

As-Se BİNAR XALKOGENİD ŞÜŞƏVARI SİSTEMİNDƏ NEYTRON DİFRAKSIYA SƏPİLMƏSİNİN NƏTİCƏLƏRİNƏ ƏKS MONTE-KARLO MODELƏŞMƏSİNİN TƏTBİQİ

**S.İ. MEHDİYEVA, A.İ. İSAYEV, R.İ. ƏLƏKBƏROV, A.Z. ABASOVA,
N.N. EMİNOVA**

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

İşdə $As_{40}Se_{60}$ şüşəvari tərkibi üçün parsial, yekun quruluş əmsalları və cüt korrelyasiya funksiyaları analiz olunaraq sübut olunmuşdur ki, lokal quruluşun orta nizam oblastının əmələ gəlməsində Se-Se və As-Se rabitələri həlledici rol oynayır. $As_{40}Se_{60}$ tərkibinə məxsus neytron difraksiya səpilməsinin nəticələrinə Əks Monte-Karlo modelləşməsinin tətbiqi göstərir ki, As-Se-As və Se-As-Se şəklində bucaq paylanmalarında maksimal piklərin vəziyyəti $\theta=99 \pm 3^\circ$ və $\theta=98 \pm 3^\circ$ tərtiblərinə uyğundur. Bu nəticə lokal quruluş baxımından 3D -atomar və ya molekulyar konfigurasiyada triqonal bipiramidal atomik konfigurasiyanın mövcudluğu ilə izah olunur.

1. GİRİŞ

Əks Monte-Karlo (ƏMK) modelləşməsi bilavasitə neytron və rentgen difraksiyasının təcrübi məlumatları əsasında maddənin atomar quruluşunun görüntüsünü əldə etməyə imkan verir [1]. Tədqiqatlar göstərir ki, nizamsız quruluşlu maddələrdə digər tədqiqat metodları ilə lokal quruluş haqqında məhdud məlumatlar əldə etmək mümkündür [2]. Qeyd olunan belə nizamsız quruluşlu maddələrə mayələr, amorf və maqnit-nizamsız materiallar, termodinamik baxımdan qismən nizamsız kristallar və fırlanma nizamsızlığına malik molekulyar qruplardan ibarət olan maddələr daxildir. ƏMK modelləşməsi mahiyyətcə aşağıdakı kimi, yerinə yetirilir. Maddəni təşkil edən atomlar konfigurasiyası ardıcıl addımlarla mümkün modifikasiyalara məruz edilərək modelin tətbiqindən alınan nəticələrin təcrübi nəticələr ilə ən yaxşı uyğunluq təşkil etməsi şərti tənzimlənir [2]. Əksər metodlarda əsasən parsial paylanma funksiyası (PPF) və ya onun Furye çevrilməsinin (Rentgen və ya neytron şüalarının yekun difraksiya səpilməsinin təcrübi əyrisinə bənzəyən) müəyyənləşdirilməsi xüsusi maraq kəsb edir. Bu məlumatlar maddələrin yaxın-nizamlı atomar quruluşu, rabitə uzunluğu, atomun ən yaxın qonşularının sayı, mərkəzi atom ətrafında qonşuların laylanma örtükləri və mövcud olan fluktuasiyalar haqqında informasiya əldə etməyə imkan verir [2]. Mayələr və amorf maddələrdə difraksiya səpilməsinin nəticələri əsasında atomar quruluş modelinə keçmək üçün ƏMK modelləşməsinin tətbiqinə ciddi zərurət vardır. Bu model qeyri-kristal maddələrin lokal quruluşu haqqında zəruri məlumatlar əldə etməyə imkan verir. Əsasən simulyasiya prosesinin bütün mərhələlərində modelin idarə olunması üçün proqram və tədqiq olunacaq maddəyə məxsus təcrübi məlumatlar istifadə olunur [2]. ƏMK modelləşməsi əsasən paylanma funksiyasındakı ilk 3 pikdən alınan məlumatlar əsasında həyata keçirilir. Nəticədə, alınan model mövcud 3 pikdən daha uzaq məsafələrdə atomik quruluş haqqında dəqiq informasiya əldə etməyə imkan verir [2].

Məqalənin məqsədi As-Se binar xalkogenid şüşəvari sistemində neytron difraksiya səpilməsinin nəticələrinə ƏMK modelləşməsinin tətbiqi sayəsində lokal quruluşun tədqiq olunmasıdır.

2. TƏCRÜBƏNİN METODİKASI VƏ MADDƏNİN SİNTEZİ

$As_{40}Se_{60}$ xalkogenid şüşəvari tərkibinin sintezi ortasından tilinə perpendikulyar istiqamətdə yerləşən ox ətrafında fırlanan silindrik soba üsulu ilə yerinə yetirilmişdir. Sintez üçün tərkibə daxil olan xüsusi təmiz (99,9999%) elementlərdən müvafiq miqdarda elektron tərəzidə çəkib götürməklə, daxili diametri 14÷16 mm və havası 10^{-4} tor təzyiqə qədər sorulmuş kvarts ampulaya doldurulmuşdur. Fırlanan soba üsulunun seçilməsi alınmış maddənin homogenliyini artırmaq məqsədi ilə nəzərdə tutulmuş və sintez prosesi 950°C -dən yuxarı temperaturda aparılmaqla bu temperaturda 12 saat ərzində saxlanılmışdır. Sintez prosesinin sonunda xəlitənin soyudulması sobanın sönmə rejimini əldə etdikdən sonra havada yerinə yetirilmişdir. Sintez olunan maddənin sıxlığı aşağıdakı düstura əsasən hesablanmışdır.

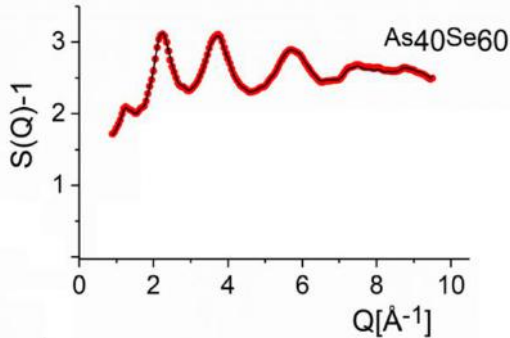
$$\rho = \left[\frac{w_0}{(w_0 - w_L)} \right] \rho_L \quad (1)$$

Burada ρ - sintez olunan maddənin, ρ_L - mayenin (distillə olunmuş su) sıxlığı, w_0 və w isə maddənin havada və mayədə (suda) çəkilibidir. Hesablama zamanı mayenin (suyun) sıxlığı otaq temperaturunda 1 q/sm^3 -ə bərabər götürülmüşdür. Sintez olunan $As_{40}Se_{60}$ tərkibinin sıxlığını ölçmək üçün piknometrik metoddan istifadə olunmuşdur. Təcrübənin dəqiqliyi $\pm 0.02 \text{ q/sm}^3$ tərtibindədir. Neytron difraksiya səpilməsində dair eksperimentlər termal neytronlu Budapeşt Tədqiqat reaktorunda iki oxlu monoxromatik neytron difraktometrinin (dalğa uzunluğu $\lambda_0=1.068 \text{ \AA}$ və səpilmə vektoru $Q=0.45\div 9.8 \text{ \AA}^{-1}$) köməyi ilə yerinə yetirilmişdir [3]. Tədqiqat zamanı istifadə olunan maddələr massiv hal-

dan təqribən 3÷4 q miqdarında toz halına salınaraq diametri 8mm, hündürlüyü (h) 50 mm divarının qalınlığı 0.07 mm olan vanadium tərkibli silindrik qablara doldurulmuşdur. Aparılan bütün təcrübələr otaq temperaturunda yerinə yetirilmişdir. Tədqiqat zamanı quruluş faktorları (S(Q)) xüsusi paket proqramların köməkliliyi ilə neytron difraksiya təcrübələrinin nəticələrindən alınan məlumatların əsasında hesablanmışdır. Xüsusi paket proqramlardan (The soft ware package RMC⁺⁺ [http://www.szfk.hu/~nphys/rmc++/opening.html] [4] istifadə edərək neytron difraksiyası təcrübələrindən alınan ilkin məlumatlar əsasında tədqiq olunan nümunələr üçün quruluş əmsalları (S(Q)) qiymətləndirilmişdir.

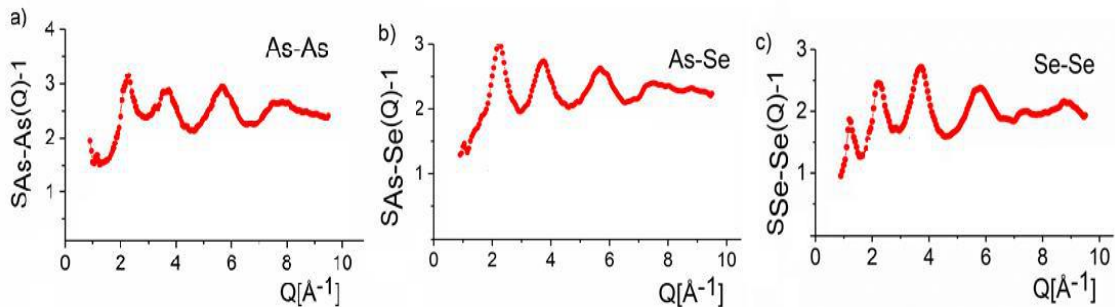
3. NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-də As₄₀Se₆₀ tərkibi üçün neytron difraksiyası səpilməsindən alınan quruluş əmsallarının (S(Q)) təcrübi (simvollarla təsvir olunan) və modelin (qara xətlə təsvir olunan əyri) ƏMK simulyasiyasının nəticələridir) verdiyi spektral asılılıqları təsvir olunmuşdur.



Şəkil 1. Quruluş əmsalının səpilmə vektorundan asılılığı.

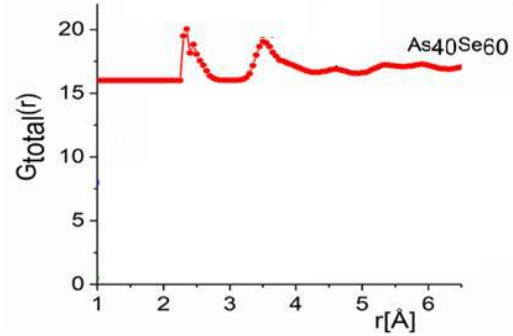
Şəkil 1-dən görüldüyü kimi quruluş əmsalının (S(Q)) səpilmə vektorundan (Q) asılılığını təsvir edən bütün spektrlərdə Q-nün qiymətlərinin 1,2÷1,3 Å⁻¹ intervalında birinci kəskin difraksiya piki (BKDP) müşahidə olunur. Tədqiq olunan şüşəvari As₄₀Se₆₀ tərkibi üçün



Şəkil 3. AS₄₀SE₆₀ tərkibini əmələ gətirən As-As, As-Se və Se-Se kimyəvi rabitələri üçün parsial quruluş əmsalları: S_{As-As}(Q)(a), S_{As-Se}(Q)(b) və S_{Se-Se}(Q)(c).

Parsial quruluş əmsallarının (S_{ij}(Q)) bütün paylanma spektrlərində BKDP müşahidə olunur ki, bu da mümkün olan müxtəlif As-As, As-Se və Se-Se kimyəvi rabitələrin varlığı ilə əlaqədardır. Şəkil 4-dən də görüldüyü kimi, bütün tədqiq olunan tərkib üçün As-As, As-

S(Q)-spektrinə məxsus səpilmə vektorunun (Q)-2,2, 3.75 və 5.9 Å⁻¹ qiymətlərində müşahidə olunan maksimumlar lokal quruluşu öyrənən müəlliflərin [5, 6, 7] əldə etdikləri nəticələrlə tamamilə uyğun gəlir. Şəkil 2-də isə uyğun olaraq quruluş əmsallarının (S(Q)) təcrübi qiymətlərindən ƏMK simulyasiya nəticəsində hesablanan yekun cüt korrelyasiya paylanması funksiyaları (G(r)) təsvir olunmuşdur.



Şəkil 2. AS₄₀SE₆₀ şüşəvari maddəsində yekun cüt korrelyasiya paylanma funksiyası.

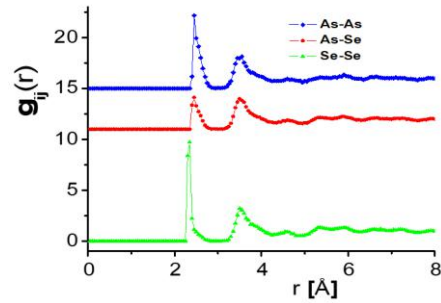
Quruluş əmsalının (S(Q)) spektral asılılıqlarında BKDP-nin müşahidə olunması və həmçinin yekun (G(r)), parsial korrelyasiya funksiyalarında (g_{ij}(r)) təkrarlanan zolaqların yaranması tədqiq olunan şüşəvari materiallarda orta nizam oblastının (ONO) mövcudluğu ilə əlaqələndirilir. Təkrarlanan maksimumlu zolaqlara malik olan yekun cüt korrelyasiya funksiyasında (G(r)) müşahidə olunan maksimumların vəziyyəti isə koordinasiya sferalarının radiuslarına uyğun gəlir. Baxılan maddənin lokal quruluşuna məxsus ONO-nun formalaşmasında müxtəlif kimyəvi rabitələrin rolunun aydınlaşdırılması və o cümlədən rabitə uzunluğu və orta koordinasiya ədədinin (Z) müəyyənəndirilməsi məqsədi ilə ƏMK simulyasiyası tətbiq olunaraq parsial quruluş əmsalları (S_{ij}(Q)) və parsial cüt korrelyasiya funksiyaları (g_{ij}(r)) hesablanaraq nəticələr şəkil 3 və şəkil 4-də təsvir olunmuşdur.

Se-Se əlaqələrinə məxsus cüt korrelyasiya funksiyaları (g_{ij}(r)) bir neçə maksimuma malikdir. Daha yüksək intensivliyə malik olan birinci pik tədricən növbəşəkillik intensivliyi azalmaqla davam edən qonşu məsafələrdə 2-ci və 3-cü və.s piklərin yaranması ilə biruzə

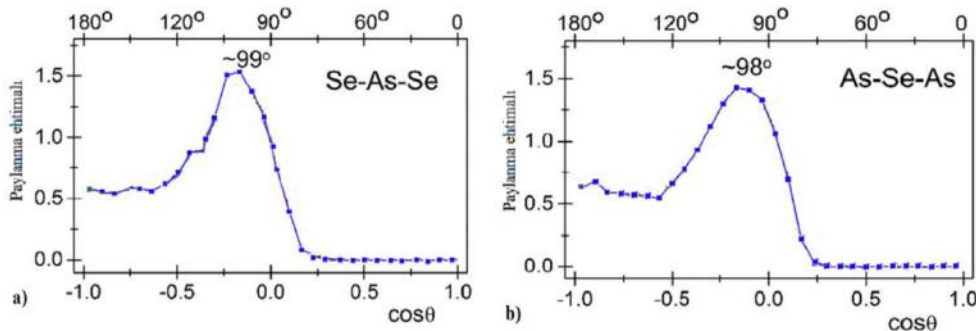
verir. Nəzərə almaq lazımdır ki, bu halda As-As korrelyasiyasına məxsus piklər müvafiq olaraq radial məsafənin 2.45 Å, 3.5÷3.6Å, 5.2÷5.8Å qiymətlərinə uyğundur. Həmçinin As-Se korrelyasiyasına uyğun gələn birinci iki pikin vəziyyəti təqribən As-As rabitələrinin vəziyyəti ilə uyğunluq təşkil edir. Cüt korrelyasiya paylanması funksiyasında üçüncü pik $r \sim 4.4 \div 4,6$ Å intervalında yerləşir. Nəhayət, Se-Se korrelyasiyalarına uyğun gələn birinci pik 2.35 Å-də, ikinci pik ilk iki tərkib üçün 3,55 Å-də, uyğun üçüncü zəif pik isə 4,75 Å-də uyğun gəlir. $As_{40}Se_{60}$ -ə məxsus olan kimyəvi rabitələrin uzunluqları üçün alınan qiymətlər bu sahədə tədqiqat apararı müəlliflərin [5,6,7] əldə etdikləri nəticələrlə kifayət qədər uyğunluq təşkil edir. Tədqiqatlar göstərir ki, binar xalkogenid şüşələrdə BKDP-nin vəziyyəti $Q \sim 1 \div 1.5$ Å⁻¹-intervalında yerləşir.

Digər müəlliflər [8] tərəfindən alınan nəticələrə görə Se-Se və As-As, As-Se, korrelyasiyalarına uyğun olan cüt parsial korrelyasiya funksiyalarının (g_{Se-Se} , g_{As-As} , g_{As-Se}) qrafiklərində müşahidə olunan ikinci piklər ($r=0.364$ nm) isə $AsSe_{3/2}$ -piramidal quruluş elementləri arasındakı korrelyasiyaya uyğun gəlir. Selen və arsenin ətrafında ən yaxın birinci qonşu atomlaradək məsafələr isə $\sim 0,24 \pm 0,02$ nm tərtibində müəyyən olunmuşdur ki, bu da yaxın nizamlılığın varlığı ilə izah

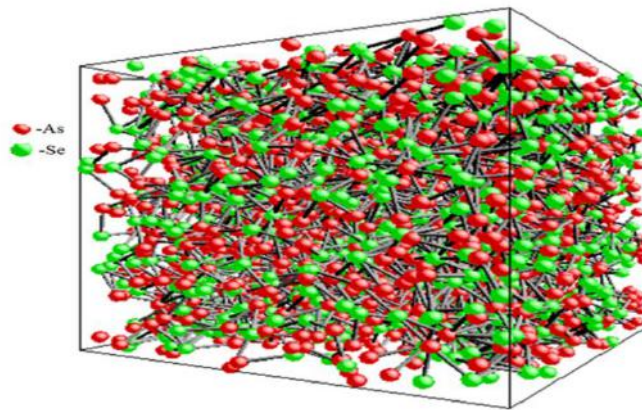
olunur [9]. Nəticələr onu deməyə imkan verir ki, bütün tərkiblərdə BKDP-nin intensivliyi xalkogenin atomar kütləsindən asılı olub daha çox kation-kation əlaqələrindən asılıdır. Beləliklə, parsial və yekun korrelyasiya funksiyalarının müşahidə olunan xüsusiyyətləri ONO-nun əmələ gəlməsində Se-Se və As-Se korrelyasiyalarının həlledici rol oynadığını birmənalı olaraq sübut edir. Bu nəticələr lokal quruluşun birinci koordinasiya sferasına daxil olan ən yaxın qonşu atomlar arasındakı rabitələrin bucağa görə paylanma əyrisində də öz əksini tapır (şəkil 5).



Şəkil 4. $As_{40}Se_{60}$ -şüşəvari tərkibi üçün cüt parsial korrelyasiya funksiyaları: $g_{As-As}(r)$, $g_{As-Se}(r)$ və $g_{Se-Se}(r)$.



Şəkil 5. $As_{40}Se_{60}$ şüşəvari tərkibində əks Monte Karlo modelləşməsindən alınan rabitə bucaq paylanmaları.



Şəkil 6. 3D -atomar və ya molekulyar konfigurasiyada $As_{40}Se_{60}$ maddəsinin lokal quruluşunun təsviri.

Məqalədə tədqiq olunan $As_{40}Se_{60}$ binar tərkibi üçün ƏMK simulyasiyasının köməyi ilə, lokal quruluşun birinci koordinasiya sferasına daxil olan ən yaxın qonşu atomlar arasındakı rabitələrin bucağa (θ və ya $\cos \theta$) görə paylanması hesablanmışdır (şəkil 5). Şəkil 5-də təsvir olunan bucaq paylanma funksiyası üç həddi

korrelyasiya funksiyasıdır. Burada θ - isə birinci koordinasiya sferasında yerləşən iki atom arasında minimum və maksimum astana məsafələri məlum olduqda rabitələr arasındakı bucağı müəyyənləşdirir. Qrafikin ordinat oxunda təsvir olunan $P(\theta)$ -isə θ -rabitə bucaqları atlında olan atomların paylanma ehtimalı sıxlığıdır.

Onun normallaşdırılmış qiyməti yəni, yekun ehtimallıq vahidə bərabərdir. Tədqiq olunan maddədə atomların rabitə bucaqlarına görə paylanma funksiyalarının hesablanması atomik konfigurasiyadan müəyyən olunan cüt parsial korrelyasiya funksiyalarında birinci koordinasiya sferasına uyğun olan pikdən sonra gələn ikinci pikin minimumuna uyğun $r_{\max} \approx 3.8 \text{ \AA}$ məsafəsi nəzərə alınaraq yerinə yetirilmişdir. Stexiometrik $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ -tərkibi üçün ƏMK- modelləşməsinin təbiiqi nəticəsində alınan As-Se-As və Se-As-Se şəklində bucaq paylanmaları göstərir ki, maksimal piklərin vəziyyəti $\theta = 99 \pm 3^\circ$ və $\theta = 98 \pm 3^\circ$ tərtibindədir (şəkil 5). Alınmış nəticələrdən məlum olur ki, rabitə bucaqlarının qeyd olunan qiymətləri əsasən lokal quruluş baxımından triqonal bipiramidal atomik konfigurasiyaya uyğun gəlir.

Şəkil 2 və şəkil 4-də təsvir olunan parsial quruluş əmsallarının ($S_{ij}(Q)$) və cüt parsial korrelyasiya funksiyalarının ($g_{ij}(r)$) nəticələrinə əks Monte Karlo simulyasiyasının təbiiqi nəticəsində 3D -atomar və ya molekulyar konfigurasiyada binar $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ maddənin quruluşunun təsvir olunması (şəkil 6.) onların yaxın, orta nizam quruluşu haqqında dolğun təsəvvür əldə etməyə imkan vermişdir.

Əks Monte Karlo simulyasiyası [4] işində təqdim olunan proqram paketi The software package RMC++ [<http://www.szfk.hu/~nphys/rmc++/opening.html>] ilə edilmişdir. Simulyasiyanın nəticələrindən və təcrübədən alınan quruluş əmsallarının ($S(Q)$) ədədi qiymətləri arasındakı fərq olduqca minimumdur. $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ tərkibi üçün ilkin nizamsız atomar konfigurasiyada 10.000 atomdan ibarət kubik simulyasiya qutusu götürülmüşdür. Əvvəlcə, simulyasiya qutusunda arsenium atomlarının sayı 4000 (As), selen atomlarının sayı 6000 (Se), atomik sıxlıq $0.0355 \text{ atoms/\AA}^3$ və simulyasiya qutusunun yarım uzunluğu 34.668 \AA olmuşdur. Lakin sonrakı

mərhələdə simulyasiya qutusunda atomar konfigurasiyanın aydın mənzərəsinə nail olmaq üçün seçilmiş tərkibin bütün elementləri üçün atomların sayı iki dəfə azaldılaraq atomlarının sayı 5000 olan konfigurasiya əldə olunmuşdur. Simulyasiyanın reallaşdırılması və 3D -atomik və ya molekulyar konfigurasiyanın əldə olunması üçün iki növ məhdudiyət, cüt atomların mərkəzləri arasında minimal məsafə (cut-off distances) və rabitə məhdudiyəti əsas götürülərək cüt parsial korrelyasiya funksiyalarının ($g_{ij}(r)$) radial paylanma ayrılardan As-As, As-Se, Se-Se atomar cütlər arasındakı astana məsafələri uyğun olaraq $2.32 \pm 0.1 \text{ \AA}$, $2.35 \pm 0.1 \text{ \AA}$, $2.25 \pm 0.1 \text{ \AA}$ şəklində təyin olunmuşdur. Kubik konfigurasiyada ən yaxşı paylanma mənzərəsinə əldə etmək üçün simulyasiya qutusunda təsadüfi hərəkətin maksimal addımı 0.2 \AA seçilmişdir. Alınan nəticələr $\text{AsSe}_{3/2}$ -piramidal quruluş elementləri arasındakı korrelyasiya ilə izah olunur.

XÜLASƏ

Məqalədə $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ tərkibi üçün neytron difraksiyası səpilməsindən alınan quruluş əmsallarının ($S(Q)$) təcrübi və modelin verdiyi spektral asılılıqları tədqiq olunmuşdur. Parsial quruluş əmsalları ($S_{ij}(Q)$) və cüt parsial korrelyasiya funksiyalarının ($g_{ij}(r)$) nəticələrinə əks Monte Karlo simulyasiyasının təbiiqi nəticəsində 3D -atomar və ya molekulyar konfigurasiyada binar $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ maddəsinin lokal quruluşunun təsviri onların yaxın, orta nizam quruluşu haqqında dolğun təsəvvür əldə etməyə imkan vermişdir. Tədqiq olunan maddədə As-Se-As və Se-As-Se şəklində bucaq paylanmaları göstərir ki, maksimal piklərin vəziyyəti $\theta = 99 \pm 3^\circ$ və $\theta = 98 \pm 3^\circ$ tərtiblərinə uyğundur. Maddədə rabitə bucaqlarının qeyd olunan qiymətləri əsasən lokal quruluş baxımından triqonal bipiramidal atomik konfigurasiyaların mövcudluğunu sübut edir.

- [1] R.L. McGreevy. Reverse Monte Carlo modeling. Journal of Physics: Condensed Matter, –2001, 13(46), –p.R877–R913.
- [2] M. Tucker, M. Dove, A. Goodwin, D. Keen, H. Playford. RMC Profile User Manual (Code version 6.5.2)/ –http://www.rmcpfile.org/images/Fhj/b/ba/Rmcpfile_v6_manual.pdf, 2014. 155 p.
- [3] E. Sváb, Gy. Mészáros, F. Deák. Neutron powder diffractometer at the Budapest research reactor. Mater. Sci. Forum, 1996, 228, –p.247-252.
- [4] O. Gereben, P. Jovari, L. Temleitner et al.. A new version of the RMC++ Reverse Monte Carlo programme, aimed at investigating the structure of covalent glasses// J. of Optoelectronics Advanced Materials, 2007, 9(10), p.3021-3027.
- [5] M. Bauchy, M. Micoulaut. Structure of As_2Se_3 and As-Se network glasses: evidence for coordination defects and homopolar bonding. J. Non-Crystalline Solids, 2013, 377, p.34-38.
- [6] S.İ. Mehdiyeva, R.İ. Ələkbərov, S.M. Məmmədov, L.Ə. Əliyeva, A.Ç. Məmmədova, S.U. Atayeva, N.N. Eminova. $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ binar xalkogenid şüşəvari sistemində Raman səpilməsinin cüt-parsial korrelyasiya funksiyalarının radial paylanması üsulu ilə araşdırılması. Azerbaijan Journal of Physics. vol. XXIX, N. 02, 2023, p. 24-27.
- [7] R. Alekberov, S. Mekhtiyeva, R. Babayeva, M. Fəbián, S. Mammadov. Study of Raman scattering in As–Se chalcogenide glasses by applying of partial pair correlation functions. Indian Journal of Physics, 2024, pp. 1-5
- [8] S. Hosokawa, Y. Wang, W.C. Pilgrim, et al. Partial structure analysis of glassy As_2Se_3 using anomalous X-ray scattering. J. Non-Crystalline Solids, 2006, 352(9-20), p.1517-1519.
- [9] S. Hosokawa, Y. Kawakita, W.C. Pilgrim, et al., Local structure in glassy and liquid As_2Se_3 -an anomalous X-ray scattering study. J. Non-Crystalline Solids, 2001, 293–295, p.153-157.

S.I. Mekhtiyeva, A.I. Isayev, R.I. Alekberov, A.Z. Abasova, N.N.Eminova

**APPLICATION OF REVERSE MONTE CARLO MODELLING TO THE NEUTRON
DIFFRACTION SCATTERING RESULTS IN THE As–Se BINARY CHALCOGENIDE GLASS
SYSTEM**

Analysis of partial, total structure factors, and pair correlation functions for the $As_{40}Se_{60}$ glass composition revealed that Se-Se and As-Se bonds play a crucial role in the formation of medium-range order within the local structure. The application of Reverse Monte Carlo modelling to the neutron diffraction scattering data of the $As_{40}Se_{60}$ composition shows that the positions of the maximum peaks in the angular distributions of As–Se–As and Se–As–Se correspond to $\theta = 99 \pm 3^\circ$ and $\theta = 98 \pm 3^\circ$, respectively. This result, from the perspective of the local structure, is explained by the presence of a trigonal bipyramidal atomic configuration within a three-dimensional atomic or molecular arrangement.