

PACS: 81.05. Gc

SAMARIUM VƏ DİSPROZİUMLA LEGİRƏLƏNMİŞ QEYRİ-STEXİOMETRİK $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ ŞÜŞƏVARI TƏRKİBİNDƏ BİRİNCİ KƏSKİN DİFRAKSIYA PİKİNİN TƏDQIQI

R.İ.ƏLƏKBƏROV

*AMEA-nın Fizika İnstitutu
Az 1143, Bakı, H.Cavid pr. 131
Rahim-14@mail.ru*

Daxil olub: 21.05.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

REFERAT

Xalkogenid şüşəvari $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}:Dy_x$ ($x=0, 2.5, 5at\%$) tərkibləri sintez olunmuş və neytronların difraksiyası metodu ilə nanometr ölçülü oblastlarda lokal quruluşun parametrlərinə (kvaziperiod və korrelyasiya məsafəsi) samarium və disprozium atomlarının təsiri tədqiq edilmişdir. Nəticələr qeyri-stexiometrik şüşəvari $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ tərkibin amorf matrisasını əmələ gətirən quruluş elementlərində və kimyəvi rabitələrdə samarium və disprozium atomlarının yaratdığı dəyişikliklərlə izah olunmuşdur

Açar sözlər: xalkogenid şüşə, amorf, orta nizam.

GİRİŞ

Xalkogenid şüşəvari yarımkeçirici maddələr (XŞY) yüksək fəthəssaslıq, spektrin yaxın infraqırmızı oblastında yüksək şəffaflıq, qeyri-xətti optik xassələr kimi nadir fiziki xüsusiyyətləri ilə xarakterizə olunurlar. Seçilmiş tədqiqat istiqamətində mövcud elmi əsərlərin kompleks təhlili göstərir ki, bu maddələr həmçinin bir sıra fiziki, texnoloji üstünlükləri - aşağı enerjili fononlara, yüksək sındırma əmsalına, sadə alınma texnologiyasına və kimyəvi davamlılığa malik olmaları kimi səciyyəvi xüsusiyyətləri ilə digər yarımkeçirici maddələrdən fərqlənir. Qeyd olunanların nəticəsi olaraq son illərdə qeyri-kristal yarımkeçirici maddələrin tədqiqi ilə məşğul olan elmi tədqiqatçıların XŞY materialların öyrənilməsinə marağı artmışdır. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlarda XŞY maddələrin müxtəlif təyinatlı qurğularda-holoqrafiyada, fotolitografiyada, fiber optikada tətbiqinə imkan verən xüsusiyyətləri aşkar olunmuşdur[1-3].

Məlumdur ki, qeyri-kristal yarımkeçiricilərin makroskopik xassələri onların mikroquruluşu ilə yəni atomların düzülüşündə meydana çıxan yaxın və orta nizamın xüsusiyyətləri ilə müəyyən olunur. Məhz buna görə, müasir təcrübi metodların və kompüter simulyasiya proqramları (modelləş-

mələr) sayəsində binar və kompleks (3, 4 və s. komponentli) xalkogenid şüşəvari yarımkeçiricilərin lokal quruluşunun tədqiqi böyük maraq kəsb edir. Bu isə lokal quruluş və o cümlədən atomların düzülüşündəki yaxın və orta nizam haqqında dolğun informasiya əldə etməyə imkan verir.

Qeyri-kristal yarımkeçirici maddələrdə atomların düzülüşündəki uzaq nizamlılığın (UN) olmaması onların elektron xassələrinin kristallar üçün mövcud olan təkmil nəzəriyyələr və təsəvvürlər əsasında izahına imkan vermir. Bu maddələrin quruluşu koordinasiya ədədi, rabitə uzunluğu, rabitə növü və rabitə bucağı ilə müəyyən olunan birinci koordinasiya sferasını əhatə edən oblastlarda atomların düzülüşündəki yaxın nizamla (YN) xarakterizə olunur. Lakin, lokal quruluşa dair elmi işlərin müfəssəl təhlili göstərir ki, onları təşkil edən quruluş elementlərinin yerləşməsində bir neçə nanometr tərtibli ölçüləri əhatə edən müəyyən nizam mövcuddur ki, bu elmi ədəbiyyatda orta nizam oblastı (ONO) adlanır. Qeyd edək ki, Rentgen və neytron şüalarının difraksiya səpilmə intensivliyinin paylanması müşahidə olunan birinci kəskin diffraksiya piki (BKDP) və bu paylanmadan müəyyən olunan quruluş faktorları, korrelyasiya funksiyasındakı təkrarlanan maksimumlar [4-7], o cümlədən işığın kombinasiyalı səpilmə spektrinin

aşağı tezliklər (akustik tezliklər) oblastında müşahidə olunan “bozon piki” [8-11] birmənalı olaraq XŞM-də orta nizam oblastının (ONO) mövcudluğunu təsdiq edir.

Qeyri-stexiometrik təkibli XŞY maddələrdə quruluş əmsalının ($S(Q)$) spektral paylanmasının tədqiqinə həsr olunan eksperimentlərin analizi göstərir ki, halkogen atomları arasındakı rabitələr hesabına yaranan korrelyasiya uzunluğu və ya orta nizamın ölçüsü (L), lokal quruluşun nizamsızlıq səviyyəsini xarakterizə edən BKDP-nin yarımını (ΔQ) və mövcud nanoboşluqların diametri (D) kimyəvi tərkibdən və müxtəlif aktivatorların (Sm^{+3} , Dy^{+3}) konsentrasiyasından asılı olaraq idarə oluna bilər. Qeyd olunan proseslərin mexanizmlərinin müəyyənəndirilməsi müxtəlif aktivatorların fiziki xassələrə təsirini izləməyə və xassələri təkrarlanan XŞY maddələrin alınmasına imkan yarada bilər.

Təqdim olunan məqalənin əsas məqsədi nadir torpaq elementi aktivatorlarının (Sm^{+3} , Dy^{+3}) qeyri-stexiometrik təkibli xalkogenid şüşəvari $As_{32.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ -ün yaxın və orta nizam parametrlərinə təsir mexanizmlərinin müəyyənəndirilməsidir.

TƏCRÜBƏNİN METODİKASI VƏ NÜMUNƏLƏRİN ALINMASI

Xalkogenid şüşəvari $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}:Dy_x$ ($x=0, 2.5, 5at\%$) tərkiblərinin sintezi ortasından tilinə perpendikulyar istiqamətdə yerləşən ox ətrafında fırlanan silindrik soba üsulu ilə yerinə yetirilmişdir. Sintez üçün tərkibə daxil olan xüsusi təmiz (təmizlik dərəcəsi 99,9999%) elementlərdən müvafiq miqdarda elektron tərəzidə çəkib götürməklə, daxili diametri 14÷16mm və havası 10^{-4} tor. təzyiqlə qədər sorulmuş kvars ampulalara doldurulmuşdur. Fırlanan soba üsulunun seçilməsi alınmış məhlulun homogenliyini artırmaq məqsədi ilə nəzərdə tutulmuş və sintez prosesi 950°C temperaturda edilməklə 12 saat ərzində aparılmışdır. Belə yüksək temperatur tərkibə daxil olan bütün komponentlərin mümkün qədər az özlülüklə bir-birinə qarışmasını təmin etmək məqsədilə yaradılmışdır. Sintez prosesinin sonunda xəlitənin soyudulması sobanın sönmə rejimini etdikdən sonra havada yerinə yetirilmişdir.

Neytron difraksiyasından alınan məlumatlar termal neytronlu Budapeşt Tədqiqat reaktorunda iki oxlu monoxromatik neytron difraktometrinin (dalğa uzunluğu $\lambda_0=1.068\text{\AA}$ və səpilmə vektoru $Q=0.45-9.8\text{\AA}^{-1}$) köməyi ilə əldə edilmişdir [12]. Tədqiqat zamanı istifadə olunan maddələr təqribən 3÷4q miqdarında toz şəklində salınaraq diametri 8mm, hündürlüyü 50mm divarının qalınlığı 0.07mm olan vanadium tərkibli silindrik qablara doldurulmuşdur. Ölçmə otaq temperaturunda yerinə yetirilmişdir. Quruluş faktorları ($S(Q)$) xüsusi paket proqramların köməkliyi ilə neytron difraksiya ölçmələrindən alınmış təcrübə məlumatları əsasında qiymətləndirilmişdir. Keyfiyyətli spektral informasiyanın (siqnalın) əldə olunması məqsədilə hər bir nümunə üçün neytron difraksiya təcrübəsinə 24-saat sərf olunmuş və təcrübələr otaq temperaturunda yerinə yetirilmişdir. Təcrübədən alınan ilkin nəticələrin korreksiya və normallaşdırılması detektor önündə müxtəlif vəziyyətli cisim bucaqları altında yerləşdirilən boş silindrik vanadium küveylərinin udulma nəticələri əsasında edilmişdir. Xüsusi paket proqramlardan istifadə edərək neytron difraksiyası təcrübələrindən alınan ilkin məlumatlar əsasında tədqiq olunan nümunələr üçün quruluş əmsalları ($S(Q)$) qiymətləndirilmişdir. Neytron difraksiya eksperimentləri əsasında qiymətləndirilən quruluş əmsalları ($S(Q)$) atomların yerləşməsində yaxın və orta nizam düzülüşü haqqında məlumat əldə etməyə imkan verir

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-də $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}:Dy_x$ ($x=0, 2.5, 5at\%$) tərkiblərində quruluş əmsalının səpilmə vektorundan asılılığı (Birinci kəskin difraksiya pikinin müşahidə oblastında) təsvir olunmuşdur.

Göründüyü kimi, birinci kəskin difraksiya piki səpilmə vektorunun $Q=1\div 1.6\text{\AA}^{-1}$ intervalında dəyişir ki, bu kovalent rabitə dominantlıq təşkil edən amorf maddələrdə müxtəlif müəlliflərin tədqiqatlarına əsasən orta nizamın varlığı ilə əlaqələndirilir [13]. Təqdim olunan difraksiya əyrlərindən BKDP-ni və o cümlədən lokal quruluşun orta nizamını xarakterizə edən parametrlər aşağıda ifadə olunan Bregg (1) və Şerrer (2) düsturlarına və Elliott-un məlum boşluq klaster modelinə əsasən

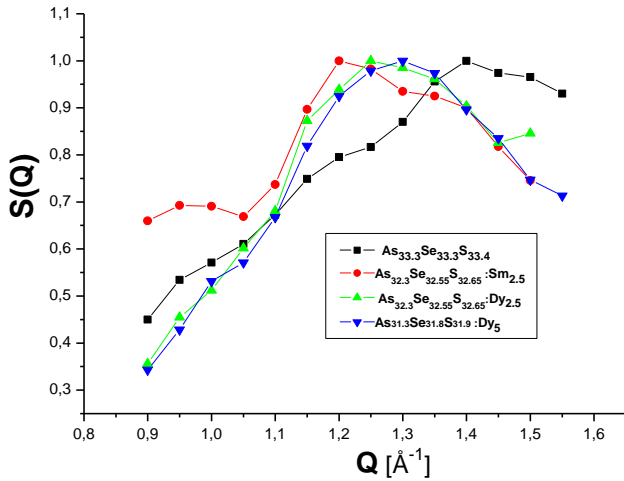
təklif olunan (3) - münasibətinə əsasən nanoboşluqların diametri (D) hesablanaraq Cədvəl 1-də təsvir olunmuşdur

$$d = 2\pi/Q_0, \quad (1)$$

$$L = 2\pi/\Delta Q_0, \quad (2)$$

$$Q_0 = 1,75\pi/D, \quad (3)$$

burada d - quruluşun “kvaziperiodu”, Q_0 - BKDP maksimumuna uyğun səpilmə vektorudur.



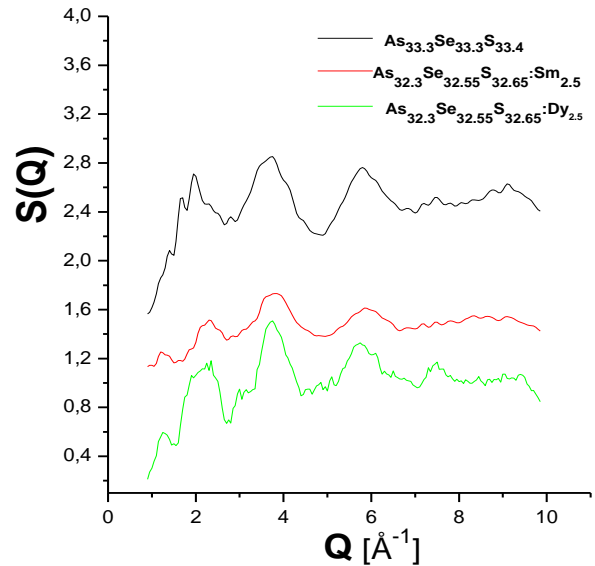
Şəkil 1

$As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}Dy_x$ ($x=0, 2.5, 5at\%$) şüşəvari maddələrində quruluş əmsalının səpilmə vektorundan asılılığı.

Cədvəldən göründüyü kimi, qeyri-stexiometrik $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ tərkibinə samarium və disprozium atomlarının təsiri oxşar mənşərə ilə müşahidə olunur. Hər iki halda BKDP-nin maksimumunun vəziyyəti (Q_0) və yarımının qiyməti (ΔQ) azalır, amplitudun qiyməti isə artır. BKDP-nin parametrlərində qeyd olunan dəyişikliklər orta nizam oblastının genişlənməsini “kvaziperiod”un artma-

sını göstərir. Cədvəldən görünür ki, tərkibində samarium olan nümunələrdə orta nizam ölçüsünün və ya korrelyasiya uzunluğunun $L=14.95$ - qiymətindən 20.9Å -ə qədər, disprozium olduqda isə $L=14.95\text{Å}$ -dən 27.3Å -ə qədər artması ilə nəticələnir.

NTE atomlarının $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ tərkibində amorf matrisanı əmələ gətirən quruluş elementlərinə və orta nizamın yaranmasına səbəb olan kimyəvi rabitə növlərinə təsirinə dair müəyyən məlumatlar almaq üçün neytron difraksiyasından alınan təcrübi nəticələrə Əks Monte Karlo (ƏMK) modelləşməsi tətbiq olunmuş və həm təmiz, həm də samarium və disprozium əlavə edilmiş tərkiblər üçün yekun quruluş əmsalının səpilmə vektorundan asılılığı ($S(Q)$) hesablanmış və alınan nəticələr 2-ci Şəkilə verilmişdir.



Şəkil 2

$As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}Sm_{2.5}$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}Dy_{2.5}$ şüşəvari maddələrində quruluş əmsalının səpilmə vektorundan asılılığı.

Cədvəl 1

$As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}Dy_x$ ($x=0, 2.5, 5at\%$) şüşəvari maddələrində orta nizam oblastını xarakterizə edən parametrlər.

Nümunə	d (Å)	L(Å)	Q_0 (Å)	ΔQ_0 (Å)	D(Å)	Amplitude
$As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$	4.48	14.95	1.4 ± 0.02	0.42 ± 0.03	3.92	0.19 ± 0.04
$As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}Sm_{2.5}$	5.23	20.9	1.2 ± 0.02	0.3 ± 0.01	4.579	0.3 ± 0.01
$As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}Dy_{2.5}$	5.024	26.6	1.25 ± 0.02	0.236 ± 0.07	4.396	0.36 ± 0.01
$As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}Dy_5$	4.83	27.3	1.3 ± 0.02	0.23 ± 0.03	4.226	0.43 ± 0.02

Şəkillərdən görünür ki, NTE atomları əlavə edilmiş nümunələrdə BKDP-nin daha intensiv şəklində yarandığı müşahidə olunur. Tədqiq olunan qeyri-stexiometrik tərkibli şüşəvari $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ maddəsində amorf matrisanı əmələ gətirən və orta nizamın yaranmasına səbəb olan quruluş elementlərinə və kimyəvi rabitələrə NTE atomlarının təsir mexanizmi haqqında tərəfimizdən aparılan tədqiqatlarda [11,15,16] alınan təcrübi faktlara əsaslanaraq müəyyən mülahizələr irəli sürmək olar. Belə ki, $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ -ün matrisası $AsSe_3$, AsS_3 , $AsSe(S)_3$ və s. tipli quruluş elementlərindən və onlar arasında əlaqə yaradan As-As, Se-Se, S-S, As-Se, As-S, Se-S kimyəvi rabitələrdən təşkil olunmuşdur. Digər tərəfdən müəyyən olunmuşdur ki [16], qeyd olunan tərkibdə uzaq nizam əsasən Se-Se rabitələri hesabına formalaşır. Samarium atomlarının əlavə edilməsi As-Sm, Se-Sm, S-Sm, Sm-

Sm kimyəvi rabitələrinin yaranmasına səbəb olur [11,15]. Hesab olunur ki, samarium və disprozium atomları yüksək kimyəvi aktivlikləri sayəsində həmin quruluş elementləri arasında əlaqə yaradaraq nizamlılıq dərəcəsini artırır, həm də kiçik ölçülü xalkogen atomlarından ibarət olan zəncirlər arasında rabitə yaradaraq orta nizam oblastının ölçüsünü artırır.

XÜLASƏ

Xalkogenid şüşəvari $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}:Dy_x$ ($x=0, 2.5, 5at\%$) tərkibləri neytronların difraksiyası metodu ilə tədqiq olunaraq müəyyən olunmuşdur ki, samarium və disprozium atomları yüksək kimyəvi aktivlikləri sayəsində quruluş elementləri arasında əlaqə yaradaraq nizamlılıq dərəcəsini artırır.

1. A.Zakery, S.R.Elliott. *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications IX*, Springer, 9783540710684, (2007) 1-29.
2. J.L.Adam, X.Zhang. *Chalcogenide Glasses, Preparation, Properties and Applications*, Woodhead Publishing, 9780857093561, (2013) 24-32.
3. K.Tanaka, K.Shimakawa. *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials*, Publ. Springer-Verlag New York, 9781441995094, (2011) 121-139.
4. J.P.Neufoile, S.C.Moss, S.R.Ovshinsky. *Photostructural transformations in amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 films*, *J. Non-Cryst. Solids*, **13** (1973) 191-223.
5. M.Fabian, E.Sváb, V.Pamukchieva, et al. *Study of As-Se-Te glasses by neutron, X-ray diffraction and optical spectroscopic methods*, *J. Non-Cryst Solids*, **358** (2012) 860-868.
6. B.Bureau, X.H.Zhang, F.Smektala, et al. *Recent advances in chalcogenide glasses*, *J. Non-Cryst. Solids* **345-346** (2004) 276-283.
7. M.Fábián, E.Sváb, V.Pamukchieva, A.Szekeress, S. Vogel, U.Ruett. *Study of As_2Se_3 and As_2Se_2Te glass structure by neutron- and X-ray diffraction methods*, 253 (2010) 012053.
8. V.K.Malinovskii, V.N.Novikov, A.P.Sokolov. *On nanostructure of disordered substances*, *Usp. Fiz. Nauk*, **163** (1993) 119-124.
9. P.Chen, C.Holbrook, P.Booichand, et al. *Intermediate phase, network demixing, boson and floppy modes, and compositional trends in glass transition temperature of binary As_xSI_{1-x} system*, *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 224208-224215.
10. R.I.Alekberov, G.A.Isayeva, S.I.Mekhtiyeva, et al. *Boson peak and nanostructure of chalcogenide glass-like semiconductors*, *J Adv. Phys.* **6** (2014) 1259-1262.
11. R.I.Alekberov, S.I.Mekhtiyeva, G.A.Isayev, et al. *Raman scattering in As-Se-S and As-Se-Te chalcogenide vitreous semiconductors*, *Semiconductors*, **48** (2014) 823-826.
12. E.Sváb, G.Mészáros, F Deák. *Neutron powder diffractometer at the Budapest research reactor*, *Mater. Sci. Forum*, **228** (1996) 2247-2252.
13. S.R.Elliott, *Medium-range structural order in covalent amorphous solids*, *Nature* (1991) 445-452.
14. A.I.Isayev, S.I.Mekhtiyeva, N.Z.Jalilov, R.I.Ələkbərov, V.Z.Zeynalov. *The optical absorption of $Se_{95}As_5$ system doped by atoms of samarium*, *J. of Optoelectronics and Advanced Materials-RC*, **1** (2007) 368-372.
15. R.I.Alekberov, A.I.Isayev, S.I.Mekhtiyeva, G.A.Isayeva. *Role of samarium atoms in the formation of the structure of As-Se-S chalcogenide vitreous semiconductors*, *Semiconductors*, **48** (2014) 796-799.
16. R.I.Alekberov, S.I.Mekhtiyeva, A.I.Isayev, M.Fabian. *The local structure of As-Se-S chalcogenide glasses studied by neutron diffraction and Raman scattering*, *J. Non - Cryst. Sol.*, **470** №15 (2017) 152-159.

**INVESTIGATION OF THE FIRST SHARP DIFFRACTION PEAK IN THE NON-STOICHIOMETRIC
 $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ GLASS COMPOSITION DOPED BY SAMARIUM AND DYSPROSIUM**

R.I.ALEKBEROV

$As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}:Dy_x$ ($x=0, 2.5, 5$ at%) chalcogenide glasses compositions have been synthesized and the effect of samarium, dysprosium atoms on the parameters the local structure (quasi-period and correlation length) have been investigated by neutron diffraction method in nanometer-sized regions. The obtained results have been explained by the changes created of the samarium and dysprosium atoms in the structural elements and chemical bonds forming the amorphous matrix in non-stoichiometric $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ matter.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВОГО РЕЗКОГО ДИФРАКЦИОННОГО ПИКА В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ
СОСТАВЕ $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$, ЛЕГИРОВАННОМ САМАРИЕМ И ДИСПРОЗИЕМ**

Р.И.АЛЕКБЕРОВ

Синтезированы халькогенидные составы $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Sm_x$, $As_{32.3}Se_{32.55}S_{32.65}:Dy_x$, $As_{31.3}Se_{31.8}S_{31.9}:Dy_x$ ($x=0, 2.5, 5$ at%) и исследовано влияние атомов самария и диспрозия на параметры локальной структуры (квази-период и длина корреляции) методом дифракции нейтронов в наноразмерных областях. Полученные результаты объясняются изменениями в структурных элементах и химических связях, образующих аморфную матрицу нестехиометрического $As_{33.3}Se_{33.3}S_{33.4}$ вещества, созданными атомами самария и диспрозия.