

*Əlyazması hüququnda*

**ELMİRA KƏRİM qızı QASIMOVA**

**TƏZYİQ VƏ TEMPERATURUN GaS-in ELASTİKİ, ELEKTRON  
VƏ STRUKTUR XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ**

2220.01 – Yarımkəçiricilər fizikası

Fizika üzrə fəlsəfə doktoru elmi  
dərəcəsi almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

**A V T O R E F E R A T I**

**BAKİ – 2015**

**Dissertasiya işi Azərbaycan Texniki Universitetinin «Elektronika» kafedrasında yerinə yetirilmişdir**

**Elmi rəhbər:**

fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

**Orucov H.S.**

**Elmi məsləhətçi:**

Əməkdar elm xadimi,

fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

**İsgəndərzadə Z.Ə.**

**Rəsmi opponətlər:**

fizika-riyaziyyat elmləri doktoru

**Abdullayev N.A.**

fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

**Fiqarova S.R.**

**Aparıcı təşkilat:** Azərbaycan MEA Radiasiya Problemləri İnstitutu, «Yarımkeçiricilərin radiasiya fizikası» laboratoriyası

Dissertasiyanın müdafiəsi «24» iyun 2015-ci il saat 11-də Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutunun nəzdində D 01.011 Dissertasiya Şurasında keçiriləcək. Ünvan: AZ-1143, Bakı ş., H.Cavid pr., 131; e-mail: [director@physics.ab.az](mailto:director@physics.ab.az)

Dissertasiya ilə Azərbaycan MEA akademik H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat «22» may 2015-ci ildə göndərilmişdir.

**Dissertasiya Şurasının elmi katibi,**

**fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor**

**Araslı D.H.**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı.** Müasir integral mikro- və nanoelektronikanın tələb olunan materiallarından olan  $A^{III}B^{VI}$  tip yarımkəçirici laylı birləşmələrin xassələrinin öyrənilməsi bu günə kimi öz aktuallığını itirmir. Laylı kristallar tədqiqatçıları öz maraqlı optoelektron, fotovoltaiik xassələri ilə cəlb edirlər, onlardan qeyri-xətti optika cihazlarının, günəş elementlərinin, İQ diapazonlu optik vericilərin istehsalında, spintronika üçün materialların hazırlanmasında istifadə olunur. Laylı kristalların interkalyasiyası zamanı bir sıra effektlər müşahidə olunur ki, bu da onların maqnit yaddaş sistemlərində və maqnitelektron məntiqi qurğularda istifadəsi üçün perspektivlər açır.

Xarici faktorların təsiri altında materialların parametrlərinin tədqiqi yarımkəçiricilər fizikasında xüsusi yer tutur. Yüksək təzyiq və temperaturalarda materiallar haqqında informasiya gələcək texnoloji işlər üçün biliklər bazasını genişləndirir. Xarici faktorların təsirlə baş verən deformasiya ilk növbədə özünü elastiki xassələrdə göstərir. Kristalların elastiki xassələrinin xarakteristikaları elastiki sabitlər və müxtəlif elastiki modullardır. Onlar atomlararası əlaqə qüvvələrinin təbiətini birmənalı olaraq əks etdirir və istilik tutumu, termik genişlənmə, Debay temperaturu, Qrünayzen parametrləri, ərimə temperaturu və s. kimi bir sıra termodinamiki parametrlərlə birbaşa bağlıdırlar. Elastiki sabitlər haqqında məlumat materialların mexaniki xassələri ilə bağlı olan bir sıra praktiki tətbiqlər üçün vacibdir. Bərk cisimlərin termodinamik və termoelastiki xüsusiyyətlərini anlamaq üçün elastiki sabitlərin temperatur asılılığını bilmək lazımdır. Kristallarda elastiki sabitlərin təzyiq və temperaturdan asılılığı kristalda baş verən deformasiya effektlərinin xüsusiyyətlərini müəyyən edir. Elastiki sabitlərin yüksək temperatur və təzyiqlərdə eksperimental olaraq təyin edilməsi bərk cisim fizikasında bu günə qədər mürəkkəb, həm də aktual məsələ olaraq qalır və bu vacib sahədə birbaşa ölçmələr az sayda materiallar üçün yerinə yetirilmişdir.

Eksperimental nəticələrin izahında, faydalı proqnozların verilməsində nəzəriyyə mühüm rol oynayır. Son dövrlərdə çoxatomlu sistemlərin fiziki-kimyəvi xassələrinin kvant-mexaniki hesablanması üçün *ab initio* –

təməl prinsiplərdən hesablamalar geniş tətbiq olunur və nəzəri olaraq materialların xassələrini xarici faktorların təsiri altında geniş diapazonda tədqiq etmək imkanı yaranır.

Laylı birləşmələrin elektron və struktur xassələrinə xarici təzyiqin təsirinin nəzəri tədqiqi xüsusi yer tutur. Bu materiallarda enerji spektrinin kristallik quruluşu ilə bağlılığı onların elektron xassələrinin öyrənilməsinə marağı artırır. Tədqiq olunan kristallarda Van-der-Vaals struktur yarığının mövcudluğu ona gətirib çıxarır ki, xarici təzyiq altında laydaxili və laylararası qarşılıqlı təsir qüvvələri özlərini fərqli qaydada aparırlar. Laylı kristalların xassələrinə xarici təzyiqin təsirinin öyrənilməsinə marağın səbəblərindən biri də bu kristallarda ikiölçülü və üçölçülü elektron hallarının mövcudluğu, elektron quruluşunda laylararası təsir nəticəsində zonaların parçalanmasıdır. Təzyiq nəticəsində laylar arasındakı məsafəni variasiya etməklə laylararası qarşılıqlı təsiri dəyişib, bu təsirin kristalın elektron spektrinin xarakterini nə dərəcədə müəyyən etdiyini təyin edə bilərik.

Dissertasiya işində tədqiqat obyektini kimi GaS monokristalı seçilmişdir. Qallium monosulfidin elektrik, fotoelektrik, optik, istilik və elektron xassələri geniş öyrənilmişdir. Bu kristalın elastiki sabitləri dəfələrlə təyin edildiyinə baxmayaraq, elmi ədəbiyyatda xarici faktorların onlara təsiri haqqında məlumat kifayət qədər deyil. Bizə məlum olan ədəbiyyatda GaS-in elastiki sabitlərinin temperatur asılılıqları yoxdur, təzyiqdən asılılıqları isə yalnız iki elastiki sabit üçün verilib. Bu kristal həm də yuxarı təzyiqlərdə baş verən faza keçidləri ilə də maraqlıdır. Nəzərə alsaq ki, kristalda əsas dəyişikliklər faza keçidləri zamanı baş verir, faza keçidlərinin GaS-in elastiki və elektron parametrlərinə təsirinin öyrənilməsi praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

**İşin məqsədi** laylı GaS monokristalının akustik xassələrinə temperaturun təsir mexanizminin və *ab initio* hesablamalar əsasında təzyiq altında monokristalın struktur, elektron və elastiki xassələrinin xüsusiyyətlərinin müəyyən edilməsidir.

Bu məqsədə çatmaq üçün qarşıya aşağıdakı məsələlər qoyulmuşdur:

- qallium sulfid monokristallarının sintezi və göyərdilməsi;
- GaS monokristalında akustik dalğaların yayılma sürətlərinin temperatur

asilılıqlarının ölçülməsi;

- GaS monokristalının elastiki sabitlərinin temperatur asılılığının hesablanması;
- kristalda baş verən faza keçidinin təməl prinsiplərdən tədqiqi;
- faza keçidini nəzərə almaqla təməl prinsiplərdən təzyiqin GaS-in elektron xassələrinə təsirinin araşdırılması;
- faza keçidini nəzərə almaqla təməl prinsiplərdən GaS monokristalının elastiki sabitlərinin barik asılılıqlarının hesablanması.

### **İşin elmi yeniliyi.**

1. 80-410 K intervalda akustik dalğaların yayılma sürəti ölçmələrindən GaS monokristalının elastiki sabitlərinin temperatur asılılıqları müəyyən edilmişdir.
2. GaS strukturunda faza keçidinin baş verdiyi təzyiqin qiyməti təməl prinsiplərdən müəyyən edilmişdir.
3. Təməl prinsiplərdən 0-20 GPa təzyiq intervalında hər iki faza üçün monokristalın qəfəs və struktur atom parametrlərinin barik asılılıqları müəyyən edilmişdir.
4. Tədqiq olunan intervalda faza keçidi nəzərə alınmaqla GaS-in zona quruluşunda ekstremumların energetik vəziyyətlərinin yerdəyişmə xarakteri və fundamental udulma kənarı yaxınlığında düz və çəp keçid enerjilərinin təzyiqdən asılılıq qanunauyğunluqları təməl prinsiplərdən müəyyən edilmişdir.
5. Təməl prinsiplərdən tədqiq olunan intervalda faza keçidini nəzərə almaqla GaS monokristalının elastiki sabitləri və onlardan istifadə etməklə müxtəlif kristalloqrafik istiqamətlərdə elastiki dalğaların yayılma sürətlərinin barik asılılıqlarının qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir.

**İşin praktiki əhəmiyyəti.** GaS monokristalının yarımkeçirici cihazqayırmada və bir sıra texniki məsələlərin həllində istifadəsi üçün zəruri olan fundamental sabitləri hesablanmışdır. İşdə alınmış nəticələr GaS-in elastiki, elektron və struktur xassələrinin modelləşdirilməsi və izahı üçün istifadə oluna bilər, monokristalın fonon spektrini hesablamağa, eləcə də xarici faktorların təsiri altında onun ən vacib termodinamik xarakteristikalarını müəyyən etməyə imkan verir. Təməl prinsiplərdən hesablamaların

nəticələri aldığımız və ədəbiyyatdan məlum olan eksperimental qiymətlərlə yaxşı uzlaşır və verilmiş xassəli yeni materialların axtarışı üçün istiqamətləri proqnozlaşdırmağa imkan verir və bu sahədə yeni tədqiqatlara yol açır.

Dissertasiya işinin nəticələri həm də elektronika, telekommunikasiya, radiotexnika sahələrində yüksəkixtisaslı mütəxəssislərin hazırlanmasında yararlı ola bilər.

### **Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:**

1. GaS monokristalının elastiki sabitlərinin temperatur asılılıqları əsasında anizotropluğu və anharmonik effektlərin xüsusiyyətlərinin aydınlaşdırılması.
2. Heksaqonal qəfəs parametrlərinin və struktur atom parametrlərinin təzyiq altında faza keçidini nəzərə almaqla dəyişmə qanunauyğunluqları.
3. Təzyiqdən asılı olaraq zona diaqramında ekstremumların energetik vəziyyətlərinin yerdəyişmə xarakteri, faza keçidi nəzərə alınmaqla GaS-in zona parametrlərinin barik asılılıqları.
4. Mexaniki gərginlik altında olan monokristal halına ümumiləşdirilmiş Huk qanunundan elastiki sabitlərin *ab initio* hesablanma texnikası.
5. Təzyiq altında tədqiq olunan fazalarda GaS kristalının elastiki xassələrinin xüsusiyyətləri.

**İşin səmərəsi.** Dissertasiya işinin nəticələri Respublika və beynəlxalq miqyaslı adları aşağıda qeyd olunan konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: 3-я междунауч.-техн. конференция "Микроэлектронные преобразователи и приборы на их основе" (Баку-Сумгаит, 2001); Union Radio Science International – Birinci Ulusal Kongresi (İstanbul, Türkiyə, 2002); Azərbaycan Texniki Universitetinin aspirant və gənc tədqiqatçıların elmi-texniki konfransı (Bakı, Azərbaycan, 2002); International scientific conference UNITECH'03 (Gabrovo, Bulgaria, 2003); "Fizikanın aktual problemləri" VI Respublika elmi konfransı (Bakı, Azərbaycan, 2010); «Yüksək texnologiyalar və ali təhsil» beynəlxalq elmi-texniki konfransı (Bakı, Azərbaycan, 2011); «Large scale research projects-2012: Materials science and informatics for high technologies» international conference (Baku, Azerbaijan, 2012); Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XVII Respublika konfransı (Bakı, Azərbaycan, 2012);

«Problems of Metallurgy and Materials Science» (Bakı, Azərbaycan, 2012); 7-я междунауч.-техн. конференция "Микроэлектронные преобразователи и приборы на их основе" (Баку-Сумгаит, 2013).

**Nəşrlər.** İşin nəticələrinə görə 16 elmi iş nəşr olunmuşdur. Onlardan 5-i AAK-ın tövsiyə etdiyi jurnallarda çap olunmuş, digərləri isə - respublika və beynəlxalq səviyyəli konfransların material və tezisləridir.

**İşin nəticələrinin doğruluğu və etibarlılığı.** Tədqiqatlar zamanı tanınmış eksperimental və nəzəri metodlardan istifadə olunmuş, alınmış nəticələrinin doğruluğu isə ədəbiyyatdakı qiymətlərlə müqayisə yolu ilə yoxlanılmışdır.

**Dissertasiyanın strukturu və həcmi.** Dissertasiya işi giriş, 4 fəsil və əsas nəticələrdən ibarət olub 146 səhifəlik kompüter mətnində şərh olunmuşdur. İstinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı 150 sayda addan ibarətdir. İşə 47 şəkil və 14 cədvəl daxildir.

## İŞİN QISA MƏZMUNU

**Girişdə** mövzunun aktuallığı, tədqiqatın məqsədi və həll olunan məsələlər, işin elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar, eləcə də dissertasiya işinin qısa məzmunu göstərilmişdir.

**Birinci fəsildə** GaS kristalının elektrofiziki, elektron və optik xassələrinə dair elmi ədəbiyyatın icmal, bərk cisimlərdə elastiki dalğaların yayılma nəzəriyyəsinin əsasları və kristallarda elastiki dalğaların yayılma sürətlərinin ölçülməsi üsulları təqdim edilmişdir.

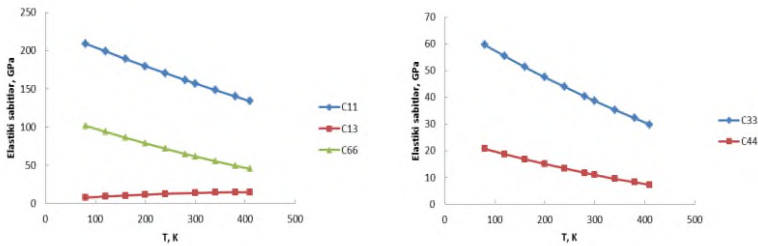
Elastiki sabitlər məlum düsturlardan birbaşa həcmi akustik dalğaların yayılma sürətlərindən təyin edilir. Göstərilmişdir ki, heksaqonal kristallar 5 asılı olmayan elastiki sabitlə xarakterizə olunurlar:  $C_{11}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{66}=(C_{11}-C_{12})/2$ .  $C_{13}$  istisna olmaqla, bütün sabitlər laylar istiqamətində və laylara perpendikulyar yayılan təmiz modlardan müəyyən edilir. Bu fəsildə həmçinin tədqiqat zamanı istifadə olunan metodun seçilməsi əsaslandırılmışdır. Göstərilmişdir ki, faza-impuls metodlarına xas olan yüksək dəqiqlik və bu metodların kiçikölçülü nümunələrə tətbiq oluna bilməsi onların eksperimental ölçmələrdə istifadəsini daha əlverişli edir.

**İkinci fəsil** GaS-in akustik tədqiqatlarına həsr olunmuşdur. Birinci alt-fəsildə sintez rejimi və monokristalların alınması üçün Bricmen-Stokbarqer üsulu şərh olunmuşdur. Sonra kiçikölçülü nümunələrdə elastiki dalğaların yayılma sürətlərinin temperatur asılılıqlarının ölçülməsi metodikası və eksperimental qurğu haqqında məlumat verilmişdir. Təqdim olunmuş ölçmə kamerası termostabilliyi yaxşı təmin edir, tələb olunan temperaturu tez və dəqiq almağa, eləcə də nümunələri asanlıqla dəyişməyə imkan verir.

GaS monokristalında elastiki dalğaların yayılma sürətləri 80-410 K temperatur intervalında faza-impuls metodu ilə üzləri seçilmiş istiqamətə perpendikulyar kəsilmiş nümunələrdə ölçülmüşdür. Ölçmələrin nəticələri GaS monokristallarında güclü anizotropiyanın mövcudluğunu bir daha təsdiqləyir: heksaqonal ox istiqamətində həm eninə, həm də uzununa dalğaların sürətləri perpendikulyar istiqamətlə müqayisədə daha kiçikdirlər. 300 K temperaturunda heksaqonal ox istiqamətində uzununa ultrasəs dalğalarının sürəti  $v_{||L}=3210$  m/san, eninə ultrasəs dalğalarının sürəti isə  $v_{||T1}=v_{||T2}=1710$  m/san təşkil edir ( $T1$  və  $T2$  – uyğun olaraq  $C$  oxuna paralel və perpendikulyar polarizasiyalı eninə dalğalardır).  $C$  oxuna perpendikulyar istiqamətdə sürətlərin qiymətləri belədir:  $v_{\perp L}=6470$  m/san,  $v_{\perp T1}=1710$  m/san və  $v_{\perp T2}=4050$  m/san. Alınmış nəticələr ədəbiyyatdakı qiymətlərlə yaxşı uzlaşır.  $C_{13}$  sabitini təyin etmək üçün  $C$  oxu ilə  $\phi=25^\circ$  bucaq təşkil edən istiqamətdə kvaziuzununa dalğanın sürəti ölçülmüşdür: 3450 m/san. Müəyyən edilmişdir ki, elastiki dalğaların sürətləri temperatur artdıqca azalırlar. Kristalın heksaqonal  $C$  oxu istiqamətində yayılan uzununa dalğanın sürəti üçün temperatur əmsalı  $\Delta v_{||L}/\Delta T=-3.5$  m/(san·K) oxa perpendikulyar istiqamətdəki –  $\Delta v_{\perp L}/\Delta T=-4.5$  m/(san·K) ilə müqayisədə bir qədər kiçikdir.

Sürətlərin qiymətindən GaS kristalının elastiki sabitləri və onların temperatur asılılıqları müəyyən edilmişdir (şəkl. 1). Elastiki sabitlərin otaq temperaturunda alınmış qiymətləri:  $C_{11}=157$  GPa,  $C_{13}=13.5$  GPa,  $C_{33}=38.7$  GPa,  $C_{44}=11$  GPa,  $C_{66}=61.5$  GPa ədəbiyyatdakı qiymətlərlə uzlaşırlar. Temperatur artdıqca  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  və  $C_{66}$  sabitləri uyğun olaraq -0.23, -0.09, -0.04, -0.17 GPa/K əmsalları ilə kiçilir. Bu onunla izah oluna bilər ki, temperatur artdıqca atomların öz tarazlıq vəziyyətləri ətrafında rəqslərinin

intensivliyi və deməli atomlar arasındakı məsafələr artır, yəni onlar arasındakı qarşılıqlı təsir zəifləyir. “Laylararası” sabitlərin nisbi dəyişməsinin “laydaxili” sabitlərin nisbi dəyişməsi ilə müqayisədə böyük olması, laylararası qüvvələrin anharmonizminin daha böyük olmasını göstərir. Elastiki sabitlərdən yalnız  $C_{13}$  sabiti 0.02 GPa/K əmsalı ilə zəifcə artır. Fikrimizcə bu bir tərəfdən həmin sabitin eksperimental təyin edilməsindəki çətinliklərlə, digər tərəfdən temperaturun artması ilə laylararası qüvvələrdə anharmonizmin böyüməsi ilə əlaqədar ola bilər.



Şək. 1. GaS-in elastiki sabitlərinin temperatur asılılıqları

Elastiki sabitlərin qiymətlərindən anizotropluq faktorlarının, Qrūnayzen parametrlərinin və həcmi sıxılma əmsallarının temperatur asılılıqları qurulmuşdur. Otaq temperaturunda uzununa anizotropluq faktoru  $F_L \approx 4$ , eninə anizotropluq faktoru -  $F_T \approx 6$ -dır. Müəyyən edilmişdir ki, temperaturun artması ilə anizotropluq artır. Qrūnayzen parametrləri və həcmi sıxılma əmsalları da böyük anizotropluğa malikdirlər ( $\gamma_{\parallel}/\gamma_{\perp} \approx 3$ ;  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} \approx 6$ ) və temperatur artdıqca anizotropluq böyüyür.

**Üçüncü fəsilə** Lokal Sıxlıq Yaxınlaşmasında (LDA) Sıxlıq Funksionalı Nəzəriyyəsinin (DFT) əsasları və psevdopotensial metodu şərh olunmuşdur. Təməl prinsiplərdən GaS-in zona quruluşu hesablamaları yerinə yetirilmiş, kristalda faza keçidinin baş verdiyi təzyiqin qiyməti müəyyənləşdirilmiş, təzyiq altında monokristalın struktur parametrləri hesablanmışdır. Hesablamalar ABINIT proqramlar paketi vasitəsilə aparılmışdır. Elektron-ion qarşılıqlı təsirini təsvir etmək üçün norma qoruyan Hartwigsen-Goedecker-Hutter ion psevdopotensialları seçilmişdir. Dalğa

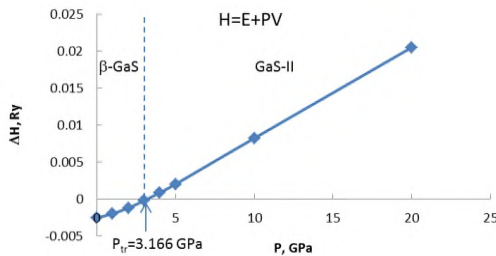
funksiyalarının ayrılışında istifadə olunan müstəvi dalğaların maksimal kinetik enerjisi 80 Ry təşkil edirdi. Müvafiq olaraq qallium və kükürd atomları üçün  $[Ar]3d^{10}+4s^24p^1$  ı  $[Ne]+3s^23p^4$  elektron konfigurasiyaları istifadə olunmuşdur, burada  $4s^24p^1$  və  $3s^23p^4$  valent elektronları qəbul edilmişdir. Brillüen zonası üzrə integrallama  $8\times8\times1$  Monkhorst-Pack k-nöqtələr qridi ilə yerinə yetirilmişdir.

Təməl prinsiplərdən  $P=0$  GPa təzyiqdə GaS-in zona quruluşu və elektron hal sıxlıqları hesablanmışdır. Aparılmış DFT-LDA hesablamaların nəticələrinə görə minimal enerjili düz keçid Brillüen zonasının mərkəzində baş verir və  $E_g^d(\Gamma-\Gamma)=2.07$  eV təşkil edir.  $\Gamma$  və M nöqtələri arasında çəp keçidin aktivləşmə enerjisi  $E_g^i(\Gamma-M)=1.36$  eV,  $\Gamma$  və K nöqtələri arasında –  $E_g^i(\Gamma-K)=1.45$  eV-dur. Gözləniləndi ki, alınmış qiymətlər məlum eksperimental nəticələrdən ( $E_g^i=2.36$  əB,  $E_g^d=3.08$  əB – Aulich E. et al.,  $E_g^i=2.53$  əB - Mejatty M. et al.) təqribən 1.1 eV kiçikdir, yəni aldığımız zona diaqramında keçiricilik zonaları valent zonalarına tərəf  $\sim 1.1$  eV sürüşmüş vəziyyətdədirlər. Bunu nəzərə alaraq, DFT-LDA hesablamalarda aldığımız keçid enerji qiymətlərinin yanında mötərizədə gözlənilən real nəticələrə yaxın qiymətlər göstəriləcəkdir.

GaS kristalında faza keçidinin təzyiqinin qiymətini təyin etmək üçün iki modifikasiya  $\beta$ -GaS və GaS-II tədqiq edilmişdir. GaS-in elementar özəyi düzbucaqlı paralelipiped formasında seçilmişdir. Birinci fazada ( $\beta$ -GaS) qallium atomları 4 (f) ( $2/3$ ,  $1/3$ ,  $\gamma$ ), ikincidə (GaS-II) isə - 4 (e) (0, 0,  $\gamma$ ) kristalloqrafik mövqelərdə yerləşirlər. Hər iki strukturda kükürd atomları eyni 4 (f) ( $2/3$ ,  $1/3$ ,  $\gamma$ ) mövqeləri tuturlar. Birinci fazada bir layın kationları digər layın anionları ilə bir düz xətt üzərində yerləşirlər. Faza keçidindən sonra qonşu layların kationları bir ox üzərində yerləşirlər, anionlar isə bir qədər sürüşmüş vəziyyətdədirlər. Birinci fazada qallium atomunu 4 kükürd atomu, ikinci fazada isə 6 kükürd atomu əhatə edir.

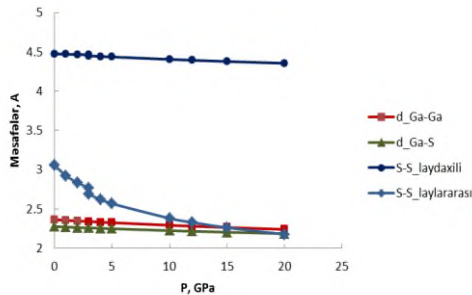
$\beta$ -GaS və GaS-II strukturlarının entalpiyalar fərqlərinin təzyiq oxu ilə

kəsişməsindən GaS kristalında dönən struktur faza keçidinin  $\sim 3$  GPa təzyiqdə baş verdiyi müəyyən edilmişdir (şək. 2). Faza keçidi nəzərə alınmaqla monokristalın qəfəs və atom parametrlərinin barik asılılıqları hesablanmış və müəyyən edilmiş ki, təzyiq artıqca onlar azalırlar.  $a$  parametri az dəyişir və təzyiq altında kristalın həcmnin kiçilməsi əsasən  $c$  parametrinin kəskin azalması nəticəsində baş verir.



Şək. 2.  $\beta$ -GaS ı GaS-II strukturlarının entalpiyalar fərqlinin təzyiqdən asılılığı

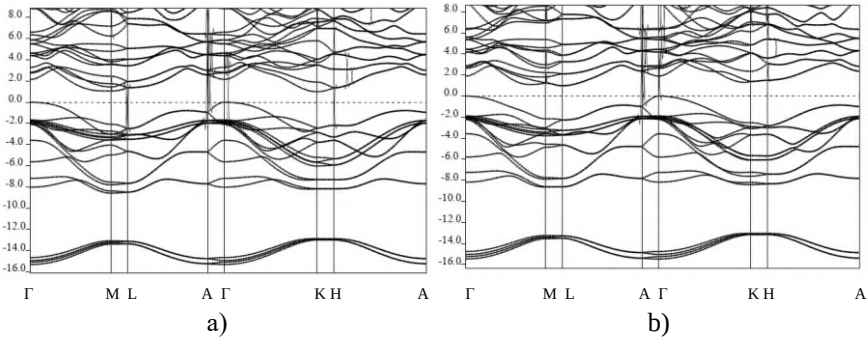
Şək. 3-də faza keçidi nəzərə alınmaqla GaS-də atomlararası məsafələrin təzyiqdən asılılıqları göstərilmişdir. Laydaxili və laylararası məsafələrdə fərqlilik laylı kristallarda rabitə qüvvələrinin anizotropluğu əks etdirir. 20 GPa-a qədər qallium və onun yaxın qonşuları arasındakı məsafələr cüzi dəyişirlər və hər iki fazada Ga-S məsafəsi Ga-Ga məsafəsindən kiçikdir. Laylar arasındakı məsafə nəzərə çarpacaq dərəcədə azalır: 3.06 Å-dən 2.18 Å-dək. Nəticədə atomlar arasındakı kimyəvi rabitə güclənir. Alınmış nəticələr nəzəri və eksperimental qiymətlərə uyğundurlar.



Şək. 3. Faza keçidi nəzərə alınmaqla GaS-də atomlararası məsafələrin təzyiqdən asılılığı

Faza keçidi nəzərə alınmaqla Birch, Murnaghan və Keane hal tənliliklərini ödəyən parametrlər təyin edilmişdir. Göstərilmişdir ki, özəyin həcmnin eyni qiymətlərində fazaların tam enerjiləri bir-birinə yaxın olub, böyük həcməldə onların bərabərləşməsi baş verir.

**Dördüncü fəsildə** təzyiqin GaS-in elektron xassələrinə təsiri tədqiq edilmişdir. Hər iki faza üçün kristalın zona diaqramları, fundamental aralıq yaxınlığında minimal düz və çəp keçid enerjilərinin təzyiqdən asılılığı qurulmuşdur.



Şək. 4. 3 GPa təzyiqdə GaS-in zona quruluşu: a) birinci fazada, b) ikinci fazada

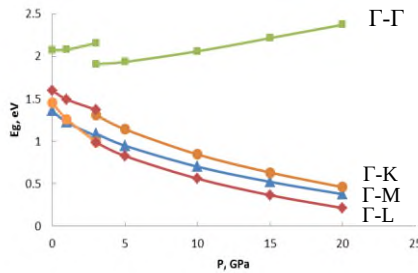
Müəyyən edilmişdir ki, hər iki fazada valent zonasının maksimumu Brillüen zonasının mərkəzində -  $\Gamma$  nöqtəsində yerləşir və bütün tədqiq olunan təzyiq intervalında dəyişməz qalır. 1.5 GPa təzyiqdə keçiricilik zonasının əsas minimumu M nöqtəsindən K nöqtəsinə keçir (şək. 4, a). Faza keçidindən sonra minimum L nöqtəsində yerləşir (şək. 4, b).

3 GPa-da minimal düz keçidin aktivləşmə enerjisi  $E_g^d(\Gamma-\Gamma)=1.91$  (3.01) eV,  $\Gamma$  və L nöqtələri arasındakı çəp keçidin enerjisi isə  $-E_g^i(\Gamma-L)=0.99$  (2.09) eV təşkil edir.

Təzyiq altında valent zonaların yerləşməsi və dispersiya xüsusiyyətləri 0 GPa-da olduğu kimi qalır. Hər iki fazada təzyiqin artması ilə valent zonaların yuxarı qrupunun eni böyüyür. Laylara perpendikulyar istiqamətdə, A və  $\Gamma$  nöqtələrini birləşdirən  $\Delta$  simmetriya xətti boyunca zonaların parçalanması təzyiq artdıqca böyüyür. Qallium atomlarının s-hallarından əmələ gələn zonalar parçalanmaya daha çox məruz qalır. Təzyiq artdıqca

birinci fazada valent zonaların aşağı izolə olunmuş qrupunun vəziyyəti dəyişməsə də, ikinci fazada onların aşağı enerjilərə doğru sürüşməsi müşahidə olunur.

Tədqiq olunan təzyiq intervalında düz keçid enerjisi təzyiq artdıqca artır, çəp keçid enerjiləri isə - azalır (şək. 5). Qadağan olunmuş zonanın eni 1.15 eV azalır. Hər iki fazada düz və çəp keçid enerjilərinin barik əmsalları hesablanmışdır.



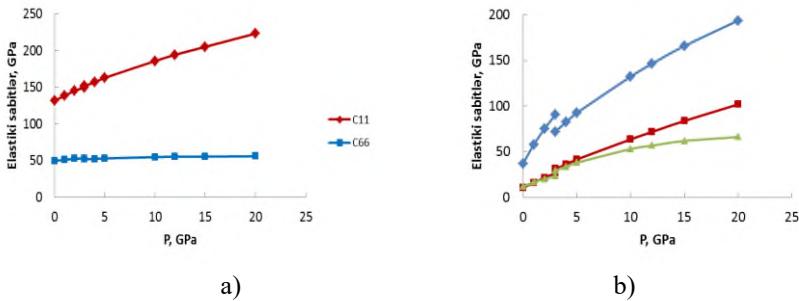
Şək. 5. GaS-də düz və çəp keçid enerjilərinin təzyiqdən asılılığı

İkinci altfəsildə DFT metodu ilə müstəvi dalğalar bazisində 0-20 GPa təzyiq intervalında faza keçidi nəzərə alınmaqla GaS-in elastiki sabitləri hesablanmışdır (şək. 6). Hesablamalar ABINIT proqramının paralel versiyası istifadə olunmaqla Azərbaycan Milli Grid-segmentində yerinə yetirilmişdir.  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  və  $C_{13}$  sabitlərini hesablamaq üçün  $a$  ( $b$ ) oxu boyunca gərilmə,  $C_{33}$  üçün –  $c$  oxu boyunca gərilmə,  $C_{44}$  sabitini hesablamaq üçün isə  $a$  ( $b$ ) və  $c$  oxları arasında bucağın dəyişməsi ilə təyin olunan sürüşmə deformasiyaları tətbiq olunmuşdur.

Mexaniki gərginlik altında olan monokristal üçün ümumiləşdirilən Huk qanunu ödənsin deyə deformasiyanın qiyməti kiçik ( $\epsilon=0.001$ ) seçilmişdir. Hesablamalardan 0 GPa təzyiqdə elastiki sabitlər  $C_{11}=131.6$  GPa,  $C_{33}=36.9$  GPa,  $C_{44}=11.8$  GPa,  $C_{13}=10.6$  GPa,  $C_{66}=49.7$  GPa. Bu qiymətlər eksperimentdən aldığımız və ədəbiyyatdan məlum olan qiymətlərlə uyğunluq təşkil edir. Şəkildən görüldüyü kimi, təzyiqin artması ilə elastiki sabitlər monoton olaraq böyüyür və laylararası sabitlərin təzyiqdən asılılığı laydaxili sabitlərə nisbətən daha güclüdür. Bu laylararası

rabitə qüvvələrinin anharmonizminin, laydaxili rabitə qüvvələrinin anharmonizmindən böyük olmasını göstərir.

Faza keçidi zamanı  $C_{11}$ ,  $C_{13}$  və  $C_{44}$  sabitlərinin qiyməti cüzi artır,  $C_{33}$  və  $C_{66}$ -nın qiymətləri, birinci daha kəskin olmaqla, azalır. Yuxarı təzyiqlərdə “laylararası” sabitlərin qiyməti “laydaxili” sabitlərin qiymətinə yaxınlaşır, bu da ədəbiyyat məlumatları ilə uzlaşır. Beləliklə, aşağı təzyiqlərdə təzyiq əsasən laylararası fəzaya düşür, yuxarı təzyiqlərdə layların sıxılması baş verməklə atomlararası kimyəvi rabitə güclənir. Bu hal elastiki sabitlərin qiymətlərinin müqayisəsindən də görünür.



Şəkil 6. «Laydaxili» (a) və «laylararası» (b) elastiki sabitlərin təzyiqdən asılılığı

Elastiki sabitlərin qiymətlərindən Wolfram Mathematica proqramı vasitəsilə Kristoffel tənlikləri həll edilmiş və 0-20 GPa təzyiq intervalında faza keçidi nəzərə alınmaqla müxtəlif kristalloqrafik istiqamətlərdə GaS-də elastiki dalğaların yayılma sürətləri hesablanmışdır. 0 GPa-da: [001] istiqamətində  $v_{\parallel L}=2948$  m/san,  $v_{\parallel T1}=v_{\parallel T2}=1667$  m/san; [100] istiqamətində  $v_{\perp L}=5566$  m/san,  $v_{\perp T1}=1667$  m/san və  $v_{\perp T2}=3420$  m/san. [101] istiqamətində kvaziuzununa dalğanın sürəti  $v_{QL}=4180$  m/san. Müəyyən edilmişdir ki, [100] istiqamətində yayılan heksaqonal oxa perpendikulyar polyarlaşmış eninə dalğanın sürəti təzyiqlə cüzi azalsa da, bütün digər hallarda sürətlər təzyiq artdıqca monoton böyüyürlər.

Dördüncü fəslin sonuncu altfəslində GaS polikristalı üçün ortalaşdırılmış elastiki modulların qiymətləri hesablanmışdır. Voigt, Reuss və Hill ortalaşdırma üsullarından istifadə etməklə 0-20 GPa təzyiq intervalında faza keçidi nəzərə alınmaqla həcmi sıxılma modulu, sürüşmə

modulu, Yunq modulu və Puasson əmsalı hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, təzyiq artdıqca bu kəmiyyətlər böyüyür və təqribən 10 GPa-dan yuxarı təzyiqlərdə ortalaşdırma üsulundan asılı olmayaraq eyniadlı modulların qiymətləri bir-birinə yaxınlaşırlar.

## ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Müəyyən edilmişdir ki, 80-410 K intervalında GaS-in  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  və  $C_{66}$  elastiki sabitləri temperaturun artması ilə atomlararası kimyəvi rabitənin zəifləməsi nəticəsində xətti qanunauyğunluqla azalırlar. “Laylararası” sabitlərin nisbi dəyişməsinin “laydaxili” sabitlərin nisbi dəyişməsindən böyük olması laylararası qüvvələrin anharmonizminin laydaxili qüvvələrin anharmonizmindən üstün olması ilə şərtlənir.  $C_{13}$  sabitinin zəif artması, fikrimizcə, temperaturun yüksəlməsi ilə laylararası qüvvələrin anharmonizminin böyüməsi ilə əlaqədardır.
2. Müəyyən edilmişdir ki, həcmi sıxılma əmsalının və Qrünayzen parametrlərinin anizotropluğu temperaturun azalması ilə azalır.
3. Təməl prinsiplərdən hesablamalarla müəyyən edilmişdir ki, kristalda struktur faza keçidi ~3 GPa təzyiqdə baş verir və laylararası məsafənin nəzərəcarpacaq dərəcədə azalması ilə müşahidə olunur.
4. Faza keçidi nəzərə alınmaqla 0-20 GPa təzyiq intervalında struktur qəfəs ( $a$ ,  $c$ ) və atom parametrləri ( $\gamma$ ) hesablanmış və müəyyən edilmişdir ki,  $a$  parametri cüzi dəyişir və həcmi kiçilməsi  $c$  parametrinin kəskin azalması nəticəsində baş verir.
5. Müəyyən edilmişdir ki, hər iki fazada valent zonasının maksimumu Brillüen zonasının mərkəzində yerləşib bütün tədqiq olunan intervalda dəyişməz qalır və minimal enerjili düz keçid Brillüen zonasının mərkəzində baş verir.
6. Müəyyən edilmişdir ki, 1.5 GPa təzyiqdə keçiricilik zonasının əsas minimumu M nöqtəsindən K nöqtəsinə keçir. Faza keçidindən sonra minimum L nöqtəsinə yerini dəyişir. Tədqiq olunan təzyiq intervalında düz keçid enerjisi təzyiq artdıqca artır, çəp keçid enerjiləri isə - azalırlar və nəticə etibarilə qadağan zolağın eni 1.15 eV kiçilir.
7. Təməl prinsiplərdən 0-20 GPa təzyiq intervalında faza keçidi nəzərə

alınmaqla müəyyən edilmişdir ki, təzyiqin artması ilə elastiki sabitlər monoton olaraq böyüyür və laylararası sabitlərin təzyiqdən asılılığı laydaxili sabitlərə nisbətən daha güclüdür, bu laylararası əlaqə qüvvələrinin anharmonizminin laydaxili əlaqə qüvvələrinin anharmonizmindən üstün olmasını bir daha göstərir.

8. Müəyyən edilmişdir ki, təzyiq yüksəldikcə [100] kristalloqrafik istiqamətdə yayılan heksaqonal oxa perpendikulyar polyarlaşmış eninə dalğanın sürətinin cüzi azalması istisna olunmaqla, digər [001], [101] və [111] istiqamətlərdə sürətlər monoton böyüyürlər.
9. 0-20 GPa təzyiq intervalında faza keçidi nəzərə alınmaqla, polikristallik GaS üçün Voigt, Reuss və Hill üsulları ilə ortalaşdırılmış həcmi sıxılma, sürüşmə, Yunq modulları və Puasson əmsalının barik asılılıqlarından müəyyən edilmişdir ki, təzyiq artdıqca bu kəmiyyətlər böyüyür və 10 GPa-dan yuxarı təzyiqlərdə eyniadlı modulların qiymətləri bir-birinə yaxınlaşırlar.

## **Dissertasiyanın mövzusu üzrə çap olunmuş elmi işlərin siyahısı:**

1. Iskenderzade Z.A., Faradjev V.Dj., Kurbanov E.M., Kasumova E.K. Gruneisen parameters and isothermal compressibility of GaS single crystals // Fizika, 2004, cild X, №4, s.
2. Фараджев В.Д., Искендерзаде З.А., Курбанов Э.М., Касумова Э.К. Особенности анизотропии, коэффициенты сжимаемости и параметры Грюнайзена монокристаллов GaS // Неорганические материалы, 2005, т. 41, с. 1042-1044.
3. Orudzhev G.S., Kasumova E.K. Influence of hydrostatic pressure on elastic wave propagation in layered compound GaS // Azerbaijan Journal of Physics, 2012, v. XVIII, N4, pp.43-45.
4. Оруджев Г.С., Касумова Э.К. Ab-initio исследование влияния давления на упругие свойства слоистого соединения GaS // Физика твердого тела, 2014, т. 56, вып. 3, с. 596-601.
5. Оруджев Г.С., Касумова Э.К. Ab-initio исследование влияния давления на энергетический спектр монокристалла GaS // Milli Aviasiya Akademiyası Elmi Məcmuələr jurnalı, 2014, cild 16, №2, s. 27-32.
6. Фараджев В.Д., Касумова Э.К. Исследование температурной зависимости изотермической сжимаемости монокристаллов GaS / Əməkdar elm xadimi, prof. Ə.Ə. Abdullayevin 70 illik yubiley xatirəsinə həsr olunmuş elmi əsərlərin məcmuəsi. Bakı, Çarşıoğlu, 2001, s. 78-80.
7. Фараджев В.Д., Касумова Э.К. Температурная зависимость упругих постоянных сульфида галлия / Труды 3-ей междун. науч.-техн. конференции "Микроэлектронные преобразователи и приборы на их основе". Баку-Сумгаит, 16-18 октября 2001, с. 41.
8. Касумова Э.К., Курбанов Э.М. Температурная зависимость скорости распространения УЗ волн в монокристаллах GaS / Azərbaycan Texniki Universitetinin aspirant və gənc tədqiqatçıların elmi-texniki konfransı. Məruzə materialları. Bakı, AzTU, 2002, s. 27-28.
9. Ferecov V., Akdeniz R., Kasumova E. GaS monokristalinde akustik dalğaların yayılma özellikleri / Union Radio Science International – Birinci Ulusal Kongresi. Türkiye, İstanbul Teknik Üniversitesi, 12-14

Eylül 2002. s. 371-374.

10. Farajov V., Akdeniz R., Kasumova E. Elastic constants of GaS and their temperature dependence / International scientific conference UNITECH'03 – Gabrovo proceedings. Technical University of Gabrovo, Bulgaria. 20-21 November 2003. University publishing house "V.Aprilov", vol.II. p. 333-336.
11. Касумова Э.К. Особенности распространения звука в кристаллах GaS / BDU, Fizika fakültəsi, "Fizikanın aktual problemləri" VI Respublika elmi konfransının materialları, 20 noyabr 2010, s. 41-42.
12. Касумова Э.К. Исследование зависимости от давления структурных кристаллических и атомных параметров кристалла GaS с помощью грид-технологий / «Yüksək texnologiyalar və ali təhsil» beynəlxalq elmi-texniki konfransının materialları. Bakı, AzTU, 21-24 noyabr 2011 (Elmi əsərlər jurnalının xüsusi buraxılışı), s. 78-81.
13. Kasumova E., Jafarova V., Orudzhev G. Ab-initio investigation of structural phase transition in layered GaS under pressure / «Böyük miqyaslı tədqiqat layihələri-2012: Yüksək texnologiyalar üçün materialşünaslıq və informatika» beynəlxalq konfransının tezisləri. (Large scale research projects. LSRP-2012) P-13. Bakı, 9-12 noyabr 2012.
14. Касумова Э.К. Расчет из первых принципов зависимости от давления скоростей распространения упругих волн в кристалле GaS / Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XVII Respublika konfransı. AzMİU, 18 dekabr 2012.
15. Оруджев Г.С., Касумова Э.К. Ab-initio исследование влияния давления на упругие свойства слоистого соединения GaS / Azərbaycan xalqının ümummilli lideri Heydər Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş "Metallurgiya və materialşünaslığın problemləri" I Beynəlxalq konfransının materialları, s. 146-149
16. Оруджев Г.С., Касумова Э.К. Упругие модели поликристалла GaS / Материалы 7-ой междуна. науч.-техн. конференции "Микроэлектронные преобразователи и приборы на их основе". Баку-Сумгаит, 27-29 ноября 2013, с. 73-75.

## ELMİRA KERİM kızı KASUMOVA

### INFLUENCE OF PRESSURE AND TEMPERATURE ON THE ELASTIC, ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF GaS

#### Abstract

Dissertation work is devoted to the experimental study of influence of temperature on the acoustic properties of the layered GaS single crystal and theoretical study of influence of pressure on their structural, electronic and elastic properties. For this purpose single crystals of GaS were grown by Bridjman-Stockbarger technique. In the temperature range 80-410 K by phase-pulse method the velocities of propagation of the acoustic waves were measured. From the measurements all independent elastic constants of GaS are defined. It was found that the elastic constants as well as the acoustic wave velocities decrease linearly with increasing temperature (without taking into account the increasing  $C_{13}$ ), due to the weakening of the chemical bond between atoms. From obtained data the temperature dependences of anisotropy factor, the compressibilities and the Gruneisen parameters were obtained.

In the theoretical part of the work the *ab initio* calculations are carried out with density functional theory in ABINIT code. From first principles investigations of enthalpy in the 0-20 GPa pressure range we established that the structural phase transition takes place in GaS at hydrostatic pressure  $\sim 3$  GPa. The lattice and atomic structural parameters of GaS and parameters satisfying the Birch, Murnaghan and Keane's equations of states were calculated.

In the same pressure range taking into account the phase transition from investigation of band structure of GaS was found that the conduction band minima changes their positions under pressure.

Considering the phase transition from generalized Hooke's law all independent elastic constants of GaS crystal and their pressure dependences in 0-20 GPa range were calculated and found that elastic constants increase linearly with increasing pressure. From the analysis of the temperature and pressure dependences of the elastic constants was determined that the relative change of the "interlayer" constants more than relative change of "intralayer" ones, i.e. anharmonicity of binding forces between the layers prevails. Under high pressure interlayer forces become strong and the magnitude of these constants become comparable. The Christoffel equations are solved on values of elastic constants and the pressure dependence of velocities of propagation of the elastic waves in gallium sulfide were obtained. Taking into account the structural phase transition in the pressure range 0-20 GPa the pressure dependences of Voigt, Reuss и Hill averaged elastic moduli, Young's modulus and Poisson's ratio for polycrystalline GaS were calculated.

*На правах рукописи*

**ЭЛЬМИРА КЕРИМ ГЫЗЫ КАСУМОВА**

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА УПРУГИЕ,  
ЭЛЕКТРОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА GaS**

2220.01 – Физика полупроводников

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание учёной степени  
доктора философии по физике

**БАКУ – 2015**