

**As – Ge – Se və As – Ge – Te HALKOGENİD ŞÜŞƏYƏBƏNZƏR MADDƏLƏRİNİN
LOKAL QURULUŞU****A. İSAYEV, H.İ. MƏMMƏDOVA, S.İ. MEHDİYEVƏ, R.İ. ƏLƏKBƏROV,
N.N. EMİNOVA***Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu
AZ-1143, Azərbaycan, Bakı, H. Cavid pr.131*

As – Ge – Se və As – Ge – Te sistemlərinin vakuumda termik buxarlanma üsulu ilə alınmış $1-3$ mkm qalınlıqlı amorf təbəqələrinin lokal quruluş parametrləri olan sıxlıq flüktuasiyasının kvaziperiodu, korrelyasiya məsafəsi və maddələrdə mövcud olan nanoboşluqların diametrlərinin kimyəvi tərkibin növündən asılılığı rentgen şüalarının difraksiyası metodu ilə tədqiq olunmuşdur. Alınan nəticələr halkogenid şüşələr üçün xarakteristik olan boşluq-klaster modeli çərçivəsində amorf matrisanı əmələ gətirən kimyəvi rabitə növlərinin nisbi miqdarı və rabitə enerjilərinin ədədi qiymətlərinin nəzərə alınması ilə izah olunmuşdur.

Açar sözlər: lokal quruluş, kvaziperiod, difraksiya mənzərəsi, topoloji nizamlılıq.

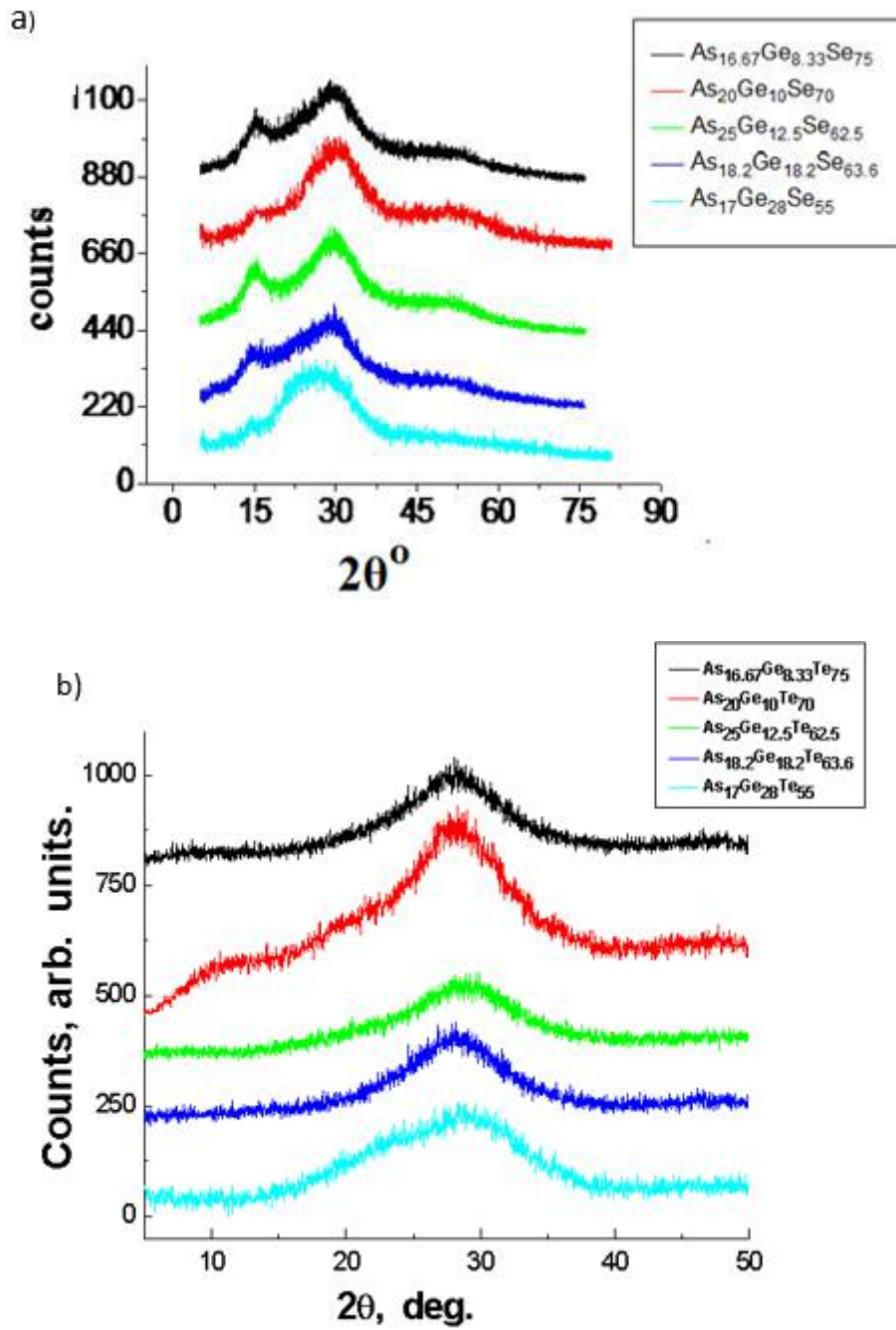
PACS: 81.05.Gc

Halkogenid şüşəvari yarımkeçiricilərin (HŞY) tətbiq oblastlarının geniş spektrə malik olmasına imkan yaradan unikal və funksional xüsusiyyətləri son dövrdə tədqiqatçıların nəzər diqqətini daha çox cəlb etmiş və bu istiqamətdə tədqiqatların sürətlə artmasına səbəb olmuşdur. Sındırma əmsalının və şəffaflığının infraqırmızı oblastda yüksək olması, elektrik sahəsinin təsiri ilə aşırılma və yaddaş effektlərinin müşahidə olunması həmin maddələrin fiber optik cihazlar və yaddaş elementləri üçün perspektivini təmin edir [1,2]. HŞY maddələrin digər cəlbədiçi xüsusiyyətləri tətbiq prosesində istifadə olunan texnoloji proseslərin sadəliyi, geniş şüşələmə oblastının mövcudluğu, aşqarlanmanın, kimyəvi tərkibin variasiyasının qeyri-məhdud mümkünlüyü, quruluşun idarə olunmasına və optimal parametrlərə malik materiallar alınmasına imkan yaradır [3, 4]. Qeyri-kristal materialların tətbiqi üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edən makroskopik xassələr onların mikroquruluş xüsusiyyətlərindən, yaxın və orta nizam parametrləri olan koordiasiya ədədindən, kimyəvi rabitənin növündən və uzunluğundan, heteropolyar və homeopolyar rabitələrin nisbi miqdarından, korrelyasiya uzunluğundan və s. asılıdır. Qeyd olunan parametrlərin qiyməti maddənin tərkibinə daxil olan kimyəvi elementlərin fərdi xüsusiyyətlərindən və tərkibdəki miqdarından asılıdır. Onların dəyişdirilməsi mikroquruluş parametrlərinin qiymətlərinə və makroxassələrə təsir etməlidir. Ona görə də, müxtəlif üsullarla mikroquruluş parametrlərinin idarə olunmasına nail olmaqla makroxassələrin məqsədyönlü şəkildə dəyişdirilməsinə həsr olunan tədqiqatlar aktuallıq kəsb edir. Qeyd olunan xassələr bu maddələrdə baş verən elektron proseslərinin mexaniziminin aydınlaşdırılması və onların səmərəli tətbiq oblastlarının müəyyənəşdirilməsi üçün əhəmiyyətlidir. Təqdim olunan iş As–Ge–Se və As–Ge–Te sistemlərinin mikroquruluş parametrlərinin kimyəvi tərkibdən asılılığının öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

Şəkildə müxtəlif tərkibli As–Ge–Se və As–Ge–Te sistemlərinin vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə alınan amorf təbəqələrində rentgen şüalarının difraksiyasını göstərən əyrilər təsvir olunmuşdur. Difraksiya mənzərəsində müşahidə olunan geniş maksimumlar

tədqiq olunan nümunələrin amorf luğunu sübut edir. Şəkil 1a və şəkil 1b-də təsvir olunan qrafiklərin fərqli xüsusiyyətləri nəzərə çarpır. As–Ge–Se sistemlərində rentgen şüalarının difraksiya səpilməsi intensivliyinin paylanmasını təsvir edən qrafiklərdə əksər şüşəvari maddələrə xas olan temperatur və təzyiqdən anomal asılılığı ilə digər difraksiya piklərindən fərqlənən birinci kəskin difraksiya piki (BKDP) müşahidə olunur, As–Ge–Te sistemində isə BKDP yalnız $As_{20}Ge_{10}Te_{70}$ kimyəvi tərkibli təbəqələrdə müşahidə olunur. Qeyri-kristal maddələrin lokal quruluşu haqqındakı müasir təsəvvürlərə əsasən belə qənaətə gəlmək olar ki, tədqiq olunan obyektlərin difraksiya mənzərəsində müşahidə olunan fərqlilik onların lokal quruluş xüsusiyyətlərinin fərqliliyi ilə əlaqədardır. Başqa sözlə As–Ge–Se sisteminin tədqiq olunan kimyəvi tərkiblərinin hamısında BKDP-nin müşahidə olunması onlarda orta nizam oblastının formalaşdığını göstərir. As–Ge–Te sistemində yalnız orta koordiasiya ədədinin 2,4 qiymətinə uyğun gələn $As_{20}Ge_{10}Te_{70}$ kimi kimyəvi tərkibli təbəqədə BKDP-nin müşahidə olunması yalnız həmin tərkibdə orta nizam oblastının əmələ gəldiyini göstərir. Beləliklə, bu təcrübi fakt As–Ge–Te sisteminin quruluşunun nizamsızlıq dərəcəsinin daha yüksək olmasına dəlalət edir. Yalnız $As_{20}Ge_{10}Te_{70}$ tərkibində BKDP-nin müşahidə olunması topoloji nizamlılığın ($Z=2,4$) yaranması ilə izah oluna bilər. Difraksiya mənzərələrində müşahidə olunan fərqliliyin səbəbini izah etmək üçün hər iki sistemin amorf matrisasını əmələ gətirən kimyəvi rabitələrin enerjisini təsvir edən cədvələ müraciət etmək lazımdır.

1-ci cədvəldə təsvir olunmuş müxtəlif növ kimyəvi rabitələrin enerjisinin müqayisəsindən görünür ki, tellur atomlarının iştirak etdiyi kimyəvi rabitələrin enerjisi selen atomları ilə formalaşan rabitələrə nisbətən (cədvəl 2a və 2b-dən görünür ki, həmin rabitələr amorf matrisanın formalaşmasında həlledici rol oynayırlar) çox kiçikdir. Ona görə də, As – Ge – Te sisteminin amorf matrisasına daxil olan həmin rabitələr asanlıqla qırılmaya məruz qalırlar. Beləliklə, qeyd olunan sistemdə qırılmış rabitələr hesabına yaranan defektlər və amorf matrisanın nizamsızlıq dərəcəsi yüksək olur.



Şəkil 1 . Vakkumda termik buxarlandırma üsulu ilə alınan As – Ge – Se (a) və As – Ge – Te (b) təbəqələrindən rentgen şüalarının difraksiyasında intensivliyin paylanma mənzərəsi.

Cədvəl 1.

Tədqiq olunan materialların amorf matrisasını əmələ gətirən kimyəvi rabitələrin enerjisi (E) və heteropoloyar rabitələrin kovalentlik dərəcəsi (DC)

| Kimyəvi tərkib | $E \pm 1,4$ kC/mol | $DC \pm 0,4$, % |
|----------------|--------------------|------------------|
| As-As | 146,0 | |
| As-Ge | 174,4 | 99,3 |
| As-Se | 162,6 | 96,6 |
| Ge-Ge | 188,0 | |
| Ge-Se | 180,7 | 93,0 |
| Se-Se | 172,0 | |
| Te-Te | 126 | |
| As-Te | 135,8 | 99,84 |
| Ge-Te | 154,15 | 99,80 |

Cədvəl 2a.

As – Ge – Se sisteminin amorf matrisasını əmələ gətirən kimyəvi rabitələrin nisbi miqdarları və kohersiv enerjilərinin hesablanmış qiymətləri.

| Tərkib | Ge-Se | As-Se | Se-Se | Ge-As | As-As | CE | E_m |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| As ₈ Ge ₆ Se ₈₆ | 0,212 | 0,218 | 0,564 | | | 41,86 | 1,89 |
| As _{16,67} Ge _{8,33} Se ₇₅ | 0,285 | 0,430 | 0,286 | | | 41,96 | 2,01 |
| As ₂₀ Ge ₁₀ Se ₇₀ | 0,661 | 0,250 | 0,125 | | | 45,36 | 2,1 |
| As ₂₅ Ge _{12,5} Se _{62,5} | 0,396 | 0,6 | | | | 41,9 | 2,25 |
| As _{18,2} Ge _{18,2} Se _{63,6} | 0,566 | 0,428 | | | 0,001 | 42,84 | 2,35 |
| As ₁₇ Ge ₂₈ Se ₅₅ | 0,799 | | | 0,015 | 0,18 | 43,58 | 2,28 |

Cədvəl 2b.

As – Ge – Te sisteminin amorf matrisasını əmələ gətirən kimyəvi rabitələrin nisbi miqdarları və kohersiv enerjilərinin hesablanmış qiymətləri.

| Tərkib | Ge-Te | As-Te | Te-Te | Ge-As | As-As | CE | E_m | E_g, eV (hesablanmış) |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------------|
| As _{16,67} Ge _{8,33} Te ₇₅ | 0,288 | 0,430 | 0,285 | | | 33,04 | 37,04 | 0,96 |
| As ₂₀ Ge ₁₀ Te ₇₀ | 0,336 | 0,500 | 0,165 | | | 36,15 | 39,15 | 0,95 |
| As ₂₅ Ge _{12,5} Te _{62,5} | 0,403 | 0,600 | | | | 34,03 | 34,13 | 0,99 |
| As _{18,2} Ge _{18,2} Te _{63,6} | 0,571 | 0,425 | | | 0,001 | 34,72 | 44,04 | 0,97 |
| As ₁₇ Ge ₂₈ Te ₅₅ | 0,806 | | | 0,015 | 0,18 | 36,20 | 46,62 | 0,98 |

Cədvəl 3–də tədqiq olunan sistemlərdə müşahidə olunan (As – Ge – Se sisteminin tədqiq olunan kimyəvi tərkibli təbəqələrdə, As – Ge – Te sistemində isə yalnız As₂₀Ge₁₀Te₇₀ təbəqələrində) BKDP-yə məxsus parametrlər təsvir olunmuşdur. Cədvəldə Q_1 – səpilmə vektoru BKDP-nin maksimal vəziyyətinə uyğun gəlir və $Q_1 = 4\pi \sin \theta / \lambda$, düsturu ilə təyin olunur. Burada, ΔQ_1 – isə ədədi qiymətə BKDP maksimumunun yarımənidir. Cədvəl 3–də göstərilən BKDP-yə məxsus məlumatlardan istifadə edərək lokal quruluşun parametrləri aşağıdakı düsturlarla təyin olunmuşdur.

$$d = 2\pi/Q_1 \quad (1)$$

$$L = 2\pi/\Delta Q \quad (2)$$

burada, d –parametri quruluş elementlərinin ölçülərinə və ya atom sıxlığı eyni tərtibli ölçüyə malik oblastlar arasındakı məsafəyə uyğundur və flüktuasiya sıxlığının

kvaziperiodu adlanır. L –isə flüktuasiya sıxlığının periodikliyinə saxlanıldığı oblastın ölçüsü olub, korrelyasiya məsafəsi adlanır. Göstərilən parametrlərin ədədi qiymətləri cədvəl 3–də təsvir olunmuşdur. Cədvəllərdən göründüyü kimi, As – Ge – Se sistemində Ge və As atomlarının nisbi atom faizinin artması ilə ΔQ və d -nin qiymətləri artır, korrelyasiya uzunluğu (L) isə azalır. Burada sonuncu nəticə, yəni, flüktuasiya sıxlığının kvaziperiodunun (d) artması Se atomları ilə müqayisədə Ge və As-un atomar radiusunun böyük qiymətə malik olması ilə əlaqələndirilmişdir. Digər tərəfdən BKDP-nin yarıməninin (ΔQ) artması və korrelyasiya uzunluğunun (L) azalması tətbiq olunan maddədə kimyəvi tərkibin dəyişməsi nəticəsində nizamsızlıq dərəcəsinin artmasını sübut edir. As – Ge – Te sistemində d -nin qiymətinin daha böyük olması Te atomlarının iştirak etdiyi rabitələrin həndəsi ölçülərinin daha yüksək olması ilə əlaqələndirilir.

Cədvəl 3.

As – Ge – Se və As – Ge – Te amorf sistemlərinin lokal quruluş parametrləri (d , D и L kəmiyyətlərinin ədədi qiymətləri uyğun olaraq (1), (3) və (2) düsturları ilə hesablanmışdır).

| № | Kimyəvi tərkib | $2\theta \pm 0,04$ grad. | $Q_0 \pm 0,003$ Å^{-1} | $d \pm 0,01$ Å | $D \pm 0,01$ Å (3) | $\Delta Q \pm 0,009$ Å^{-1} | $L \pm 1$ Å |
|---|--|-----------------------------|------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|---|-------------------------|
| 1 | As _{16,67} Ge _{8,33} Se ₇₅ | 15,27 | 1,084 | 5,80 | 5,06 | 0,257 | 24 |
| 2 | As ₂₀ Ge ₁₀ Se ₇₀ | 15,05 | 1,092 | 5,75 | 5,03 | 0,242 | 26 |
| 3 | As ₂₅ Ge _{12,5} Se _{62,5} | 15,02 | 1,066 | 5,89 | 5,16 | 0,324 | 19 |
| 4 | As _{18,2} Ge _{18,2} Se _{63,6} | 14,78 | 1,049 | 5,99 | 5,24 | 0,238 | 26 |
| 5 | As ₁₇ Ge ₂₈ Se ₅₅ | 14,85 | 1,078 | 5,83 | 5,09 | 0,234 | 27 |
| 7 | As ₂₀ Ge ₁₀ Te ₇₀ | 12,023 | 0,88 | 7,39 | 6,25 | 0,29 | 21,6 |

Tədqiqatlar göstərir ki, amorf materiallarda sərbəst həcmənin mövcudluğu məlum təcrübi nəticələrdə öz əksini tapmışdır. Odur ki, tədqiq olunan maddələrin lokal quruluş xüsusiyyətləri ilə bağlı olan parametrlərin ədədi qiymətinin təyin olunması, onlarda baş verən elektron proseslərin mexanizmlərinin araşdırılmasında və tətbiq oblastlarının müəyyənləşdirilməsində mühüm rol oynayır.

Rentgen şüalarının difraksiya səpilməsi əyrilərinə müəşahidə olunan BKDP-nin təbiəti Elliot [5] tərəfindən təklif olunan klaster-boşluq modeli ilə əlaqələndirilir. Bu modelə görə halkogenid şüşəvari maddənin lokal quruluşuna məxsus klasterlər bir-birindən boşluqlar (həmin boşluqlar nanometr tərtibli ölçülərə malik olduqları üçün əksər hallarda nanoboşluqlar adlanırlar) və ya aşağı atomar sıxlıqlı oblastlarla ayrılmış oblastlardan ibarətdir. Koordinasiyalı şəkildə kipləşmiş klasterlərlə boşluqlar arasındakı atom sıxlığının kəskin kontrastlığı difraksiya mənzərəsində BKDP-nin yaranmasına səbəb olur.

Bir sıra müəlliflər [6,7] BKDP-nin əmələ gəlməsini tetraedrik $Ge(S,Se)_4$ və $Ge(S,Se)_2$ və ya piramidal AsS_3 ($AsSe_3$) və As_2S_3 ($a-As_2Se_3$) növlü quruluş elementlərinin kationları arasındakı korrelyasiya ilə əlaqələndirilmişdir. Bu zaman halkogenid şüşəvari maddədə nanoboşluqların diametri (D) ilə BKDP-nin vəziyyətini (Q_0) əlaqələndirən analitik düstur təklif olunmuşdur.

$$Q_0 = \kappa\pi/D \quad (3)$$

burada, k -nin tetraedrik quruluş elementləri arasındakı korrelyasiya halında qiyməti $k=1,5$ götürülür [8]. Həqiqətən Elliotun klaster-boşluq modelinin tətbiqi nəticəsində Q_0 -ın qiyməti (3) düsturuna əsasən hesablanaraq müxtəlif tetraedrik nizamsız quruluşlu materiallar üçün k -nin ədədi qiymətinin 1,5 olması müəyyənləşdirilmişdir. Lakin digər müəlliflər [9] BKDP-nin təbiəti haqqında Elliotun təklif etdiyi boşluq-klaster modelinə və pozitron anihilyasiya müddətini təyin etməyə imkan verən spektroskopik təcrübələrə (positron annihilation lifetime spectroscopy - PALS) əsaslanaraq göstərmişdir ki, piramidal quruluş elementlərindən təşkil olunan halkogenid şüşələrdə (3) düsturunda təsvir olunan k -nin qiyməti 1,75-ə bərabərdir. Tətbiq olunan halkogenid

şüşəvari maddələrin lokal quruluşunun piramidal (As_2Se_3 , As_2Te_3) və tetraedrik ($GeSe_2$, $GeTe_2$) quruluş elementlərindən və zəncirvari Se (Te) molekullarından təşkil olunduğuna əsaslanaraq k -nin məlum qiymətlərini (3) düsturunda nəzərə alıb nanoboşluqların diametrləri hesablanmış və nəticələr cədvəldə təsvir olunmuşdur.

3-cü cədvəldən göründüyü kimi HŞY As–Ge–Se sistemində selenin atom faiz miqdarının azalması ilə nanoboşluqların diametri ədədi qiymətcə artır. Doğrudan da, nanoboşluqların yaranmasının atomların yoxluğu (və ya çatışmazlığı) sayəsində baş verdiyini nəzərə alsaq, nanoboşluqların diametrinin artmasını baxılan tərkiblərə məxsus orta atomar radiusun artması ilə əlaqələndirilməsi anlaşılındır. Doğrudan da atomar radiusu böyük olan germanium və arseniumun konsentrasiyasının artması maddənin ümumi atomar radiusunun artmasına səbəb olur. Tellurun atomar radiusu selenə nisbətən daha çox olduğu üçün As – Ge – Te sistemini üçün nano boşluqların diametri daha yüksək alınır. Lakin cədvəldən göründüyü kimi nanoboşluqların diametri atomun diametrinə nisbətən yüksəkdir. Bu fakt onu göstərir ki, boşluqların yaranması bir deyil ən azı iki atomun öz yerini tərk etməsi nəticəsində baş verir.

NƏTİCƏ

Rentgen şüalarının difraksiya səpilmə intensivliyinin paylanması təsvir edən qrafiklərin analizinə əsasən As–Ge–Se sisteminin daxil olan tərkiblərin hamısının, As–Ge–Te sistemində isə yalnız $As_{20}Ge_{10}Te_{70}$ (həmin tərkib topoloji nizamlılığa uyğun gəlir ($Z=2,4$)) təbəqələrinin amorf matrisasının quruluş elementlərinin paylanmasında orta nizam oblastının mövcudluğu müəyyən olunmuşdur. Qeyd olunan fakt Te atomlarının iştirak etdiyi kimyəvi rabitələrin az enerjili olması və asanlıqla qırılmaya məruz qalması nəticəsində As–Ge–Te sisteminin amorf matrisasının nizamsızlıq dərəcəsinin daha yüksək olduğunu sübut edir. BKDP müşahidə olunan tərkiblər üçün korrelyasiya uzunluğu, orta nizam oblastı daxilində kvaziperiod, nanoboşluqların diametri təyin olunmuş və onların kimyəvi tərkibdən asılılığı amorf matrisanı əmələ gətirən kimyəvi elementlərin fərqli xüsusiyyətləri ilə izah olunmuşdur.

[1] A. Zakery, S. Elliott. J. Non-Crystalline Solids. 2003, v. 330, Iss. 1–3, p. 1–12.
 [2] J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal. J. Non-Crystalline Solids., 1999, v. 256–257(0), p. 6–16.
 [3] J.M.Harbold, F.O. Ilday, F. W. Wise, B.G. Aitken. Highly nonlinear Ge–As–Se and Ge–As–S–Se glasses for all-optical switching. IEEE Photonics Technology Letters. 2002, v. 14 (6), p. 822–8244.
 [4] К.Д. Цендина. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. СПб: Наука, 1996, 486 с.
 [5] S.R. Elliott. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. Nature, 1991, v. 354, p. 445.

[6] Ralph Chbeir, Mathieu Bauchy, Matthieu Micoulaut and Punit Boolchand. Evidence for a Correlation of Melt Fragility Index With Topological Phases of Multicomponent Glasses, ORIGINAL RESEARCH published: 24 July 2019.
 [7] P. Tronc, M. Bensoussan, and A. Brenac. Phys. Rev. B 8, 1973, 5947-5956.
 [8] D.G. Georgiev, P. Boolchand, H. Eckert, M. Micoulaut, K.A Jackson. Europhysics Letters 62, 49-55 (2003).
 [9] С.И. Мехтиева, Д.Ш. Абдинов. «Развитие физики селена», Баку, Элм, 2000.- 232с.

A.I. Isayev, H.I. Mammadova, S.I. Mekhtiyeva, R.I. Alekperov, N.N. Eminova

LOCAL STRUCTURE OF Ge-As-Se AND Ge-As-Te CHALCOGENIDE GLASSES SUBSTANCES

Dependence on the chemical composition of the quasi-period of the periodicity of density fluctuations was studied by X-ray diffraction method, which in the correlation lengths repeats the periodicity of density fluctuations, as well as the diameters of nanovoids existing in the amorphous films of As-Ge-Se and As-Ge-Te chalcogenide glasses with a thickness of 1–3 μm obtained by thermal evaporation in vacuum. Obtained results are explained within the framework of the void-cluster model typical for chalcogenide glasses, taking into account the numerical values of the relative fraction and energy of chemical bonds forming an amorphous matrix.

А.И.Исаев, Х.И.Мамедова, С.И.Мехтиева, Р.И.Алекберов, Н.Н.Эминова

**ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ
As – Ge – Se и As – Ge – Te**

Методом диффракции рентгеновских лучей исследован зависимость от химического состава квазипериода периодичности флуктуации плотности, длина корреляции в протяженностях которого повторяется периодичность флуктуации плотности, а также диаметры нанопустот, существующих в аморфных слоях халькогенидных стекол As – Ge – Se и As – Ge – Te толщиной 1 ÷ 3 мкм, полученные термическим напылением в вакууме. Полученные результаты интерпретированы в рамках пустотно-кластерной модели, характерных для халькогенидных стекол, с учетом численных значений относительной доли и энергии химических связей, образующих аморфную матрицу.