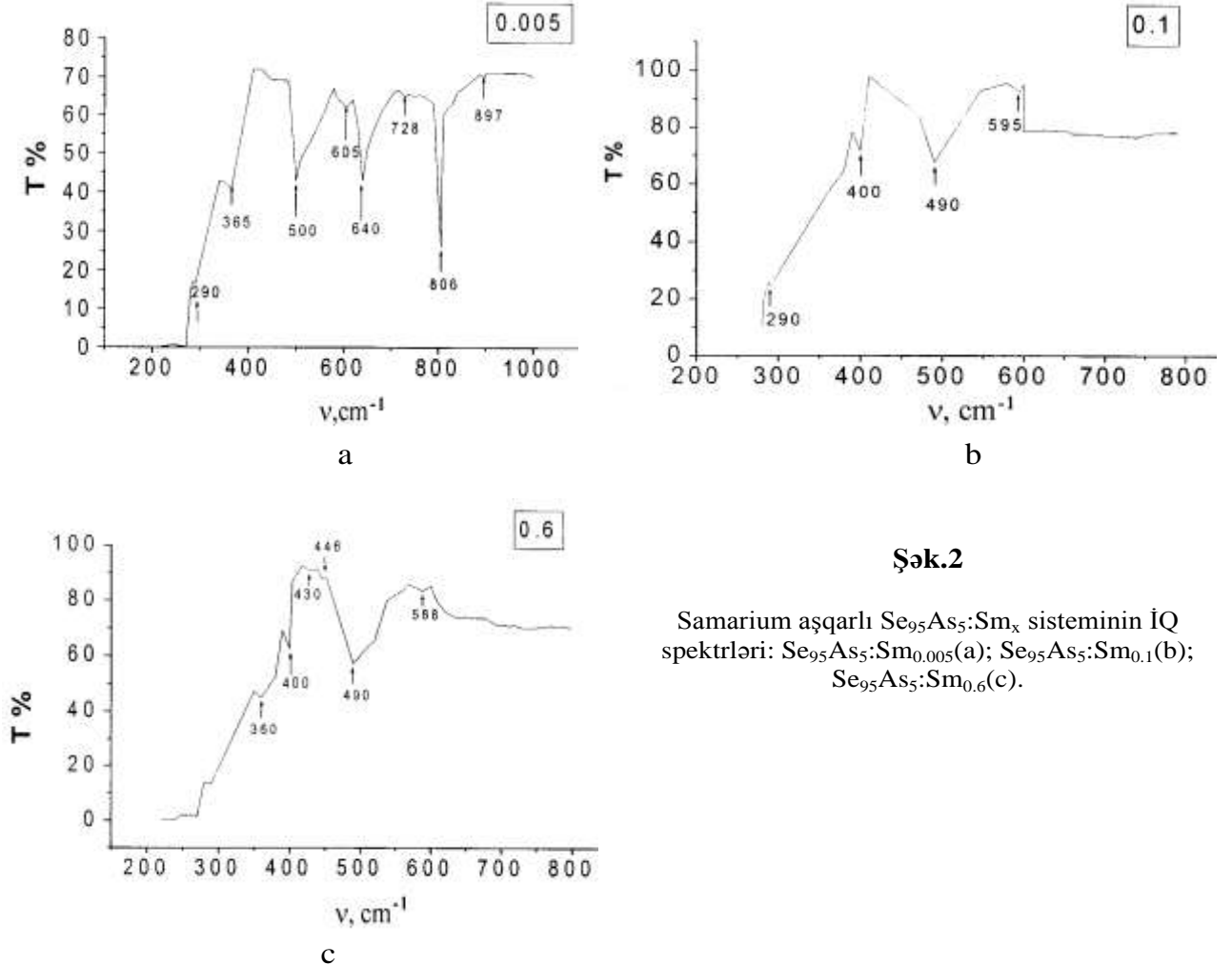


Şək.1

Amorf selen (a) və Se₉₅As₅ sisteminin (b) İQ spektrləri.

Göründüyü kimi amorf selenin İQ buraxma spektri müxtəlif tezlikli (230÷638sm⁻¹) udulma maksimumlarından ibarətdir. Müvafiq miqdarda arsen atomlarının (5at% As) selenə əlavə olunması zamanı spektrdə selenə məxsus olan udulma maksimumlarının

enerjinin kiçik qiymətlərinə ($\nu=376\rightarrow365\text{sm}^{-1}$; $424\rightarrow410\text{sm}^{-1}$; $590\rightarrow580\text{sm}^{-1}$; $638\rightarrow630\text{sm}^{-1}$) doğru sürüşməsi müşahidə olunur. Bu halda selenə məxsus olan udulma maksimumları ($\nu=353\text{ sm}^{-1}$; 448 sm^{-1} ; 552 sm^{-1}) qismən və ya tamamilə itir, arsen atomlarının hesabına isə tezlikləri $\nu=613\text{ sm}^{-1}$; 790 sm^{-1} olan udulma maksimumları yaranır. Şək.2-də samarium aşqarlı $Se_{95}As_5$ sisteminin İQ spektrləri göstərilmişdir. Samarium aşqarlarının ŞHY $Se_{95}As_5$ sisteminin İQ spektrinə təsiri mürəkkəb xarakterlidir. Aşqarın konsentrasiyasının artması ilə ($0,005\div0,6\text{ at\% Sm}$) amorf selenin $\nu=230\text{sm}^{-1}$; 270sm^{-1} ; 290sm^{-1} tezlikli udulma maksimumlarının intensivliyi kəskin olaraq azalır, təmiz və samarium aşqarlı($0,005\text{at\%}$) $Se_{95}As_5$ sisteminin isə $\nu=365\text{ sm}^{-1}$ tezlikli udulma maksimumu energetik baxımdan dəyişmişdir. Buna baxmayaraq amorf selenin tezlikləri $\nu=424\text{sm}^{-1}$; 448sm^{-1} ; 552sm^{-1} olan zəif udulma maksimumları demək olar ki, müşahidə olunmur. ŞHY $Se_{95}As_5$ sisteminin və amorf selenin İQ spektrində müşahidə olunan $\nu=638\text{sm}^{-1}$; 590sm^{-1} ; 806sm^{-1} tezlikli udulma maksimumları isə aşqarın təsiri ilə ($0,005\text{ at\% Sm}$) enerjinin böyük qiymətlərinə doğru sürüşür ($590\rightarrow605\text{sm}^{-1}$; $790\rightarrow806\text{sm}^{-1}$; $638\rightarrow640\text{sm}^{-1}$). Nisbətən böyük konsentrasiyalarda ($0,3\div0,6\text{at\% Sm}$) İQ spektrin aşağı enerjili hissəsində intensivliyi ilə aşkar şəkildə seçilən $\nu=400\text{ sm}^{-1}$ tezlikli yeni udulma maksimumu müşahidə olunur.



Şək.2

Samarium aşqarlı $Se_{95}As_5:Sm_x$ sisteminin İQ spektrləri: $Se_{95}As_5:Sm_{0.005}$ (a); $Se_{95}As_5:Sm_{0.1}$ (b); $Se_{95}As_5:Sm_{0.6}$ (c).

Müasir təsəvvürlərə[3,4] görə ŞHY maddələrin optik, elektrik və digər xassələri əsasən onlarda mövcud olan yüklü defektlərlə müəyyən olunur. Bu maddələrdə işığın təsiri olmadan elektron paramaqnit rezonans signalının müşahidə olunmaması neytral və diamaqnit defektlərin varlığı ilə əlaqələndirilir [5]. Hazırda ŞHY maddələrdə müxtəlif

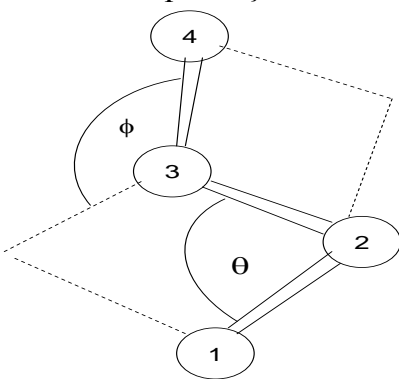
növ defekt hallarının mövcudluğunu əks etdirən bir sıra modellər vardır [6,7,8]. Bunlardan ən geniş yayılanı dəyişkən valentli yüklü mərkəzlər modelidir (VAP) [6]. Bu modelə görə amorf selendə müsbət və mənfi yüklü kordinasiya defektləri (C_3^+ , C_1^-) mövcuddur. Həmin defektlər əsasən iki formada mövcud olur (Şək.5).

1. selen zəncirlərinin xarici sərhəddində
2. zəncir daxilində

Hipervalent konfigurasiyalı defektlər modelində isə ŞHY maddələrin diamagnet və neytral defektlər şəklində yüksək koordinasiyalı atomlardan təşkil olunduğu fərz olunur [7,8]. Maddədəki belə atomların koordinasiya ədədi, onun eyni tərkibli kristal anoloqlarındakı atomlarının koordinasiya ədədindən böyükdür.

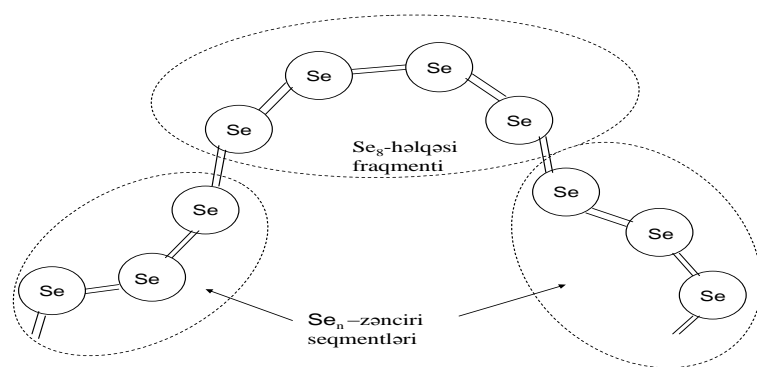
Şək.1-də amorf selenin İQ spektrindən görüldüyü kimi, aşağı tezliklərdə optik buraxma əmsalının qiyməti çox kiçikdir. Bu halda $\nu=230\text{sm}^{-1}$ və 270sm^{-1} tezlikli udulma zolaqlarının təbiətini izah etmək üçün müxtəlif yanaşmalar mövcuddur.

Uzun müddət ərzində amorf selenin quruluşunun əsasən iki növ struktur elementlərinin qarışığından yəni, səkkiz hədlı həlqələrdən və spiralvari zəncirlərdən təşkil olunduğu qəbul olunmuşdur [5]. Bu struktur elementlər öz aralarında zəif Van-Der-Vals qüvvələri ilə bağlıdır. Lakin səkkiz həlqənin (Se_8) və zəncirin (Se_n) öz atomları arasındakı rabitə kovalent xarakterlidir. Müxtəlif üsullarla alınmış amorf selenin radial paylanma funksiyasına dair (RPF) struktur modellərinin uzlaşdırılması cəhdləri əsasən selenin məlum olan kristallik modifikasiyalarında tapılmış iki növ struktur elementin mövcudluğuna əsaslanmışdır. Məlumdur ki, triqonal selen paralel yönəlmiş spiralvari zəncirlərdən ibarətdir. Bu zəncirlərin daxilindəki atomlar bir-birindən $2,32\text{Å}$ məsafədə yerləşir, onların arasındakı rabitə bucağı 105° -dir. Bütün zəncir boyunca rabitə bucağının qiyməti eyni işarəyə və qiymətə malik olduğundan zəncirdə hər üç atomdan ibarət "vint addımı" yaranır. Bu halda qonşu zəncirlər arasındakı məsafə $3,46\text{Å}$ -dir. Monoklin selen isə α və β formalarda mövcuddur. Bunların hər ikisi əyilmiş formalı səkkiz hədlı həlqələrdən təşkil olunmuşdur. Monoklin selendə kovalent rabitənin uzunluğu və rabitə bucağının qiyməti triqonal selendə olduğu kimidir. Lakin, triqonal seləndən fərqli olaraq monoklin selendə rabitə bucağının işarəsi dəyişir. Tədqiqat göstərir [9] ki, amorf selenin raman və infraqırmızı udulma spektrlərini tədqiq edərkən onun yalnız Se_8 həlqələrindən ibarət olduğunu qəbul etmək doğru deyildir. Belə ki, selenin strukturunun tədqiqi zamanı "xaotik zəncir modelinə" üstünlük verilməlidir. Bu modelə görə amorf selenin atomları zəncirvari quruluşa malikdir.



Şək.3.

Amorf selen zəncirində molekulların təsviri.



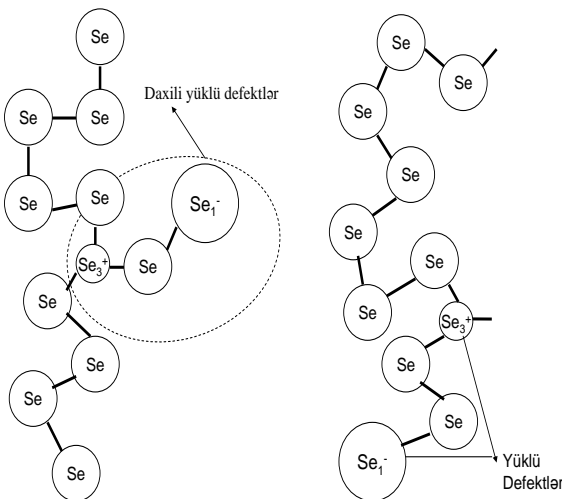
Şək.4.

Selen həlqələri (Se_8) və zəncirlərinin (Se_n) lokal molekulyar orbitləri.

Şək.3-dən görüldüyü kimi, belə zəncirdə iki qonşu rabitə arasındakı ikisərhədli ϕ bucağının qiyməti dəyişməsə də işarəsi xaotik şəkildə dəyişir. Şək.4-dəki təsvirə əsasən xaotik zəncir modelində selen zəncirinin yalnız lokal molekulyar orbitlərdən ibarət olduğu nəzərə alınır.

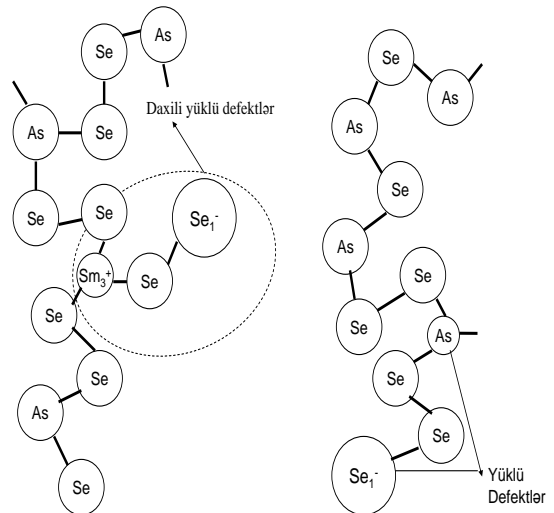
Tədqiqatlara görə amorf selenin raman spektrində müşahidə olunan $\nu=237\text{sm}^{-1}$ və 252sm^{-1} tezlikli maksimumların təbiəti – Se – Se – Se – zəncirləri və Se_8 həlqələri ilə bağlıdır[10]. İK spektrin tədqiqi zamanı $\nu=260\text{sm}^{-1}$ tezlikdə yaranan udulma zolağı Se_8 həlqələri ilə əlaqələndirilir [11]. Lakin, araşdırmalar göstərir ki, amorf selenin İK spektrində $\nu=229\text{sm}^{-1}$ və 271sm^{-1} tezlikli maksimumlar təsvir olunduğu kimi altı hədlə həlqəyə malik hipervalent konfigurasiyalı defektlərlə bağlıdır[7]. Şək.1-dən görüldüyü kimi, 230sm^{-1} və 270sm^{-1} tezliklərdə müşahidə olunan maksimumlar HVK defektlər modelinin [7] nəticələrini tədqiq edir.

Artıq qeyd etdiyimiz kimi, yüklü defektlərin enerjisi hipervalent konfigurasiyalı defektlərin rabitə enerjisindən böyükdür. Digər tərəfdən yüklü defektlərin də rabitə enerji onların struktur vəziyyətindən çox asılıdır. Bu baxımdan hesab etmək olar ki, daxili dəyişkən valentli cütlərin yəni, yüklü defektlərin rabitə uzunluğu selen zəncirinin xarici sərhəddində yaranan dəyişkən valentli cütlərin (VAP-defects) rabitə uzunluğundan az, rabitə enerjisi isə əksinə olaraq çoxdur. Şək.1-də təsvir olunan amorf selenin İQ spektrində tezlikləri $\nu=230\text{sm}^{-1}$ və 270sm^{-1} olan əsas udulma zolağının yaxın ətrafında olan udulma maksimumları ($\nu=290\text{sm}^{-1}$; $\nu=353\text{sm}^{-1}$ və $\nu=376\text{sm}^{-1}$) əsasən selen zəncirlərinin xarici sərhəddində olan yüklü defektlərlə (VAP-defects), enerjisi nisbətən böyük olan udulma maksimumları isə ($\nu=424\text{sm}^{-1}$; 448sm^{-1} ; 490sm^{-1} ; 552sm^{-1} ; 590sm^{-1} ; 638sm^{-1}) zəncir daxili yüklü defektlərlə (VAP-defects) bağlıdır. Daxili yüklü defektlərlə bağlı udulma maksimumlarının bir-birindən kəskin fərqlənməsi onların konsentrasiyasının amorf selenin strukturunda qeyri bircins paylanması ilə izah olunur. Atom faiz miqdarı $x=5\text{at\%}$ olan arsenin selenə əlavə olunması zamanı selendə $As(Se_{1/2})_3$ struktur elementlərindən ibarət mikrooblastlar yaranır(Şək.6). Belə struktur elementlər rabitə enerjisi az olan homopolyar (As-As və Se-Se) və enerjisi çox olan heteropolyar (As-Se) rabitələrdən ibarətdir. Tədqiq olunan $Se_{95}As_5$ sisteminin İQ spektrinə yüksək enerjili hissəsində müşahidə olunan $\nu_1=613\text{sm}^{-1}$ və $\nu_2=790\text{sm}^{-1}$ enerjili udulma maksimumları $As(Se_{1/2})_3$ triqonal struktur fraqmentlərində mövcud olan As-Se və As-Se-Se rabitələri ilə izah olunur[12].



k.5.

Amorf selen zəncirində dəyişkən valentli defektlərin konfigurasiyası.



Şək.6.

Arsen atomları və samarium aşqarı ionlarının (Sm^{+3}) $SmSe_3^{+3}$ struktur fraqmentləri şəklində zelen zəncirindəki lokal təsviri.

Samarium aşqarının nisbətən kiçik konsentrasiyalarında ($\sim 0,005$ at% Sm) Se və $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ sisteminin İQ spektrində $\nu_1=590 \text{ sm}^{-1}$; $\nu_2=790 \text{ sm}^{-1}$; $\nu_3=638 \text{ sm}^{-1}$ udulma maksimumlarının enerjinin nisbətən böyük qiymətlərinə doğru sürüşməsi yeni struktur fraqmentlərin yaranması ilə bağlı deyildir. Hesab olunur ki, kiçik konsentrasiyalarda Sm^{+3} ionları əsasən yüksək koordinasiyalı struktur fraqmentlərin əmələ gətirdiyi mikroblastlar arasındakı aşağı atom sıxlıqlı oblastlara toplandığından onların konfigurasiyasına təsir göstərir. Selen və $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ tərkiblərinin İQ spektrində udulma maksimumlarının kəskin müşahidə olunmayan sürüşmələri yuxarıda söylədiyimiz mühakimə ilə izah oluna bilər. Nisbətən böyük konsentrasiyalarda (0,1 və 0,6at% Sm) samarium aşqarı atomları şüşəvari matrisin bütün həcmi üzrə paylandığından kimyəvi aktivlik sayəsində selen zəncirlərinin uclarını özünə cəzb edərək daxili dəyişkən valentli cütlərin yəni, yüklü defektlərin konsentrasiyasına təsir göstərir. Bu isə selenin strukturunda zəncir daxili SmSe_3^{+3} konfigurasiyalı struktur fraqmentlərin yaranmasına səbəb olur (Şək.6). Hesab olunur ki, samarium aşqarlı(0,1 və 0,6at%Sm) $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ sisteminin İQ spektrində $\nu=400\text{sm}^{-1}$ tezlikli udulma maksimumunun müşahidə olunması selen zəncirləri daxilində yaranan üç koordinasiyalı struktur fraqmentlərlə(SmSe_3^{+3}) bağlıdır (Şək.6).

1. А.Меден, М.Шо, *Физика и применение аморфных полупроводников*, Мир, М., (1991) 670.
2. K.L.Bhatia, G.Parthasarathy, E.S.P.Gopal, *J. Non-Crystalline Sol.*, (1985) **69** 189.
3. Л.П.Казакова, Э.А.Лебедев, А.И.Исаев, С.И.Мехтиева, Н.Б.Захарова, И.И.Ятлинко, *ФТП*, **27** (1993) 959.
4. [Л.П.Казакова, Э.Д.Лебедев, *ФТП*, **32** (1998) 803.
5. Н.Ф.Мотт, Э.А.Девис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*. М., Мир, (1982) 664.
6. M.Kastner, D.Adler, H.Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.*, **37** (1976) 1504.
7. А.С.Зюбин, Ф.В.Григорьева, С.А.Дембовский, *ФТП*, **37** (2003) 616.
8. С.А.Дембовский, А.С.Зюбин, Ф.В.Григорьева, *Физика и Химия Стекла*, **26** (2000) 333.
9. G.Lucovsky, F.L.Galeener, *Inter-mediate range order in amorphous solids*.
10. M.A.Iovu, S.D.Shutov, A.M.Andriesh, E.I.Kamitsos, V.C.P.E.arsamis, D.Furniss, A.B.Seddon, M.Popescu, *J. of Optoelectron. Adv. Mater.*, **3** (2001) 443.
11. З.У.Борисова, *Халькогенидные полупроводниковые стекла. Изд-во Ленингр.* (1983) 344.
12. В.Х.Кудоярова, С.А.Козюхин, К.Д.Цендин, В.М.Лебедев, Е.А.Бабенко, Неорган. Материалы, **42** (2006) 939.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$, СОДЕРЖАЩИЕ ПРИМЕСИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ АТОМОВ

С.И.МЕХТИЕВА, А.И.ИСАЕВ, Р.И.АЛЕКПЕРОВ, Н.Т.ГАСАНОВ

В ИК спектре аморфного селена за счет гипервалентных дефектов наблюдаются максимумы при $230, 270\text{см}^{-1}$ различной интенсивности. Добавление в селен мышьяка (5at%) приводит к появлению двух дополнительных пиков в высокочастотной области ($613\text{см}^{-1}, 790\text{см}^{-1}$). Установлено, что эти факты связаны с образованием структурных единиц $\text{As}(\text{Se}_{1/2})_3$ в стекле. При увеличении концентрации примеси самария в спектре $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ при частоте 400см^{-1} наблюдается максимум, который объясняется появлениями структурных фрагментов SmSe_3^{+3} .

S.I.MEKHTIYEVA, A.I.ISAYEV, R.I.ALEKPEROV, N.T.HASANOV

The maximum 230, 27 cm^{-1} have been observed in IR spectrum of amorphous selenium due to hypervalent defects maxima with various intensity. Addition of arsenic (5at%) to selenium have been led to occurrence of two additional peaks in high-frequency area (613 cm^{-1} , 790 cm^{-1}). These facts have been connected with the formation the structural units $As(Se_{1/2})_3$ in glass. The maximum under 400 cm^{-1} observed in $Se_{95}As_5$ spectrum by the increase of concentration of an impurity samarium has been explained by occurrences of structural fragments ($SmSe_3^{+3}$).

Редактор: Дж. Абдинов