

As₂Te₃ TƏBƏQƏLƏRİNİN QURULUŞU VƏ RAMAN SPEKTROSKOPIYASI

A.C. MƏMMƏDOVA

AMEA-nın H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu,
AZ-1143, Azərbaycan, Bakı, H. Cavid pr.131
ayselmemmedova-1995@mail.ru

Sintez olunmuş və vakuumda buxarlanma üsulu ilə nazik təbəqələri alınmış As₂Te₃ birləşməsinin quruluşu rentgen şüalarının difraksiyası və Raman spektroskopiyası metodları ilə tədqiq olunmuşdur. Qeyri-kristal maddələrin quruluş xüsusiyyətləri üçün səciyyəvi olan yaxın nizam və orta nizam konsepsiyalarına əsasən quruluşun "kvaziperiodu" və korrelyasiya məsafəsi təyin olunmuşdur. Raman spektrinə təhlili əsasında tədqiq olunan nümunədə As-As, As-Te və Te-Te kimyəvi rabitələrinin mövcudluğu aşkar edilmiş və onların rəqs tezlikləri təyin olunmuşdur. Alınmış nəticələrin interpretasiyası amorf As₂S₃ və As₂Se₃ üçün mövcud olan tədqiqatların nəticələri ilə müqayisəli şəkildə, amorf matrisanı əmələ gətirən quruluş elementlərini ölçüsü, molekulyar kütləsi və halkogenlərin kimyəvi aktivliyinin bir-birindən fərqlənməsini nəzərə almaqla, aparılmışdır.

Açar sözlər: kvaziperiod, korrelyasiya məsafəsi, Raman spektroskopiyası.

PACS: 81.05.Gc

Binar və daha mürəkkəb tərkibli xalkogenid şüşəvari yarımkeçiricilər optoelektronika, lifli optika və qeyri-xətti optik sistemlər üçün perspektiv materiallar kimi tədqiqatçıların diqqətini son on illər ərzində çox cəlb edirlər [1-4]. Bu, ilk öncə həmin materialların spektrin infraqırmızı oblastında şəffaflığının, optik sındırma əmsalının və optik qeyri-xəttliliyinin yüksəkliyi ilə yanaşı olaraq, həm də kimyəvi cəhətdən dayanıqlı olması ilə əlaqədardır. Arsen əsasında olan stexiometrik tərkibli şüşəvari xalkogenidlər (As₂S₃, As₂Se₃, As₂Te₃), yuxarıda qeyd olunan xüsusiyyətlərlə yanaşı, həm alınma texnologiyasının sadəliyi, həm də kristallaşmaya qarşı davamlılığı (As atomları zəncirvari molekullar arasında körpü rolunu oynayaraq daha stabil amorf matrisa alınmasını təmin edir.) ilə tədqiqatçıların diqqətini daha çox cəlb edirlər [4-11]. Lakin şüşəvari As₂S₃, As₂Se₃ birləşmələri ilə müqayisədə amorf As₂Te₃ az tədqiq olunmuşdur. Xüsusilə quruluş və elektron xassələrinin kompleks şəkildə tədqiqinə həsr olunmuş işlər yox dərəcəsinədir. Həmin maddənin quruluşunun və elektron xassələrinin digər xalkogenidlərdən fərqli xüsusiyyətlərini müəyyənləşdirmək və perspektiv tətbiq oblastları üçün tövsiyələr verilməsi üçün belə tədqiqatlara ehtiyac vardır.

Qeyd olunan iş amorf As₂Te₃ təbəqələrinin lokal quruluşu və molekullarının rəqs spektrlərinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Bu məqsədlə As₂Te₃ birləşməsi sintez olunmuş, alınmış maddənin nazik təbəqələri vakuumda buxarlandırma üsulu ilə hazırlanmış və onlarda rentgen şüalarının difraksiyası, işığın Raman səpilməsi tədqiq olunmuşdur.

NÜMUNƏLƏRİN ALINMA TEXNOLOGİYASI VƏ TƏDQIQAT METODLARI.

Nümunələrin sintezi havası 10⁻⁴ mm c.st. təzyiqlə qədər sorulmuş kvarts ampulalarda 800°C temperaturda 12 saat saxlanılmaqla aparılmış və sobanı söndürməklə soyudulmuşdur. Tədqiqat üçün istifadə olunan 1-2 mkm qalınlıqlı təbəqələr vakuumda (10⁻⁴ mm c.st. təzyiqdə) termik buxarlandırma üsulu ilə alınmışdır.

Sintez olunmuş nümunələrin və nazik təbəqələrin quruluşu və aqreqat halı Bruker firmasının (Almaniya) is-

tehsalı olan və 40kV, 40mA, 0 < 2θ < 80° rejimdə işləyən D8ADVANCE markalı ovuntu difraktometrində rentgen-quruluş analizi ilə aparılmışdır. Difraksiya mənzərəsinin analizi xüsusi Evaluation proqramına əsasən aparılmışdır.

İşığın Raman səpilməsinin spektri Nanofinder-30 üçölçülü konfokal mikroskopda (Tokyo Instr.), dalğa uzunluğu 532 nm olan həyəcanlandırıcı şüalanmanın təsiri ilə tədqiq olunmuşdur. Təbəqənin üzərinə düşən lazer şüasının en kəsiyinin radiusu ~4 mkm olmuşdur. Şüalanmanın qeyd olunması soyudulan (-70°C) və fotonları sayma rejimində işləyən CCD-kamerasında aparılmışdır. Ekspozisiya müddəti 1 dəqiqə olmuşdur.

EKSPERİMENTİN NƏTİCƏLƏRİ VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ.

Rentgen şüalarının difraksiyası.

Şəkil 1-də nazik təbəqələrdə (şəkil 1a) və ovuntu şəklində olan nümunələrdə (şəkil 1b) rentgen şüalarının difraksiyası zamanı intensivliyin paylanma əyriyələri göstərilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, həm amorf, həm də kristal nümunələr üçün alınmış nəticələr digər tədqiqatçıların nəticələri ilə uzlaşır [12, 13]. Ovuntu şəklində olan nümunələrdə kəskin maksimumların (şəkil 1b) və nazik təbəqələrdə isə geniş yayılmış zolağın (şəkil 1a) müşahidə olunması birinci halda maddənin kristal, ikinci halda isə amorf olduğunu göstərir. Təbəqələrin difraksiya mənzərəsindəki yaxşı ifadə olunmuş birinci maksimum (first sharp diffraction peak, FSDP) (2θ ≈ 28°), yeri və intensivliyi ilə müəyyən qədər fərqlənməklə xalkogenid şüşəvari yarımkeçiricilərin əksəriyyətində müşahidə olunur və birinci koordinasiya sferasının həddlərini aşan məsafələrdə də atomların düzülüşündə müəyyən korrelyasiyanın olması ilə izah edilir [14-20]. İlk dəfə tetraedrik quruluşlu xalkogenid şüşələr üçün irəli sürülmüş [21, 22], sonralar isə həmin maddələrin əksəriyyəti üçün ödənilməyi iddia edilən [23] boşluq-klaster modelinə görə həmin qrupa daxil olan və klaster əmələ gətirən atomlar qrupu bir-birindən boşluqlar və ya atom sıxlığı az olan oblastlarla ayrılışlar.

Mövcud nəzəriyyələrə əsaslanaraq, FSDP-nin parametrlərindən istifadə edərək korrelyasiya məsafəsi (L) və

onun hüdudları daxilində “kvaziperiod” (R) aşağıdakı düsturlara əsasən hesablanmışdır [14]:

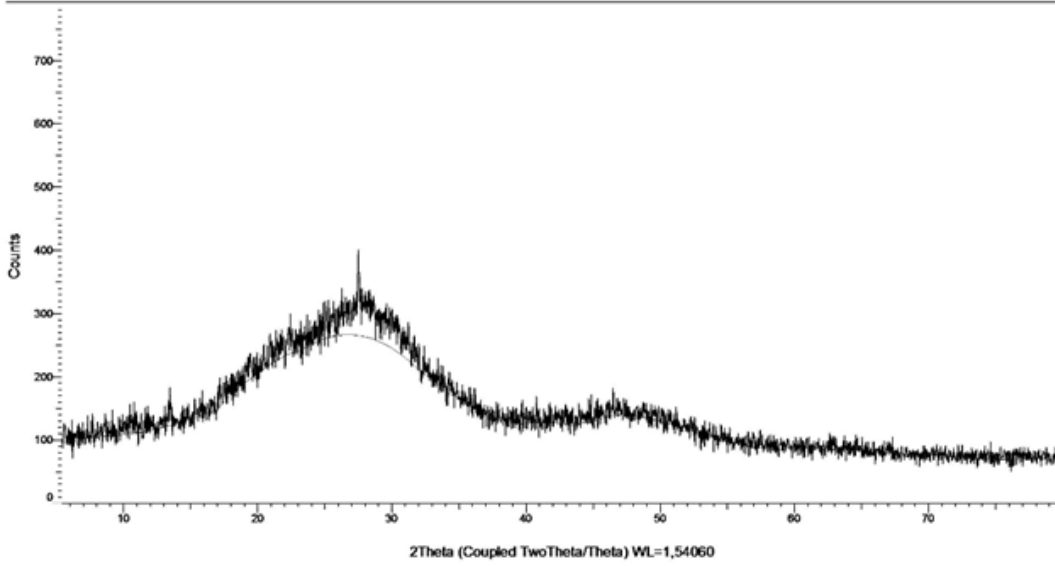
$$R \approx 2\pi/Q_1, \quad (1)$$

$$L \approx 2\pi/\Delta Q_1 \quad (2)$$

Burada Q_1 – FSDP-nin vəziyyətini uyğun olan və $Q_1=4\pi\sin\theta/\lambda$ düsturu ilə təyin olunan səpilmə vektoru, ΔQ_1 – FSDP-nin amplitudunun yarısına uyğun olan zolağın enidir. Müəyyən olunmuşdur ki, $Q_1 = 2,25 \text{ \AA}^{-1}$; $\Delta Q_1=0,83 \text{ \AA}^{-1}$; $R \approx 3,35 \text{ \AA}$; $L \approx 7,56 \text{ \AA}$. Tədqiqatlar göstərir ki, xalkogenid şüşələrin əksəriyyətinin difraksiya mənzərəsində FSDP müşahidə olunur. Lakin FSDP-nin həm ye-

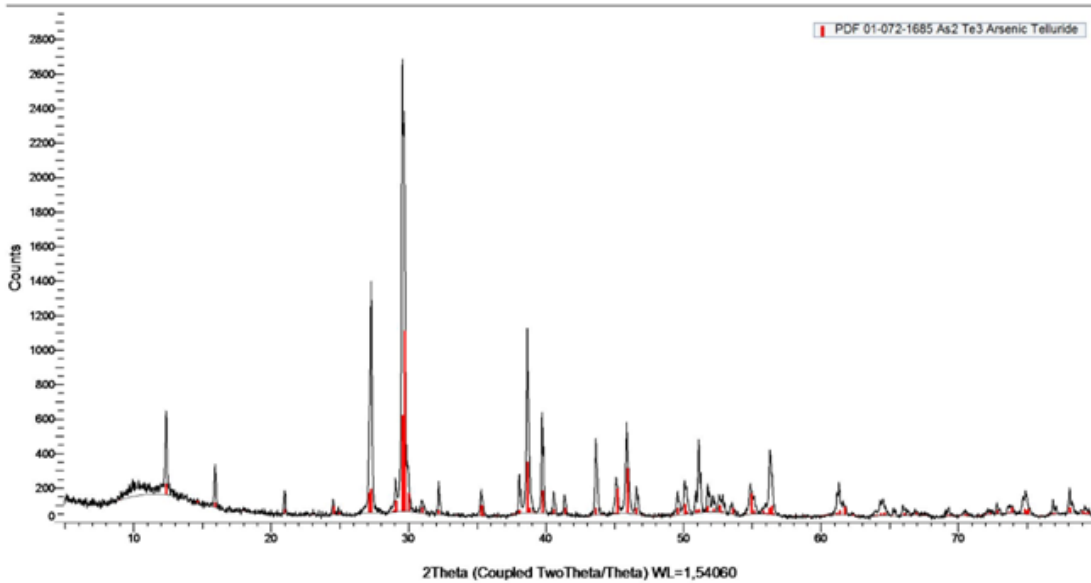
ri, həm də forması maddənin kimyəvi tərkibindən asılı olaraq dəyişir. Xalkogenidlər qrupunun arsenlə əmələ gətirdiyi stexiometrik binar birləşmələrində (As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3) sulfiddən telluridə doğru FSDP –nin amplitudu kiçilir, siqnal daha yayılmış vəziyyətdə müşahidə olunur [20, 24, 27], Q_1 qiyməti artır, kvaziperiod və korrelyasiya məsafəsi kiçilir. Kimyəvi cəhətdən az aktiv olan tellurun iştirak etdiyi zəncirvari molekulların və digər quruluş elementlərinin ölçüsü digər xalkogenidlərlə müqayisədə kiçik olur. Bu da öz növbəsində materialın nizamsızlıq dərəcəsinin yüksəlməsinə, quruluş elementlərinin rəqs tezliyinin artmasına və təcrübədə müşahidə olunan digər quruluş parametrlərinin dəyişməsinə səbəb olur.

(Coupled TwoTheta/Theta)



a)

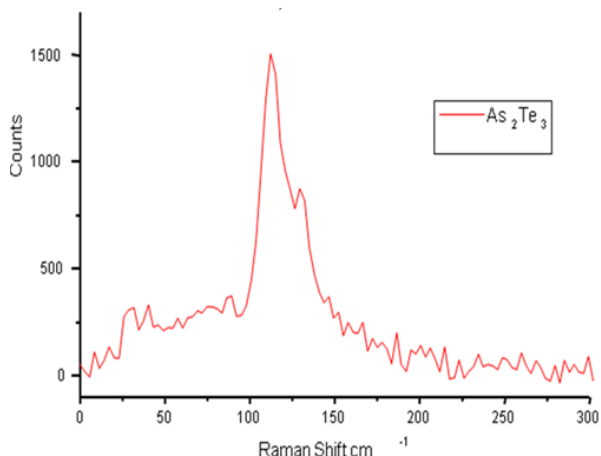
(Coupled TwoTheta/Theta)



b)

Şəkil 1. Vakuumda buxarlanma üsulu ilə (a) və sintez olunduqdan sonra sobanı söndürməklə (b) alınmış, ovuntu şəklində olan As_2Te_3 nümunələrində rentgen şüalarının difraksiya spektrində intensivliyin paylanma mənzərəsi.

IŞIĞIN RAMAN SƏPİLMƏSİ.



Şəkil 2. As₂Te₃ təbəqələrində işığın Raman səpilməsinin spektri.

Tədqiq olunan As₂Te₃ təbəqələrindən işığın Raman səpilməsinin spektri 2-ci şəkildə göstərilmişdir. Şəkildən görünür ki, Raman spektri bir-birindən yeri və tezlikləri

ilə fərqlənən beş müxtəlif maksimuma malikdir. 123 və 140 sm⁻¹-ə uyğun maksimum həm də plazma rejimində kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınmış As-Te təbəqələrində də müşahidə olunmuş [13] və kristallik oblastlarda mövcud olan Te-Te rabitələri ilə əlaqələndirilmişdir. 156 sm⁻¹ tezlikli maksimum isə [25-28] işlərində müşahidə olunmuş maksimumla üst-üstə düşür. Qeyd olunur ki, həmin maksimum da Te zəncirlərində mövcud olan kovalent Te-Te rabitələrinin rəqsinə uyğundur. Amorf halda olan maddədə kristal analoqlarına nisbətən zəncirvari molekulların ölçüsü kiçik olduğu üçün rəqs tezliyi daha yüksək olur. 197 sm⁻¹ tezliyində müşahidə olunan maksimum AsTe_{3/2} piramida quruluşlu struktur elementinə aid edilir. Onun analoqu şüşəyəbənzər As₂Se₃-ün Raman spektrində AsSe_{3/2} quruluş elementinin rəqsinə uyğundur və 230sm⁻¹ tezliyində müşahidə olunmuşdur [29-30]. AsTe_{3/2}-ün molekulyar kütləsi AsSe_{3/2}-dən çox olduğu üçün rəqs tezliyi kiçik olur. Nəhayət, 225 sm⁻¹ maksimumu amorf arsenə də müşahidə olunur və As-As kovalent rabitələri ilə əlaqələndirilir. Beləliklə, tədqiq olunan təbəqələrin Raman spektrində As-As, As-Te və Te-Te rabitələrinin iştirak etdiyi quruluş elementlərinin rəqslərinə uyğun maksimumlar müşahidə olunmuşdur.

- [1] Zakery and S. Elliott. J. Non-Cryst.Solids, 2003, 330(1), 1–12).
- [2] J. S. Sanghera and I. D. Aggarwal. J. Non-Cryst., 1999, Solids 256-257, 6-16.
- [3] Yan Yang, Zhiyong Yang, Pierrel Lucas, Yuwei Wang, Zhijie Yang, Anping Yang, Bin Zhang, Haizheng Tao. J. Non-Cryst. Solids, 2016, v 440, 2016, p. 38-42.
- [4] R.İ. Alekberov, S.I. Mekhtiyeva, A.I. Isayev, M.Fabian. J. Non - Cryst. Sol., 2017, v.470, №15, p.152-159.
- [5] J. Chang, D.B. Dove. J. Non-Cryst. Solids, 1974, 16, 72.
- [6] Q. Ma, D. Raoux, S. Be'nazeth. Phys. Rev. B48 (1993) 16332.
- [7] Y. Kumeda, T. Usuki, O. Uemura. J. Non-Cryst. Solids, 1996, 205–207, 130.
- [8] K. Maruyama, H. Hoshino, H. Ikemoto, H. Endo. J. Phys. Soc. Japan, 2004, 73, 380.
- [9] M Dongol, Th. Gerber, M. Hafiz, M Abou-Zied, A.F Elhady. J. Phys.: Condens. Matter. 2006, 18, 6213.
- [10] C. Otjacques, J.-Y. Raty, F. Hippert, H. Schober, M. Johnson, R. Ce'olin, J.-P. Gaspard. Phys. Rev. B82 (2010) 054202.
- [11] R.I. Alekberov, A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, M. Fábian. Physica B: Condensed Matter. 2018, 550, 367–375.
- [12] Ma Q, D. Raoux, S. Benazeth. Phys Rev. 1993, B 48(22):16332.
- [13] L. Mochalov, A. Nezhdanovl M. Kudryashov et all. Plasma Chem Plasma Process, 2017, DOI 10.1007/s11090-017-9830-x
- [14] Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, под ред. К.Д.Цэндина (СПб., Наука, 1996).
- [15] F. Sava, A. Lorinczi, M. Popescu, G. Sokol, E.Axente, I.N.Mihailscu, M.Nistor. J. Optoelectron. Adv. Mater., 2006, 8 (4), 1367.
- [16] L. E. Busse, S.R. Nagel. Phys. Rev. Lett., 41, 1981, 1848.
- [17] L.E. Busse. Phys. Rev. Lett. B, 1984, 29, 3639.
- [18] K. Tanaka. Philos. Mag. Lett., 1988, 57, 183.
- [19] T.S. Kavetskyy, O.I. Shpotyuk, V.T. Boyko. J. Phys. Chem. Solids, 2007, 68, 712.
- [20] R.I.Alekberov, A.I.Isayev, S.I.Mekhtiyeva, M.Fábian. Physica B: Condensed Matter, 2018, 550, 367–375
- [21] S.R. Elliott. Phys. Rev. Lett., 1991, 67, 711.
- [22] S.R. Elliott. J. Non-Cryst. Sol., 1995, 182, 40.
- [23] Э.А. Сморгонская, К.Д. Цэндин. В кн.: Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996) с. 9.
- [24] Q. Ma, D. Raoux, S. Be'nazeth. Phys. Rev., 1993, B48, 16332.
- [25] A. Mendoza-Galvan, E. Garcia-Garcia, Y.V. Vorobieva. J. Gonzalez-Hernandez, Microelectron. Eng. 2000, 51–52, 677.
- [26] M.H. Brodsky, R.J. Gambino, J.E. Smith Jr., Y.Yacoby. Phys. Status Solidi B52, 1972, 609.
- [27] A. Tverjanovich, K.Rodionov, E.Bychkov. Journal of Solid State Chemistry. 2012, 190, 271–276
- [28] R. Geick, E.F. Streigmeier, H. Auderset. Phys. Status Solidi B54, 1972, 623.
- [29] P.И. Алекберов, А.И. Исаев, С.И. Мехмиева, Г.А. Исаева. ФТП, 2014, т.48, №6, с.818-822.
- [30] P.И. Алекберов, С.И. Мехмиева, А.И. Исаев, Г.А. Исаева. ФТП, 2014, т.48, №6, с.823-826.

A.J. Mammadova

STRUCTURE AND RAMAN SPECTROSCOPY OF As₂Te₃ FILMS

As₂Te₃ compound were synthesized and their films are obtained by evaporation in vacuum; their structures were investigated by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. On the base of the existing concepts of the short and medium order, typical for the structure of non-crystalline materials, the “quasi-period” and the correlation length was determined. An analysis of the Raman spectrum revealed the existence of As-As, As-Te and Te-Te chemical bonds in the materials under consideration and the frequencies of their vibrations were determined. Interpretation of the obtained results was carried out by comparing with their existing results of investigation of the amorphous As₂S₃ and As₂Se₃ systems, taking into account the molecular weights and sizes of the structural elements forming the amorphous matrix, as well as the differing chemical activity of chalcogens.

А.Дж. Мамедова

СТРУКТУРА И РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПЛЕНОК As₂Te₃

Методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии были исследованы структуры тонких пленок, полученных методом испарения в вакууме из синтезированного материала As₂Te₃. На основе существующих концепций о ближнем и среднем порядке характерных для структуры некристаллических материалов определены «квазипериод» и длина корреляции. Анализом спектра рамановского рассеяния установлены существования химических связей As-As, As-Te и Te-Te в исследованных материалах и определены частоты их колебаний. Интерпретация полученных результатов проведена путем сравнительного анализа с существующими результатами исследований аморфных систем As₂S₃ и As₂Se₃ и с учетом размеров структурных элементов, образующих аморфную матрицу, молекулярных масс, а также различий химической активности халькогенов.

Qəbul olunma tarixi: 15.11.2018