

**LAZER ABLYASIYASI ÜSULU İLƏ METAL (Ga,İn,Cd)
HALKOGENİDLƏRİN (Se, S,Te) NANOZƏRRƏCİKLƏRİNİN ALINMASI
VƏ OPTİK XASSƏLƏRİ**

İxtisası: 2220.01 – Yarımkəçiricilər fizikası

Elm sahəsi: Fizika

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş

DİSSERTASIYA

İddiaçı:


Turanə Akif qızı Məmmədova

Elmi rəhbərlər:


prof. Salmanov V.M.


prof. Cəfərov M.Ə.



Bakı 2025

MÜNDƏRİCAT

İşin ümumi xarakteristikası	6
--	----------

I FƏSİL. $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe, GaS) və $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdS) nanohissəciklərinin lazer ablyasiyası ilə mayədə sintezi	13
--	-----------

Giriş.....	13
-------------------	-----------

1.1. Nanohissəciklərin alınması üsulları.....	14
--	-----------

1.2. Lazer ablyasiyası ilə nanohissəciklərin və nanostrukturaların sintez edilməsi	15
---	-----------

1.2.1. Lazer impuls müddətinin ablyasiya mexanizmlərinə təsiri	16
---	-----------

1.2.2. Bərk cisimlərin vakuumda ablyasiyası	18
--	-----------

1.2.3. Maye mühitdə bərk cisimlərin ablyasiyası	19
--	-----------

1.3. Yarımkəçirici nanohissəciklər	19
---	-----------

1.4. GaSe və InSe nanohissəciklərinin alınması üsulları.....	22
---	-----------

1.4.1. Lazer şüalanmasının təsiri altında GaSe və InSe nazik təbəqələrinin alınması	25
--	-----------

1.4.2. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə GaSe və InSe nanohissəciklərinin alınması.	28
--	-----------

1.4.3. GaSe nanohissəciklərinin mexaniki əzmə yolu ilə hazırlanması	30
--	-----------

1.5. Lazer ablyasiyası ilə InSe və GaSe nanohissəciklərinin sintezi	31
--	-----------

1.5.1. Mayədə lazer ablyasiyası ilə InSe nanohissəciklərinin alınması	31
--	-----------

1.5.2. Mayədə lazer ablyasiyası ilə GaSe nanohissəciklərinin alınması	34
--	-----------

1.5.3. Maye mühitdə lazer ablyasiyası ilə GaS nanohissəciklərinin alınması ...	38
---	-----------

1.5.4. Lazer şüalarının təsiri ilə CdTe nanohissəciklərinin sintezi	40
--	-----------

1.5.5. Mayedə lazer ablyasiyası ilə sintez edilmiş CdS nanohissəcikləri.....	42
1.5.5. Mayedə lazer ablyasiyası ilə sintez edilmiş CdSTe nanohissəcikləri.....	43
1.5.7. GaSe nanostrukturuna əsaslanan GaSe/InSe heteroqeydinin formalaşması.....	45

II FƏSİL. Lazer Ablyasiyası ilə sintez edilən $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe və GaS) və

$A^{II}B^{VI}$ (CdTe və CdS) yarımkeçirici nanohissəciklərin struktur

analizi	47
----------------------	----

Giriş	47
--------------------	----

2.1. Mayedə lazer ablyasiyası üsulu ilə sintez edilən InSe nanohissəciklərinin struktur analizi.....	47
2.2. Mayedə lazer ablyasiyası ilə alınmış GaSe nanohissəciklərinin struktur analizi	49
2.3. Mayedə lazer ablyasiyası ilə sintez edilən GaS nanohissəciklərinin struktur analizi.....	52
2.4. Mayedə lazer ablyasiyası ilə sintez edilmiş CdS nanohissəciklərinin struktur analizi.....	54
2.5. Mayedə lazer ablyasiyası ilə sintez edilən CdTe nanohissəciklərinin struktur analizi.....	56
2.6. Mayedə lazer ablyasiyası ilə sintez edilən CdSTe nanohissəciklərinin struktur analizi.....	58

III FƏSİL. Lazer ablyasiyası ilə əldə edilən $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdS və $Cd_{1-x}Zn_xS$ bərk məhlullarının) və $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe və GaS) nanozərrəciklərinin

optik udma və fotolüminessensiya xassələri	60
3.1. Mayədə lazer ablasıyası ilə sintez edilən CdTe nanohissəciklərin optik xassələri.....	60
3.2. Mayədə lazer ablasıyası ilə sintez edilən CdS nanohissəciklərin optik xassələri.....	63
3.3. Lazer şüaları ilə həyəcanlandırılmış CdS nazik təbəqələri və $Cd_{1-x}Zn_xS$ bərk məhlullarının fotokeçiricilik və lüminessensiya xassələri.....	66
3.4. Mayədə lazer ablasıyası ilə alınan InSe nanohissəciklərinin optik udma mexanizmi və temperaturunun təyini	72
3.5. Mayədə lazer ablasıyası ilə sintez edilən GaS nanohissəciklərinin optik udulması və lüminessansiya.....	76
3.6. GaSe kristalları və Ga və SeO_2 maddələri əsasında lazer ablasıyası ilə sintez edilən GaSe nanohissəciklərinin optik xassələrinin müqayisəsi....	78
 IV FƏSİL. $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe, GaS) və $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdS) yarımkeçirici birləşmələrin nazik təbəqə və nanohissəciklərində mayədə lazer ablasıyası üsulu ilə qeyri-xətti optik hadisələr.....	83
Giriş.....	83
4.1. InSe nanohissəciklərində qeyri-xətti sındırma əmsalının təyini	85
4.2. İnSe əsaslı nanokristalların kolloid məhlullarının qeyri-xətti udulması və fotolüminessensiya	90
4.3. Lazer şüalarının təsiri altında GaS nazik təbəqələrində qeyri-xətti optik udma.....	95
4.4. GaSe nanohissəciklərində kvant ölçüsü effekt.....	100
4.5. İkifotonlu optik udulma vasitəsilə $GaSe_{1-x}S_x$ çoxqatlı yarımkeçirici	

strukturların tədqiqi	103
4.6. Lazer şüalarının təsiri ilə CdS nazik təbəqələrində ikifotonlu fotolüminessensiya və fotokeçiricilik hadisəsi	109
4.7. GaS/GaSe heterostrukturlarının lazer şüalanması ilə iki və üçfotonlu həyəcanlandırmasında fotolüminessensiya hadisəsi	116
4.8. Lazer şüalarının təsiri ilə p-GaSe/n-InSe heterokeçidin fotolüminessensiya spektrləri.....	119
4.9. CuInSe ₂ /Cd _{1-x} Zn _x S heterokeçidlərinin optik və fotoelektrik xüsusiyyətləri	124
4.10. Lazer radiasiyasının təsiri altında GaSe nazik təbəqələrinin və nanostrukturlarının buraxma spektrlərinin xüsusiyyətləri	127
NƏTİCƏLƏR.....	132
ƏDƏBİYYAT SİYAHISI.....	134

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Dissertasiya işi lazer ablasiyası yolu ilə $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe, GaS, $GaSe_{1-x}S_x$) və $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdS və $Cd_{1-x}Zn_xS$) yarımkeçirici birləşmələrinin nanohissəciklərinin alınmasına, onlarda qeyri-xətti optik hadisələrin aşkar edilməsinə və optoelektronikanın müxtəlif sahələrində tətbiqinə həsr olunmuşdur. Yarımkeçiricilər fizikası son illərdə ölçüləri azaldılmış yarımkeçirici strukturların fizikası kimi xeyli dərəcədə inkişaf edir. Nanostrukturların optik tədqiqatlarına böyük maraq həm kvant ölçülü strukturlarda müşahidə oluna bilən yeni fiziki hadisələr, həm də yeni optoelektron cihazların (fotodetektorlar, modulyatorlar, kvant generatorları) yaradılması imkanları ilə əlaqədardır. Yarımkeçirici nanostrukturların fiziki xassələrinin intensiv tədqiq olunmasına baxmayaraq, hal-hazırda az öyrənilmiş və eyni zamanda perspektivli yarımkeçirici $A^{III}B^{VI}$ və $A^{II}B^{VI}$ tipli birləşmələr əsasında nanostrukturların alınması və tədqiqi böyük maraq doğurur. Laylı quruluşa (lay boyunca kovalent və laylar arasında zəif van der Waals), yüksək qeyri-xətti polyarlaşma qabiliyyətinə, optik bircinsliliyə, fundamental udma kənarında böyük əlaqə enerjisində malik olan eksiton keçidlərinə, təbii güzgü səthində malik olmalarına görə InSe, GaSe, GaS yarımkeçirici birləşmələri qeyri-xətti optikanın və kvant elektronikasının əsas elementlərindən birinə çevrilmişdir. CdS və CdTe kristalları düz qadağan olunmuş zolağa malik yarımkeçiricilər olub, spektrin ultrabənövşəyi oblastından infraqırmızı oblastına qədər geniş bir diapazonda effektiv şüalanma qabiliyyətinə malikdirlər və optoelektronik texnologiyada günəş elementləri, işıq diodları və lazerlərin aktiv elementləri kimi geniş istifadə olunur. Yarımkeçirici nanohissəciklərin alınmasının ən geniş yayılmış üsullarından biri vakuumda, ətrafdakı qaz və ya mayədə yerləşən bərk cisimlərin impuls lazerləri vasitəsilə ablasiya üsuludur (İLA). Lazer ablasiyası nanohissəciklərin sintezi üçün kifayət qədər sadə, sürətli və birbaşa üsuldur. Bu üsul kimyəvi reaksiyaların, eləcə də yüksək temperatur və təzyiqlərin və ya kimyəvi sintez üçün xarakterik olan çoxmərhləli proseslərin aparılması üçün uzun müddət tələb etmir. Yaranan nanohissəciklərin xassələri-hər bir hədəf materialı üçün forma, ölçü, tərkib və

struktur, ablasia üçün istifadə olunan lazerin parametrlərindən (radiasiya dalğasının uzunluğu, impulsun müddəti və tezliyi, impuls enerjisi), həmçinin ətraf mühit şəraitindən asılıdır (vakuum, sabit qaz təzyiqi və ya maye). Mayədə bərk cismin lazer ablasiası ilə nanohissəciklərin alınmasının ənənəvi üsulu ilə yanaşı, biz lazer ablasiası ilə nanohissəciklərin sintezinin tamamilə yeni bir üsulunu təklif edirik. Bu üsulda lazer ablasiası prosesində yarımkeçirici kristal əvəzinə bu kristalın atom elementi distillə edilmiş suda və ya müvafiq məhlulda istifadə olunur. Bu metodun üstünlüyü göz qabağındadır, müxtəlif üsullarla (Bridjmen, Zolaq əritməsi, Çoxralski) kristalların yetişdirilməsini, yüksək temperatur ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$), çoxsaylı texniki avadanlıq və böyük vaxt ($\sim 100\text{-}150$ saat) tələb etmir, massiv kristallarda olan aşqarlar, struktur defektləri mövcud olmur. Eksperimental tədqiqatlarımızın göstərdiyi kimi, bu üsulla əldə edilən nanohissəciklərin struktur xüsusiyyətləri və optik xassələri massiv kristallardan istifadə etməklə əldə edilən nanohissəciklərin oxşar xüsusiyyətlərini xeyli üstələyir. Lazer ablasiasının müxtəlif üsulları ilə InSe, GaSe, GaS, CdS və CdTe yarımkeçirici birləşmələrin nanohissəciklərinin alınması və optik və lüminessensiya xüsusiyyətlərinin, o cümlədən tamamilə tədqiq olunmamış qeyri-xətti optik hadisələrin kompleks tədqiqatlarının aparılması onların optoelektronikanın müxtəlif sahələrində geniş tətbiqi imkanlarını müəyyən etməyə imkan verir.

Bu dissertasiyada nəzərdən keçirilən, digər eyni dərəcədə, vacib problem çoxqatlı yarımkeçirici strukturların tədqiqinə çoxfotonlu udma fenomeninin tətbiqidir. Məsələ burasındadır ki, dəyişən qadağan olunmuş zolağa malik olan yarımkeçirici təbəqələrə əsaslanan optoelektron cihazların istehsalında tərkibi və buna uyğun olaraq qadağan olunmuş zolağının eni, təbəqənin qalınlığı, dərin və dayaz aşqarların konsentrasiyası, rekombinasiya proseslərinin xarakterini və nəticədə həyata keçirilən strukturların səmərəliliyini müəyyən edən xüsusiyyətləri bilmək çox vacibdir. Ayrı-ayrı təbəqələrin tərkibini, dəyərini təyin etmək üçün bu cür strukturlara münasibətdə, hazırda ən çox yayılmış üsullar tərkibin ən çox lokal ölçülməsinə imkan verən rentgen spektral mikroanaliz, həmçinin ayrı-ayrı laylarda birfotonlu həyəcanlanma ilə fotolüminessensiya hadisəsinin öyrənilməsindən istifadə edilir. Sadalanan üsullar nümunələrin bütövlüyünü pozan, onların diqqətlə hazırlanmasını

və ölçmələrə əhəmiyyətli vaxt sərf edilməsini tələb edən əhəmiyyətli çatışmazlıqlara malikdir. Məlumdur ki, yarımkeçiricilər $\hbar\omega < E_g$ ilə lazer şüalanmasına məruz qaldıqda çoxfotonlu udma əmsallarının kiçik olması səbəbindən böyük həcmli maddədə elektron-deşik cütlərinin əhəmiyyətli konsentrasiyasını yaratmaq mümkündür. Qeyri-taraz daşıyıcıların yaradılmasının bu üsulundan yaranan rekombinasiya radiasiyasının tədqiqi böyük maraq doğurur, çünki bu halda lüminessensiya yarımkeçiricinin bütün həcmindən gəlir və səth hadisələri müşahidə olunan nümunələrə təsir etmir. Fikrimizcə, çoxfotonlu udulmasının bu xüsusiyyəti çoxqatlı yarımkeçirici strukturların tədqiqi üçün əsas metod kimi qəbul edilə bilər.

Dissertasiya işinin məqsədi lazer ablasiyası yolu ilə $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe, GaS, $GaSe_{1-x}S_x$) və $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdS и $Cd_{1-x}Zn_xS$) yarımkeçirici birləşmələrin nanozərrəciklərini əldə etmək, onların struktur analizini aparmaq, optik və fotolüminessent hadisələrini, o cümlədən qeyri-xətti optik effektləri aşkar edib, öyrənmək, çoxqatlı yarımkeçirici strukturların tədqiqinə çoxfotonlu udma prosesinin tətbiq etmək və bu sinif nanostrukturlardan optoelektronikanın materialları və elementləri kimi istifadə imkanlarını müəyyən etməkdən ibarətdir.

Bu məqsədə nail olmaq üçün qarşıya aşağıdakı vəzifələr qoyulmuşdur:

1. Mayədə lazer ablasiyası üsulu ilə InSe, GaSe, GaS, CdS və CdTe laylı yarımkeçiricilərin nanostrukturlarının sintezi; Distillə edilmiş suda və SeO_2 , $(NH_2)_2CS$ məhlullarında yüksək təmizlikdə götürülmüş In, Ga və Cd elementlərindən istifadə edərək InSe, GaSe və CdS nanohissəciklərinin alınması;

2. X-ray difraksiya analizi (XRD), skan edən elektron mikroskopu (SEM), atom güc mikroskopu (AFM) və rentgen dispersiya enerji spektroskopiyası (EDAX) vasitəsilə əldə edilən nanohissəciklərin səth morfologiyası və daxili strukturunun öyrənilməsi;

3. Lazer ablasiyası prosesində tədqiq olunan yarımkeçiricilərdə lazer şüalarının udulma mexanizminin və plazma temperaturunun müəyyən edilməsi;

4. InSe, GaSe, CdS və CdTe nanohissəciklərinin optik və lüminessensiya parametrlərinin (udma əmsalı, qadağan olunmuş zolağın eni, eksitonun əlaqə enerjisi) təyin edilməsi;

5. InSe nanohissəciklərində stimullaşdırılmış emissiyanın aşkarlanması;
6. Yüksək lazer şüalanma intensivliyində InSe nanohissəciklərində qeyri-xətti optik udma prosesinin aşkarlanması;
7. Lazer həyəcanı altında $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlulunda fotokeçiricilik və lüminessensiya hadisələrinin aşkarlanması;
8. Çoxqatlı yarımkeçirici strukturun ikifotonlu həyəcanlandırma üsulu ilə əsas parametrləri (zolağın boşluğu, lay qalınlığı, çirkərin konsentrasiyası, rekombinasiya proseslərinin xarakteri) müəyyən edilməsi.

Tədqiqatın metodları və obyektləri. İşdə qarşıya qoyulan məsələlər eksperimental və nəzəri tədqiqatlar əsasında həll edilmişdir. İstifadə olunan radiasiya mənbələri Helium-Neon (He-Ne) və Azot (N_2) qaz lazerləri, üç harmonikaya (1060 nm, 532 nm və 335 nm) malik olan nanosaniyəli Nd:YAG lazeri, geniş dalğa uzunluğu (594-642 nm) diapazonunda şüa mənbəyi olan Rodamin 6G maye lazeri və kollimasiya olunmuş işıq mənbələri. İş aparılarkən tədqiq olunan yarımkeçiricilərin nanohissəciklərinin lazer ablasıya üsulu ilə alınma texnologiyası işlənib hazırlanmış, müasir struktur analiz üsulları olan rentgen şüaları difraksiya analizi (XRD), skan edən elektron mikroskopu (SEM), atom qüvvəsi mikroskopu (AFM) və rentgen dispers enerji spektroskopiyası (EDAX) üsullarından istifadə etməklə nanohissəciklərin səth morfologiyası və struktur analizi aparılmış və lazer spektroskopiyasının müasir tədqiqat üsulları olan ikişüalı lazer spektroskopiyası (pump-probe spectroscopy), şüa distorsiyası (beam distorsion), qeyri-xətti optikanın digər metodlarından və alınan nəticələrin analitik təhlili üçün xüsusi proqramlı kompüter sistemindən (board Master 800 ABI 8) istifadə etməklə tədqiq olunan nanozərrəcikləri yüksək optik həyəcanlanmada optik, lüminessensiya, qeyri-xətti optik, fotokeçiricilik və digər fiziki xassələri aşkar edilib, öyrənilmişdir.

Tədqiqat obyektləri olaraq $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ (InSe, GaSe, GaS) və $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (CdTe, CdS) yarımkeçirici birləşmələrinin nanohissəcikləri, $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ və $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlulları və GaS/GaSe və GaSe/InSe heterostrukturlarının nazik təbəqələri götürülmüşdür. Tədqiqat obyektinin bu seçimi, ilk növbədə, bu materialların kristal quruluşunun xüsusiyyətləri, laylı quruluşa və güclü anizotropiyaya malik olmaları,

geniş tezlik diapazonunda şəffaflıq və mükəmməl kristalların alınması üçün işlənmiş texnologiyanın mövcudluğu ilə müəyyən edilmişdir. Digər tərəfdən, tədqiqat obyektinin seçiminə tədqiq olunan yarımkeçiricilərin qadağan olunmuş zolağının eni ilə lazer işığının radiasiya kvantlarının enerjisi arasındakı əlaqə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərmişdir.

İşin elmi yeniliyi aşağıdakılardan ibarətdir:

- İlk dəfə olaraq lazer ablasiya üsulu ilə distillə edilmiş su və SeO_2 , $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ məhlullarından istifadə etməklə yüksək təmizliyə malik In, Ga və Cd əsasında InSe, GaSe və CdS nanohissəcikləri sintez edilmişdir; CdTe nanohissəcikləri distillə edilmiş su ilə qarışdırılmış xüsusilə təmiz CdCl_2 və TeO_2 tozlarından istifadə etməklə reaktiv lazer ablasiyası üsulu ilə alınmışdır;

- InSe, GaSe, GaS, CdS və CdTe nanohissəciklərinin səth morfologiyası və strukturu XRD, SEM, AFM və EDAX üsulları ilə tədqiq edilmişdir;

- Lazer ablasiyası prosesində tədqiq olunan yarımkeçiricilərdə lazer işığının udulma mexanizmi və plazma temperaturu müəyyən edilmişdir;

- InSe, GaSe, CdS və CdTe nanohissəciklərinin optik və lüminessensiya parametrlərinin (udma əmsalı, qadağan olunmuş zolağın eni, eksitonun əlaqə enerjisi) təyin edilmişdir;

- InSe nanohissəciklərində ilk dəfə olaraq stimullaşdırılmış şüalanma aşkar edilmişdir;

- Yüksək lazer şüalanma intensivliyində InSe nanohissəciklərində qeyri-xətti optik udma prosesinin aşkar edilmişdir;

- Lazer şüalarının təsiri altında $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ nazik təbəqələrinin fotokeçiricilik və lüminessensiya hadisələri öyrənilmişdir

- Çoxqatlı yarımkeçirici strukturun ikifotonlu həyəcanlandırma üsulu ilə əsas parametrləri (zolağın boşluğu, lay qalınlığı, çirklərin konsentrasiyası, rekombinasiya proseslərinin xarakteri) müəyyən edilmişdir;

İşin praktik əhəmiyyəti:

- $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ (InSe, GaSe, GaS, $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$) və $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (CdTe, CdS və $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$) yarımkeçirici birləşmələrinin nanohissəciklərinin lazer ablasiyası ilə alınması bu

kristalların optoelektronikanın materialları və elementləri kimi perspektivli istifadəsinə imkan verə bilər;

- $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ bərk məhlullarında aşkar edilən iki və üçfotonlu fotoluminessensiya hadisəsi çoxqatlı yarımkeçirici epitaksial heterostrukturların öyrənilməsi üçün əsas metod kimi istifadə edilə bilər;

- InSe nanohissəciklərində aşkar edilmiş stimullaşdırılmış emissiya şüaları onların əsasında lazer şüalanma generatorlarının yaradılmasına imkan verə bilər;

- InSe nanohissəciklərində eksitonun udulma bölgəsində aşkar edilmiş şəffaflaşma hadisəsi onların əsasında lazer şüalanmasının optik modulyatorların yaradılmasına imkan verə bilər;

- Yüksək optik həyəcanlanma intensivliyində InSe nanohissəciklərində sınıma indeksinin dəyişməsi onları qeyri-xətti optikada şüalanmanın tezlik çeviricisi kimi istifadə edilməsinə imkan verə bilər.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. InSe nanohissəciklərində sərbəst eksitonların udulma oblastında lazer şüalarının təsiri ilə müşahidə olunan şəffaflaşma hadisəsi yüksək optik həyəcanlanma intensivliyində baş verən eksiton-eksiton qarşılıqlı təsirləri ilə izah edilə bilər;

2. $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ çoxqatlı strukturunda eksperimental olaraq müşahidə edilən fotoluminessensiya hadisəsi iki və üç fotonlu udma prosesi ilə izah edilə bilər;

3. InSe nanohissəciklərində eksperimental olaraq aşkar edilmiş qeyri-xətti optik hadisə yüksək güclü lazer şüalanmasının təsiri altında mühitin sındırma əmsalının dəyişməsi ilə izah oluna bilər;

4. Tədqiq olunan yarımkeçirici birləşmələrin lazer ablasıya üsulu ilə sintez olunması lazer şüalarının təsiri altında mühitdə böyük konsentrasiyalı elektron-deşik cütünün yaranması nəticəsində qeyri-radiativ keçidlərin yaratdığı istiliyin kristall qəfəyə ötürülməsi ilə izah oluna bilər;

5. InSe nanohissəciklərində təcrübi olaraq müşahidə edilən stimullaşdırılmış luminessensiya şüalanması eksiton keçidlərində invers məskunlaşma hadisəsinin mövcudluğu ilə izah edilə bilər;

6. Mayədə nanohissəciklərin lazerlə ablasıyası zamanı müşahidə olunan yüksək

temperatur ($\sim 10^5$ K) mayenin plazma temperaturuna qədər qızması ilə izah edilə bilər.

7. GaSe nanohissəciklərinin qadağan olunmuş zolağının eninin 2,02 eV-dən 2,18 eV-ə qədər təcrübi olaraq müşahidə olunan artımını maddənin ölçüsünün azalması ilə baş verən kvant ölçülü effektlə izah etmək olar.

Nəşrlər. Dissertasiyanın mövzusu 22 əsərdə öz əksini tapmışdır. Dissertasiya üzrə dərc olunmuş məqalələrin sayı 13-dür. Onlardan 6-sı Web of Science bazasında olan impakt faktorlu jurnallarda (“Оптика и спектроскопия”, “Physics, Chemistry, Mathematics”, “Physics of Solid State”, “Semiconductors”, “Russian Journal of Physical Chemistry A”), 7-si isə respublika səviyyəli jurnallarda çap olunmuşdur. Beynəlxalq səviyyəli xarici (3) və respublika (6) konfranslarında 9 məruzə edilmişdir.

Aprobasiya. Dissertasiya işinin materialları “International conference Modern Trends in Physics” Beynəlxalq Elmi Konfransı (Baku 2023), “International conference Modern Trends in Physics” Beynəlxalq Elmi Konfransı (Baku 2023), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 100-cü ildönümünə həsr olunmuş “ Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri “ adlı Beynəlxalq Elmi Konfransı, (Gəncə 2023), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 101-ci ildönümünə həsr olunmuş “ Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri “ adlı Beynəlxalq Elmi Konfranslarında (Gəncə 2024) məruzə və müzakirə edilmişdir.

Dissertasiyanın strukturu və həcmi. Təqdim olunan dissertasiya işi girişdə 13035 işarə, I fəsildə 56730 işarə, II fəsildə 11357 işarə, III fəsildə 31666 işarə, IV fəsildə 64678, nəticələrdə isə 3151 işarə olmaqla ümumilikdə 181494 işarədən ibarətdir. Dissertasiya işi 148 səhifədən, o cümlədən 102 səhifə ancaq mətn (22755 işarə), 20 şəkil, 51 qrafik, 6 cədvəldən ibarətdir.

I FƏSİL. $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe, GaS) VƏ $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdS) NANOHISSƏCİKLƏRİNİN LAZER ABLİYASIYASI İLƏ MAYEDƏ SİNTEZİ

Giriş

Hazırda təbiət elmləri sahəsində ən sürətlə inkişaf edən sahələrdən biri də kiçik ölçülü maddələrin – nanohissəciklərin (NZ) və nanomaterialların tədqiqidir. Nanohissəciklərə və nanomateriallara böyük elmi və praktik maraq onların bir çox fiziki, kimyəvi və termodinamik xassələrinin onları təşkil edən atom və ya molekulların xassələrindən və makroskopik cisimlərin xassələrindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənməsi ilə əlaqədardır ki, bu da yeni materialların əldə edilməsi və onların əsasında yeni texnologiyaların yaradılması üçün böyük imkanlar yaradır [16]. Nanomaterialların unikal xassələri, ilk növbədə, onların atom səviyyəsindəki quruluşu, xüsusəndə interfeyslərin və səth morfologiyası ilə müəyyən edilir. Nanohissəciklərin ölçüsü və strukturunun oynadığı rol bir çox hallarda hissəciklərin kimyəvi tərkibinin rolu ilə müqayisə edilə bilər.

Nanohissəciklər ölçüləri təxminən 1-100nm (və ya 10-1000Å) arasında dəyişən kiçik aqreqatlar və ya hissəciklərin ansambllarıdır [49, 129, 136]. Üç, iki, bir və sıfır ölçülü (müvafiq olaraq 3D, 2D, 1D və OD) NZ-lər var. İki, bir və sıfır ölçülü nanohissəciklər və nanostrukturлар müvafiq olaraq kvant çuxurları, kvant telləri və kvant nöqtələri adlanır. 2D və 1D strukturlarında yükdaşıyıcılarının sərbəst hərəkəti müvafiq olaraq iki və bir ölçülüdür. Kvant nöqtələrində elektronların enerji spektri üçölçüdə “kvantlaşdırılır” və tək atomlar toplusunda olduğu kimi, qadağan olunmuş zona ilə ayrılmış diskret səviyyələr toplusunu təmsil edir. Kvant nöqtələrinin ölçüləri elektron səviyyələri və elektronun effektiv kütləsi arasındakı məsafədən asılı olaraq adətən təxminən 3 ilə 20 nm arasında dəyişir. Nanohissəciklərin və nanomaterialların öyrənilməsində sürətli irəliləyiş bir neçə amillə bağlıdır. Birincisi, nanotexnologiyanın üsulları praktiki olaraq istənilən forma və tərkibli nanohissəcikləri sintez etmək üçün yararlıdır. İkincisi, müasir diaqnostik üsullar nanozərrəcikləri və nanostrukturların xassələrini ətraflı öyrənməyə imkan verir. Üçüncüsü, kompüterlərin və hesablama metodlarının inkişafı NZ-lərin və onların

əsasında cihazların xüsusiyyətlərini proqnozlaşdırmağa və optimallaşdırmağa imkan verir. Bu gün metallardan, yarımkeçiricilərdən və digər materiallardan istifadə edərək nanozərrəcikləri və nanostrukturları müxtəlif üsullarla hazırlamaq və öyrənmək mümkündür. Həm eksperimental, həm də nəzəri metodların sürətli inkişafı nanohissəciklərin və nanomaterialların bir çox xassələrinin başa düşülməsinə səbəb olmuşdur. Lazerlərdən istifadə etməklə nanohissəciklər və nanotexnologiyalar sahəsində mühüm irəliləyişlər əldə edilmişdir. Bəzi hallarda lazer şüalanmasının məkan və zaman koherentliyi kimi unikal xüsusiyyətlərindən istifadə olunur; lazerlər tez-tez rahat və asanlıqla idarə olunan elektromagnit şüalanma mənbələri kimi istifadə olunur.

1.1. Nanohissəciklərin alınması üsulları

Müasir nanomateriallar elmi fizika, kimya və biologiya ilə sıx qarşılıqlı əlaqəsi ilə xarakterizə olunur. Bu, xüsusilə nanohissəciklərin alınması (sintezi) üsulları ilə aydın şəkildə nümayiş etdirilir. Bir tərəfdən, makroskopik materialın üyüdülməsinə (əzilməsi, strukturlaşdırılması) əsaslanan "yuxarıdan-aşağıya" deyilən metodlardan istifadə edən üsullar var. Digər tərəfdən isə, onların tərkib atomlarından və ya molekullarından nanomaterialların alınmasına əsaslanan "aşağıdan-yuxarıya" yanaşmasından da istifadə edən üsullar var. "Yuxarıdan-aşağıya" yanaşması daha çox fiziki metodlarda, "aşağıdan-yuxarı" yanaşma-kimyəvi üsullarda istifadə olunur. Müxtəlif hibrid üsullar da var. Bu günə qədər nanohissəciklərin və nanomaterialların sintezi üçün kifayət qədər çoxlu üsullar işlənib hazırlanmışdır [7, 9, 134].

Bir çox fiziki üsullar bərk maddənin buxarlanmasını və nanohissəciklərin homogen kondensasiya ilə əmələ gəldiyi həddindən artıq doymuş buxarın əmələ gəlməsini nəzərdə tutur. Bu üsullarda hissəcik ölçüsü ya buxar mənbəyini növbə ilə söndürməklə, ya da isti metal atomları ilə toqquşaraq onları soyudan buxara neytral qaz atomlarını əlavə etməklə atom birləşmə sürətini azaltmaqla idarə olunur. Son bir neçə onillikdə materialın buxarlanması üçün enerji mənbəyinə və ya prekursorun (nanohissəciklərin sintez olunduğu atom və ya molekulları ehtiva edən maddə) tərkibinə görə təsnif edilə bilən bir sıra xüsusi üsullar hazırlanmışdır [141].

Nanohissəciklərin və nanomaterialların alınmasının fiziki üsullarına aşağıdakılar daxildir: inert qazda kondensasiya, qövs boşalması, ionların püskürtülməsi, lazer ablyasiyası, lazer və reaktiv piroliz, molekulyar şüalarda nanohissəciklərin yaradılmasının lazer üsulu, plazma üsulları.

1.2. Lazer ablyasiyası ilə nanohissəciklərin və nanostrukturaların sintez edilməsi

Nanohissəciklərin alıması üçün ən geniş yayılmış üsullardan biri vakuumda qaz və ya mayədə bərk maddələrin impulsu lazer ablyasiyasıdır (İLA) [50, 132, 149]. Bu zaman NZ-lər ya nano toz və ya nazik təbəqə şəklində, ya da colloid məhlul şəklində toplanır. Lazer ablyasiyası nanohissəciklərin sintezi üçün kifayət qədər sadə, sürətli və birbaşa üsuldur və müxtəlif növ nanohissəcikləri, o cümlədən metal, yarımkəçirici və ya polimer hissəciklərini, həmçinin mürəkkəb çox elementli metal və yarımkəçirici ərintilərin NZ-lərini əldə etməyə imkan verir. Bu üsul kimyəvi reaksiyalar, eləcə də yüksək temperature və təzyiqlər və ya kimyəvi sintez üçün xarakterik olan çox mərhələli proseslər üçün uzunmüddət tələb etmir, zəhərli və ya partlayıcı kimyəvi prekursorlardan istifadə etməyə ehtiyac yoxdur. NZ-lər suda əmələ gəldikdə, əldə edilən colloid məhlullar son dərəcə təmizdir və reaksiyaların heç bir əlavə məhsulunu ehtiva etmir, bu da NZ-lərin bioloji və ya biokimyəvi tətbiqlərini asanlaşdırır. İLA metodu seçilmiş mühitdə NZ-lərin sintezinə imkan verən hədəf maddələrin və mayelərin faktiki olaraq qeyri-məhdud birləşməsinə tətbiq edilir. Hər bir hədəf, kristal üçün yaranan NZ-nin xüsusiyyətləri - forma, ölçü, ölçüyə görə paylanma, tərkib və struktur, ablyasiya üçün istifadə olunan lazerin parametrlərindən (lazer şüalarının dalğa uzunluğu, impuls müddəti, impulsun tezliyi və impuls enerjisi) və ətraf mühit şəraitindən (vakuum, qaz və maye) asılıdır. Bundan əlavə, mayelərdə NZ-lər yaradan zaman, ablyasiya prosesinin müddətini dəyişdirməklə və ya onların əmələ gəlməsindən sonra colloid məhlulda NZ-lərin əlavə şüalanması yolu ilə NZ-lərin ölçü bölgüsünə nəzarət edə bilmək kimi unikal üstünlüyü vardır. İLA metodundan colloid ərintiləri, yəni ərinti nanohissəciklərindən və ya müxtəlif növ nanohissəciklərin qarışığından ibarət colloid məhlullar yaratmaq üçün istifadə edilə

bilər.

1.2.1. Lazer impuls müddətinin ablyasiya mexanizmlərinə təsiri

Ablyasiya müddətində güclü lazer şüalanmasının materialla qarşılıqlı təsiri əsasən elektron-fonon birləşmə vaxtı lazer impulsunun müddəti ilə müəyyən edilir. Bərk maddələrin İLA zamanı hədəf səthinin yaxınlığında plazma buludu əmələ gəlir. Ablyasiya məhsulları birbaşa bu buludun kondensasiyası zamanı əmələ gəlir. Beləliklə, bərk hədəflərin lazer ablyasiyası zamanı plazma buludunun təkamülünün üç əsas prosesi var: generasiya, transformasiya və kondensasiya. Plazma buludunun əmələ gəlməsinə səbəb olan ablyasiya mexanizmləri nano, piko və femtosaniyə lazer impulsları üçün fərqlidir. Bu mexanizmlər impuls müddəti, elektronların relaksasiya müddəti və kristal qəfəsin qızma vaxtı arasındakı əlaqədən asılıdır. Bu üç parametrlər lazer şüalanmasının kristallı qarşılıqlı təsirinin üç müxtəlif rejimini müəyyən edir: femto, piko və nanosaniyə rejimləri.

Femtosaniyə impuls müddətində. Bu zaman lazerin impuls müddəti elektronların relaksasiya müddətindən əhəmiyyətli dərəcədə qısa olur $\tau_p \ll \tau_e$, impuls zamanı elektronlarla qəfəs arasında qarşılıqlı təsirə nəzarət etmək olmur və qəfəsin temperature dəyişməz olaraq qalır. İmpulsun təsirindən sonar elektronlar həyəcanlaşdırılır və enerjisi artır (təxminən 100 fs üçün) və tez bir zamanda elektronlar enerjisini qəfəsə ötürür və istilikkeçiriciliyi hesabına soyuyurlar. Bu halda qəfəsin temperature elektronun soyuma vaxtı ilə müəyyən edilir. Aşkar edilmişdir ki, femtosaniyə impulsları ilə həyəcanlaşdırıldıqda, sürətli elektronların soyuma müddəti və elektronlardan qəfəsə əhəmiyyətli enerji transferi təxminən 1 ps-dir. Femtosaniyəli lazer şüaları ilə kristalların ablyasiya prosesinin xarakterik xüsusiyyətlərindən biri ablyasiya dərinliyinin lazer şüalanmasının enerji sıxlığından asılılığının loqarifmik olmasıdır və bu üzvi polimerlərdə də müşahidə olunur [117]. Femtosaniyəli impuls lazer ablyasiyası vəziyyətində, hədəf kristaldan hissəciklərin çıxarılması və plazma buludunun formalaşması impuls təsiri bitdikdən sonar əhəmiyyətli dərəcədə baş verir. Çox qısa müddətə görə, femtosaniyəli impuls lazer ablyasiyası prosesi birbaşa bərk-buxar və ya bərk-plazma keçidi kimi qəbul edilə bilər. Bu halda kristal qəfəs

pikosaniyəlik zaman miqyasında qızdırılır və bu, ətraf mühitə sürətlə yayılan buxar və plazma fazalarının yaranmasına gətirib çıxarır. Bütün bu proseslər zamanı hədəf kristalın istilikkeçiriciliyi ilkin yaxınlaşmada nəzərə alınmaya bilər. Femtosaniyə lazer impulslarının bu üstünlükləri metalların və digər bərk maddələrin çox dəqiq və təmiz lazerlə işlənməsinə imkan verir.

Pikosaniyə impuls müddətində. Pikosaniyəli ablyasiya rejimində $\tau_e \ll \tau_p \ll \tau_i$ şərti ödənilir. Bu halda, $t \gg \tau_e$ zaman şərti ödəndikdə elektronun temperaturu- T_e kvazistasionar olur və qəfəs temperaturu- T_i elektron temperaturundan xeyli aşağı qalır. Zaman $t \ll \tau_i$ şərti daxilində qəfəs temperaturu, femtosaniyə rejimində olduğu kimi, elektronların temperaturunun azalma vaxtı ilə müəyyən edilir və lazer impulsunun sonunda müəyyən edilmiş qiymətə çatır. Bu halda ablyasiya üçün enerji sıxlığı və ablyasiya dərinliyində təxminən eyni dəyərlərə malikdir. Pikosaniyə rejimində ablyasiya dərinliyinin lazer impulsunun enerji sıxlığından loqarifmik asılılığını da müşahidə etmək mümkündür. Bu vəziyyətdə İLA prosesində elektron istilikkeçiriciliyi və hədəf içərisində ərimiş bir zonanın meydana gəlməsi ilə müşayiət olunur. Kristal səthində buxarlanma prosesinin yenidən birbaşa bərk-buxar (və ya bərk-plazma) keçidi kimi nəzərdən keçirilə bilməsinə baxmayaraq, kristal daxilində maye fazanın olması pikosaniyədə metal materialların lazer emalının dəqiqliyini femtosaniyə rejimi ilə müqayisədə aşağı salır.

Nanosaniyə impuls müddətində. Nanosaniyəlik ablyasiya rejimində $t_0 \gg T_i$ şərti ödənilir. Bu halda elektron və qəfəs temperaturları eyni olur, $T_e = T_i$. Udulmuş lazer enerjisi əvvəlcə kristalın səthini ərimə temperaturuna, sonra isə buxarlanma temperaturuna qədər qızdırır [31,118]. Lazer şüalarının kristalla qarşılıqlı təsiri zamanı enerji itkisinin əsas mənbəyi kristalın istilik keçiriciliyidir. Enerji sıxlığının həddi (E_{th}) kristalın səthindən hissəcikləri buxarlandıрмаğa sərf olunan impuls müddətinin kvadratkökü ilə mütənasib artır ($E_{th} \sim T_p^{1/2}$). Bu halda, zərrəciklərin kristaldan qoparılması əsasən istilik prosesləri [74] hesabına baş verir, çünki istilik dalğasının kristala yayılması və kristalın çox hissəsinin əriməsi üçün kifayət qədər vaxt vardır. Bu zaman kristalın ərimiş hissəsindən buxarlanma baş verir.

1.2.2. Bərk cisimlərin vakuumda ablyasiyası

İLA zamanı yüksək dərəcədə həyəcanlanmış hissəciklər və neytral atomlar hədəf materialın səthindən çox qeyri-sabit, yüksək enerjili və çox sıx plazma buludu şəklində ayrılır (çıxarılır). Buludda qazın temperaturu $(3-4) \times 10^4$ K-ə çatır, təzyiq onlarla atmosfərə çatır, hissəciklərin sürəti isə təxminən 10^6 sm·s⁻¹ -ə çatır [149]. Buxarlanmış materialın hissəcikləri (atomlar, ionlar, elektronlar) hədəf səthdən yayılır. Plazma buludunun hissəcikləri və ətrafdakı (fon) qaz bir-biri ilə qarşılıqlı əlaqədə olur. Buludda hissəciklərin intensiv istilik diffuziyası toqquşma, aqreqasiya və hissəciklərin daha da kondensasiyası və yeni molekulların əmələ gəlməsi kimi faza keçidlərinə gətirib çıxarır. Plazma buludunda olan hissəciklərin temperaturu, təzyiqi və tərkibi plazmadakı çevrilmələri aktivləşdirmək üçün zəruri parametrlərdir. Eyni zamanda, qeyd etmək lazımdır ki, vakuumda və ya qazda kristalların İLA zamanı təzyiq, mayədə İLA-da plazma yaranmasına müqayisədə daha az təsir göstərir, çünki plazma buludların genişlənməsi zamanı onun dəyəri o qədər də böyük deyil. Plazma buludunun genişlənməsinin son mərhələsi onun vakuumda və ya ətrafdakı qazda soyuması və kondensasiyasıdır. Yaranan bulud adiabatik olaraq genişlənir və nanosaniyə miqyasında genişləndikcə soyuyur və ətraf mühitdəki qazına təzyiq göstərir. Bu, bulud və ətrafdakı qaz arasındakı interfeysdə şok dalğasının yaranmasına gətirib çıxarır. İnterfeysdə hissəciklərin yavaşlaması bulud daxilində interfeysdən mərkəzə doğru yayılan zərbə dalğalarının əmələ gəlməsinə səbəb olur [132, 149]. Daxili şok dalğalarının bu cür dövrləri bulud daxilində qaz komponentlərinin qızmasına və soyumasına səbəb olur. Bulud soyuduqca içindəki qazın kondensasiyası, nüvələşməsi və aqreqasiyası baş verir ki, bu da nanohissəciklərin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Buludun həddindən artıq yüksək soyutma sürəti qaz sıxlığının və təzyiqin soyutma sürətindən güclü qeyri-xətti asılılığına gətirib çıxarır ki, bu da yaranan hissəciklərin kifayət qədər geniş ölçüdə paylanması müəyyən edir. Nəhayət, interfeysdə hissəciklərin konsentrasiyası parametrlərinin təsiri ilə buludun zəifləməsi nəticəsində ətrafdakı qazda, eləcə də bulud hissəciklərində NZ-lərin diffuz ötürülməsi baş verir.

1.2.3. Maye mühitdə bərk cisimlərin ablyasiyası

Bərk cisimlər mayədə olduğu halda, NZ-lər ətrafdakı mayədə əmələ gəlir və nəticədə kolloid məhlul əmələ gəlir. Vakuumdə (və ya qazda) və mayədəki hədəflərin İLA prosesi arasındakı əsas fərq maye vəziyyətində genişlənən plazma buludunda daha güclü bir məhdudiyyətin yaranmasıdır ki, bu da plazma buludunun genişlənməsinin termodinamik və kinetik xüsusiyyətlərinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. . Bu məhdudiyyət lazerin yaratdığı plazmanı vakuumdə və ya qazda olduğu vəziyyətində olduğundan çox fərqli olan termodinamik vəziyyətə köçürür. Nəticədə plazma buludunun əmələ gəlməsi, çevrilməsi və kondensasiyası prosesləri də fərqlənir.

Mayenin məhdudlaşdırıcı təsirinə görə, yaranan plazma buludu vakuumdə və ya qazda ablyasiya halında olanlarla müqayisədə xeyli yüksək temperatur, təzyiq və sıxlığa malikdir. Çox yüksək temperatura (4000-5000 K), təzyiqə (2-10 GPa) və hissəciklərin sıxlığına (10^{22} - 10^{23} sm⁻³) malik unikal lazerlə induksiya edilmiş plazma yaradılmışdır [41, 53, 149]. Mayədəki İLA, həmçinin plazma bulud hissəciklərinin genişlənməsi, soyuması və kondensasiyası baş verən ətraf mühitin müxtəlif şərtlərinə gətirib çıxarır. Plazma-maye interfeysində mayenin praktiki olaraq plazma temperaturuna qədər qızması müşahidə olunur ki, bu da mayenin buxarlanmasına və sözdə "maye" plazmanın yaranmasına səbəb olur. Vakuumdə və ya qaz şəraitində NZ-lərin əmələ gəlməsi ilə maye mühitdə əmələ gəlməsi arasında olan digər mühüm fərq mayədə ablyasiya zamanı daha sərt sərhəd şərtlərinə görə plazma buludunun soyuma müddətini əhəmiyyətli dərəcədə qısalmasıdır [123]. Nəticədə, daha kiçik orta ölçülü NZ-lər yaradılır. Buludun daha qısa soyuma müddəti də stabil fazalar əmələ gələnə qədər materialın metastabil fazalarının "donmasına" gətirib çıxarır.

1.3. Yarımkeçirici nanohissəciklər

Yarımkeçirici nanohissəciklər tədqiqatçıların böyük marağını cəlb edir. Eksitonun Bor radiusundan kiçik hissəciklərdə baş verən kvant ölçülü effektlər yarımkeçirici nanohissəciklərin elektron və optik xüsusiyyətlərinin təzahüründə əsas rol oynayır [6]. Tipik olaraq, belə hissəciklərin ölçüsü 2 ilə 10 nm arasındadır və

onlar 10^3 - 10^5 atomdan ibarətdir. Optik xassələrin nanohissəciklərin ölçüsündən asılılığı yeni nəsil günəş elementlərinin, lazerlərin, LED-lərin, luminessent etiketlərin və onların əsasında fotokatalizatorların yaradılması üçün imkanlar açır [38, 60].

Nanohissəciklərin ölçüsü azaldıqca elektron və deşiyin ölçülü kvantlaşmış səviyyələri arasında enerji boşluqları artır. Rezonans həyəcanlaşması zamanı (məsələn, uyğun enerjili bir fotonun udulması ilə) elektron yuxarı dolu səviyyədən (valentlik zonadan) aşağı sərbəst səviyyəyə (keçirici zonaya) hərəkət edir. Udma kənarına yaxın yerləşən nanohissəciklərin udma spektrlərində ən aşağı həyəcanlaşma enerjisinin maksimumu ən aydın şəkildə aşkar edilir və həm nanohissəciklərin elektron strukturu, həm də onların ansamblının statistik xüsusiyyətləri haqqında məlumat mənbəyi kimi istifadə oluna bilər [60, 66, 150]. Birinci eksiton maksimumunun enerjisi (effektiv qadağan olunmuş zonanın eni) ilk növbədə nanohissəciyin materialı və ölçüsü (d) ilə müəyyən edilir və kiçik elektrostatik korreksiyalar nəzərə alınmadan qiymətləndirilə bilər:

$$E_{g_{nano.}} = E_g + \frac{2\pi\hbar^2}{\mu d^2} \quad (1.3.1)$$

E_g - yarımkəçirici kristalların qadağan olunmuş zonasının enidir.

Beləliklə, effektiv qadağan olunmuş zonasının eni nanohissəciklərin ölçüsünün təxminən d^{-2} kimi azalması ilə artır. Müxtəlif materiallardan və müxtəlif ölçülərdən istifadə etməklə $\sim 0,5$ ilə $3,5$ - 4 eV diapazonunda effektiv qadağan olunmuş zonasının eninə malik nanohissəciklər əldə etmək mümkündür. Bu, IQ-dən yaxın UV bölgəsinə qədər dalğa uzunluğu diapazonunu əhatə etməyə imkan verir. Sintez metodunu seçmək üçün nanohissəciklərin ölçüləri və onların spektral xüsusiyyətləri arasında əlaqənin müəyyən edilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir: udma və luminessens zolaqlarının spektral mövqeyi, udma əmsalı və udma zolaqlarının eni. Nanoaləmdə yarımkəçirici maddənin bir çox mexaniki, termodinamik və elektrik xarakteristikası dəyişir. Onların optik xüsusiyyətləri də istisna deyil. Onlar da nanoaləmdə dəyişirlər. Bizi normal ölçülü obyektlər əhatə edir və biz buna öyrəşmişik ki, bir cismin rəngi yalnız onun hazırlandığı maddənin xüsusiyyətlərindən və ya rəngləndiyi boyadan

asıldır. Nanoaləmdə bu ideyanın tam olaraq bilindiyi kimi olmadığı ortaya çıxır və bu, nanooptikanı adi optikadan fərqləndirir. Təxminən 20-30 il əvvəl “nanoptika” ümumiyyətlə yox idi. Adi optika kursundan işığın nano-cisimləri “hiss edə” bilmədiyini nəticə çıxarsa, nanooptika necə ola bilər? Onların ölçüləri işığın dalğa uzunluğundan əhəmiyyətli dərəcədə kiçikdir $\lambda=400-800$ nm. İşığın dalğa nəzəriyyəsinə görə, nanoobyektlərin kölgələri olmamalıdır və işıq onlardan əks oluna bilməz. Görünən işığı nanoobyektə uyğun gələn sahəyə yönəltmək də mümkün deyil. Bu o deməkdir ki, nanohissəcikləri görmək mümkün deyil. Lakin, digər tərəfdən, işıq dalğası hələ də hər hansı bir elektromaqnit sahəsi kimi nanoobyektlərə təsir göstərməlidir. Məsələn, yarımkeçirici nanohissəciklərə düşən işıq öz elektrik sahəsi ilə atomun valent elektronlarından birini qopara bilər. Bu elektron bir müddət sərbəst elektrona çevriləcək və sonra yenidən "evə" qayıdacaq, "qadağan olunmuş zolağın" eninə - valent elektronun sərbəst olması üçün tələb olunan minimum enerjiyə uyğun bir kvant işıq verəcək. Beləliklə, hətta nanoölçülü yarımkeçiricilər daha aşağı tezlikli işıq yayarkən onlara düşən işığı hiss etməlidirlər. Başqa sözlə, işıqda olan yarımkeçirici nanohissəciklər flüoresan ola bilər və “qadağan olunmuş zolağın” eninə uyğun gələn ciddi şəkildə müəyyən edilmiş tezlikdə işıq verir. Yarımkeçirici nanohissəciklərin flüoresan qabiliyyəti XIX-cu əsrin sonlarında məlum olsa da, bu hadisə yalnız ötən əsrin sonlarında ətraflı təsvir edilmişdir və ən maraqlısı isə məlum oldu ki, bu hissəciklərin ölçüsü artdıqca bu hissəciklərin buraxdığı işığın tezliyi azalır.

Təcrübələrin göstərdiyi kimi, nanohissəcik məhlulların rəngi onların diametrindən asılıdır. Lüminessensiyanın rənginin, yəni onun tezliyinin nanohissəciklərin ölçüsündən asılılığı o deməkdir ki, “qadağan olunmuş zolağın” eni (ΔE) də hissəcik ölçüsündən asılıdır. Nanohissəciklərin ölçüsü artdıqca, “qadağan olunmuş zolağın” eni ΔE azalmalıdır, çünki $\Delta E = h\nu$. Bu asılılığı aşağıdakı kimi izah etmək olar. Valent elektronunu çıxarmaq və onu keçirici zona keçirmək üçün tələb olunan minimum enerji təkcə atom nüvəsinin yükündən və elektronun atomdakı mövqeyindən asılı deyil. Atomlar nə qədər çox olarsa, elektronu qoparmaq bir o qədər asan olar, çünki qonşu atomların nüvələri də onu özünə çəkir. Eyni nəticə atomların ionlaşması üçün də keçərlidir. Bir hissəcikdəki atomların sayı az olduqda,

onların əhəmiyyətli bir hissəsi səthdə yerləşir, yəni ən yaxın qonşuların orta sayı kristal qəfəsə uyğun gələndən çox azdır. Hissəcik ölçüsü artdıqca, ən yaxın qonşuların orta sayı verilmiş kristal qəfəsə uyğun gələn həddə yaxınlaşır. Əgər atom kiçik hissəcikdədirsə, onu ionlaşdırmaq (bir elektronu çıxarmaq) daha çətindir, çünki orta hesabla belə atomun ən yaxın qonşuları azdır. “Qadağan olunmuş zolağın” eni ΔE metal hissəciklərin iş funksiyası ilə eyni şəkildə yarımkeçirici hissəciyin ölçüsündən asılıdır - hissəcik diametrinin artması ilə azalır. Buna görə də yarımkeçirici nanohissəciklərin fotoluminensens dalğa uzunluğu hissəcik diametrinin artması ilə artır. Yarımkeçirici nanohissəciklər çox vaxt “kvant nöqtələri” adlanır. Öz xüsusiyyətlərinə görə onlar atomlara - nanoölçülü “süni atomlara” bənzəyirlər. Axı, bir orbitdən digərinə hərəkət edən atomlardakı elektronlar da ciddi şəkildə müəyyən edilmiş tezlikdə kvant şüalanması saçır. Ancaq daxili quruluşunu və emissiya spektrini dəyişdirə bilmədiyimiz real atomlardan fərqli olaraq, kvant nöqtələrinin parametrləri onların yaradıcılarından, nanotexnologlardan asılıdır. Kvant nöqtələri canlı hüceyrələrin içərisində müxtəlif strukturları ayırd etməyə çalışan bioloqlar üçün artıq faydalı bir vasitədir. Fakt budur ki, müxtəlif hüceyrə strukturları eyni dərəcədə şəffafdır və rəngli deyil. Buna görə də hüceyrəyə mikroskopla baxsanız, onun kənarlarından başqa heç nə görməyəcəksiniz. Müəyyən hüceyrə strukturlarını görünən etmək üçün müəyyən hüceyrədaxili strukturlara yapışa bilən kvant nöqtələri yaradıldı.

1.4. GaSe və InSe nanohissəciklərinin alınması üsulları

Giriş

Az öyrənilmiş və eyni zamanda perspektivli laylı A^3B^6 tipli yarımkeçiricilərdə kvant hadisələrinin tədqiqi onların əsasında geniş funksional imkanlara malik yeni cihazların layihələndirilməsi üçün böyük perspektivlər açır. Laylardakı atomlar arasındakı ion-kovalent rabitə və aralarındakı zəif van der-Vaals qarşılıqlı təsiri onların fiziki xassələrinin güclü anizotropiyasını müəyyən edir və digər anizotrop yarımkeçiricilər üçün qeyri-adi olan bir sıra təsirlərin müşahidə edilməsinin əsas səbəbidir. Digər tərəfdən, təsir edilən səthində (10^{10} sm^{-2} -dən az) aşağı sıxlıqlı zəif

rabitənin olması səbəbindən laylı yarımkeçiricilər kvant nöqtələrinin əmələ gəlməsi üçün bərk cisim altlığı kimi istifadə edilə bilməsi [64], fullerenlərin, polimerlərin böyüməsi, həmçinin van der Waals epitaksisinin istehsalı üçün [44, 67, 106, 109, 143] günəş elementlərinin istehsalında [65], X-şüaları detektorları, optik çeviricilər, fototətikləyici qurğular və elektromaqnit şüalanma spektrinin ultrabənövşəyi, görünən və yaxın infraqırmızı diapazonlarına malik fotodetektorları laylı kristallara əsaslanan yüksək şüalanma müqavimətinə, fəthəssaslıq və həssaslığa cavab sürətinə görə digərləri ilə müqayisədə üstünlük təşkil edir [74, 93]. Bu birləşmələr yüksək qeyri-xətti həssaslığına görə qeyri-xətti optik xassələrə malikdir və onlarda ikifotonlu udma, işığın parametrik generasiyası, ikinci harmonik generasiya, optik bistabillik, lazer şüalanması və s. kimi təsirlər aşkar edilmişdi. [30, 86]. Nümunə olaraq GaSe istifadə edərək aparılan nəzəri təhlil göstərdi ki, termodinamik mülahizələrdən radiusu 40-48 Å olan nanoborucuqların mövcudluğu mümkündür [143]. Daha sonra, GaSe üçün, onlar lazer və termal induksiya ilə aşındırma yolu ilə əldə edildi. GaSe nanoborucuqlarını üzvi maddələrlə buxarlanma və aşındırma yolu ilə və ya katalizator kimi qızıl nanohissəciklərdən istifadə edərək GaSe-nin termal buxarlanması zamanı buxar-maye-bərk artım mexanizmi vasitəsilə əldə etmək də məlumdur. Nanohissəciklərə (kvant nöqtələrinə) gəlincə, onları əldə etmək üçün bir sıra yüksək temperaturda kimyəvi sintez üsullarından istifadə edilmişdir. Eyni zamanda, D.F. Kelley, V. Chikan 2-6 nm diametrli və dörd monoatomik təbəqə (Se-Ga-Ga-Se) qalınlığında disk formalı GaSe nanohissəcikləri əldə etdi. Nanomaterialların geniş çeşidi arasında nanoelektronika üçün nanostruktur materiallar xüsusi yer tutur. Maddənin nanostrukturlaşdırılması onun fiziki-kimyəvi xassələrinin diapazonunun xüsusi olaraq dəyişməyə imkan verir. Bunun sayəsində ədəbiyyatda proqramlaşdırıla bilən maddə termini meydana çıxdı ki, bu da dar mənada nanostrukturlaşdırma metodundan istifadə edərək verilmiş xüsusiyyətlərinə malik materialların yaradılması kimi başa düşülə bilər. Kristallit ölçülərinin müəyyən həddən aşağı azalmasının kristal strukturunda əhəmiyyətli dəyişikliyə və kvant xassələrinin görünüşünə səbəb ola biləcəyi aşkar edildikdə, müxtəlif maddələrin kiçik hissəciklərinin və nanokristallarının sintezinə maraq xeyli artdı. Kvant effektləri ən

aydın şəkildə hissəcik ölçüsü 10nm-dən az olduqda müşahidə olunur. Nanokristalların sferik forması kvant nöqtələrinin enerji səviyyələrinin optimal diskret spektrinə nail olmaq üçün çox vacibdir. Sulu məhlullardan kimyəvi çökmə üsulu molekulyar şüa epitaksisi və ya litoqrafiya üsullarına nisbətə xeyli kiçik ölçülü yarımkeçirici nanokristalları əldə etməyə imkan verir. Kimyəvi çökmə zamanı kristallitlərin əmələ gəlməsi və məhlulda böyüməsi nanokristallitlərin sferik formaya yaxın formaalmasına, molekulyar şüa epitaksiyası və ya elektrokimyəvi çökdürmə ilə isə nazik təbəqələrin alınmasında qeyri-sferik formaya gətirib çıxarır.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, hal-hazırda A^3B^6 yarımkeçirici birləşmələrinin, xüsusi ilə də GaSe və InSe kristallarının, nanozərrəciklərinin hazırlanmasına çox böyük əhəmiyyət verilir. Bu maddələrin nanozərrəciklərini müxtəlif üsullarla hazırlamaq mümkün olmuşdur. [109] işində GaSe nanozərrəcikləri şüşə matrisa üzərində alınmışdır. Bunun üçün şüşə qırıntıları və əsas komponentlər olan Ga və Se maddələri stexiometrik tərkibdə kvarts ampulaya doldurulmuşdur. Bu komponentlər şüşə matrisanın yalnız 5%-ni təşkil edirdi. Yüksək vakuumda olan kvarts ampula 1200°C temperaturuna qədər qızdırılmışdır. Qızdırılma müddəti 90 dəqiqə olmuşdur. Sonra xüsusi proqram üzrə alınmış maddə 850°C temperaturuna qədər soyudulmuş və bu temperaturda 60 dəqiqə saxlanılmışdır. Nəhayət alınmış maddə otaq temperaturuna qədər soyudulmuşdur.

S.İ. Drapak və başqaları İTO – GaSe heteroqatıqları hazırlamağa müvəffəq olmuşlar. Alınmış heteroqatıqlar ölçüləri 5-6 nm olan Ga_2O_3 maddəsinin üzərinə çəkilmişdir. Məlum olmuşdur ki, belə İTO-GaSe heteroqatıqlarında yükdaşıyıcıların bütün köçürmə mexanizmləri dəyişir; V_{oc} -nin qiyməti iki dəfə, elektrolüminessenssiyanın qiyməti bir tərtib artır; həmçinin Günəş enerjisinin effektiv çevrilməsi iki dəfədən çox olmuşdur) [67].

Nanozərrəciklər Günəş batareyaların hazırlanmasında mühüm rol oynayır. Nanotexnologiya Günəş çeviricilərinin iqtisadi effektivliyini artırma bilər. Müəyyən edilmişdir ki, zərrəciklərin ölçüsündən asılı olaraq onların xassələri dəyişir. Xüsusi halda, zərrəciklərin ölçüləri udma oblastının həddlərini təyin edir və bununlada onların rəngini təyin edir. Zərrəciyin ölçüsünü dəyişməklə onların rənglərini tamami

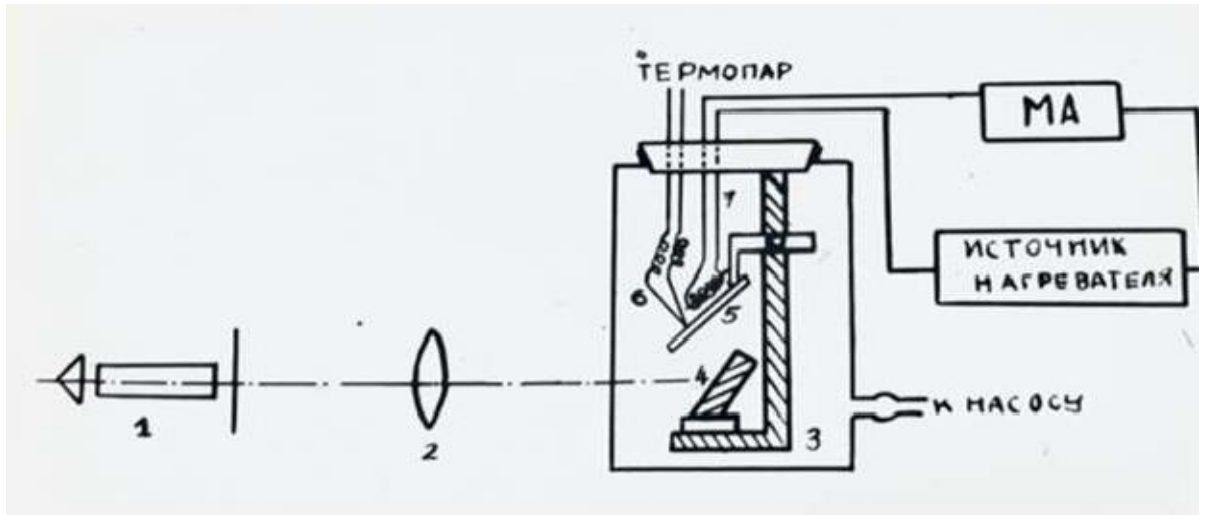
ilə dəyişmək olar. Onlar nanozərrəciklərin elə optimal ölçülərinə nail olmuşlar ki, bu zərrəciklər infraqırmızı oblastdan başqa, spektrin bütün görünən oblastında udma qabiliyyətinə malik olsunlar. Nanozərrəciklərin infraqırmızı oblastda həssas olması gərginliyi azalda bilər. Optimal ölçüdə olan nanozərrəciklər tünd-qırmızı rəngə, demək olar ki, qara rəngə malikdirlər. Hal-hazırda Günəş batareyaları Si –dan hazırlanır. Si-də kənar aşqarların olması belə elementlərin effektivliyini məhdudlaşdırır. Böyük yarımkeçirici elementlərin kimyəvi təmizlənməsi çox baha başa gəlir. Məhz bu zaman nanotexnologiya koməyə gəlir. Əgər götürülmüş maddəni saysız-hesabsız (milyonlarla) nanohissəciklərə ayırsaq, onların az bir hissəsində aşqar ola bilər, yerdə qalan daha çox zərrəciklər kimyəvi təmiz olacaqlar. Bu məqsədlə InSe yarımkeçirici nanozərrəciklərdən istifadə olunmasına üstünlük verilir. Si kristallarından nanohissəciklərin alınması çətin olduğundan InSe nanohissəciklərindən Günəş elementlərinin hazırlanması daha perspektivlidir. Məqsəd böyük ölçüdə, güclü və ucuz qiymətə Günəş elementləri hazırlamaq lazımdır. Ancaq bu zaman Günəş elektroenerjisi üzvi yanacaq ilə rəqabət apara bilər. Hal-hazırda Günəş enerjisini elektrik enerjisinə çevirmək üçün bir çox yarımkeçiricilərin nanohissəciklərinin alınma texnologiya intensiv inkişaf etdirilir.

Z.D. Kovaluk və başqaları termik oksidləşmə zamanı layvari InSe üzərində nanoölçülü heteroqəçid almışlar [67]. γ -politip InSe Bridjmen üsulu ilə alınmışdır. Deşik keçiriciliyi almaq üçün Cd (kadmium) istifadə olunmuşdur. Kadminin 0.1% maddəyə daxil olması 10^{14} sm^{-3} miqdarda kompensə olunmamış akseptorların yaranmasına səbəb olmuşdur. In_2O_3 – InSe heteroqəçidi hazırlamaq üçün p-InSe–dən istifadə olunmuşdur. Nümunələr otaq temperaturunda 693 K-ə qədər qızdırılmışdır. Sonrakı soyutma 40 K/dəqiqə sürəti ilə həyata keçirilmişdir. Nanoquruluşun morfologiyası atom mikroskopu vasitəsi ilə təyin edilmişdir. Nanohissəciklərin ölçüləri 10 nm-dən artıq olmamışdır.

1.4.1. Lazer şüalanmasının təsiri altında GaSe və InSe nazik təbəqələrinin alınması

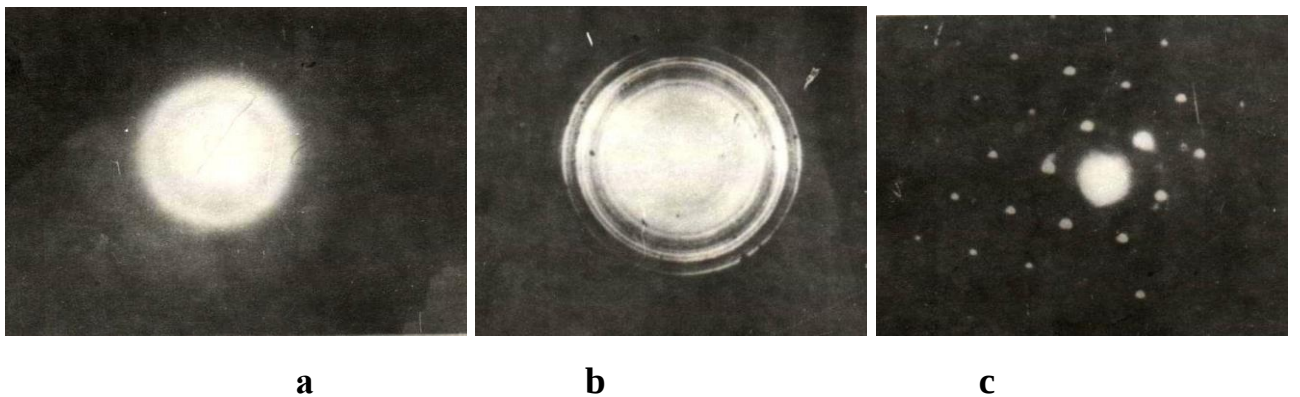
Kompleks birləşmələrin nazik təbəqələrinin alınması buxarlanma

temperaturunda maddənin parçalanması ilə bağlı böyük çətinliklərlə əlaqələndirilir. Buna görə, tez-tez diskret buxarlanma üsulundan istifadə olunur, burada bir maddənin hissəciklərinin ani buxarlanması səbəbindən çökdürülmüş çöküntü orijinala yaxın bir stokiometrik tərkibə malikdir. Bununla belə, diskret buxarlanmadan müvəffəqiyyətlə istifadə etmək üçün bu maddənin bütün maddələr üçün hazırlana bilməyən nazik, homogen və sərbəst axan tozuna sahib olmaq lazımdır. Nazik təbəqələrin istehsalının ənənəvi üsulları ilə müqayisədə, lazer şüasından istifadə edərək nazik təbəqələrin çökdürülməsi üsulu aşağıdakı üstünlüklərə malikdir: nazik təbəqələrin səthində şüalanma enerjisinin əhəmiyyətli konsentrasiyası, buxarlanma sürətlərinin geniş diapazonu; buxarlanan maddənin çirklənmə mənbələrinin olmaması, bütün buxarlanma parametrlərinə yüksək dəqiqliklə nəzarət, daha yüksək keyfiyyətli nazik təbəqələrin alınması (kimyəvi tərkibinə görə), ənənəvi üsullarla buxarlana bilməyən maddələrdən nazik təbəqələrin istehsalı, mikroskopik olaraq nazik təbəqələrin istehsalı. sahələri, prosesin daha çox çevikliyi və rəqəmsal proqram nəzarəti ilə avadanlıqdan istifadə imkanları. Lazer şüalanmasının istifadəsi, demək olar ki, bütün maddələrə tətbiq edildiyi kimi, bir maddənin kristallarını dərhal buxarlamağa imkan verir. Ədəbiyyatda lazerdən istifadə edərək nazik təbəqələrin hazırlanmasının mümkünlüyünü müzakirə edən bir neçə mənbə var. Adətən bunlar elementar yarımkəçiricilərin və ya ikiqat birləşmələrin nazik təbəqələridir [4, 11, 17]. Bu işdə lazer şüasının təsiri altında qallium və indium selenidlərinin nazik təbəqələri alınmışdır [22]. Çökmə Q-switched rejimində işləyən yaqut və neodim lazerlərindən istifadə etməklə həyata keçirilmişdir. Nümunənin səthində enerji axınının sıxlığı təxminən 10^9 Vt/sm² idi. Filmlər həm izotrop altlıqlarda (şüşə, əridilmiş kvars), həm də NaCl tək kristallarında və slyuda listlərində (muskovit) yerləşdirilmişdir. Altlıq hədəfdən 20mm məsafədə yerləşdirildi və onların temperaturu T_p 50 ilə 300 °C arasında dəyişdi. Çökdürülmə 10^{-5} mm Hg st. təzyiqdə vakuumda aparıldı (şəkil 1.4.1.1). Hər impulsa uyğun alınan nazik təbəqələrin qalınlığı bir neçə yüz angstrom idi. Nazik təbəqələrin strukturu ötürülən və əks olunan elektron şüalarında elektron difraksiya aparatından istifadə etməklə öyrənilmişdir.



Şəkil 1.4.1.1. Lazer şüalarının təsiri altında nazik GaSe və InSe nazik təbəqələrinin alınması üçün eksperimental qurğunun sxematik təsviri.

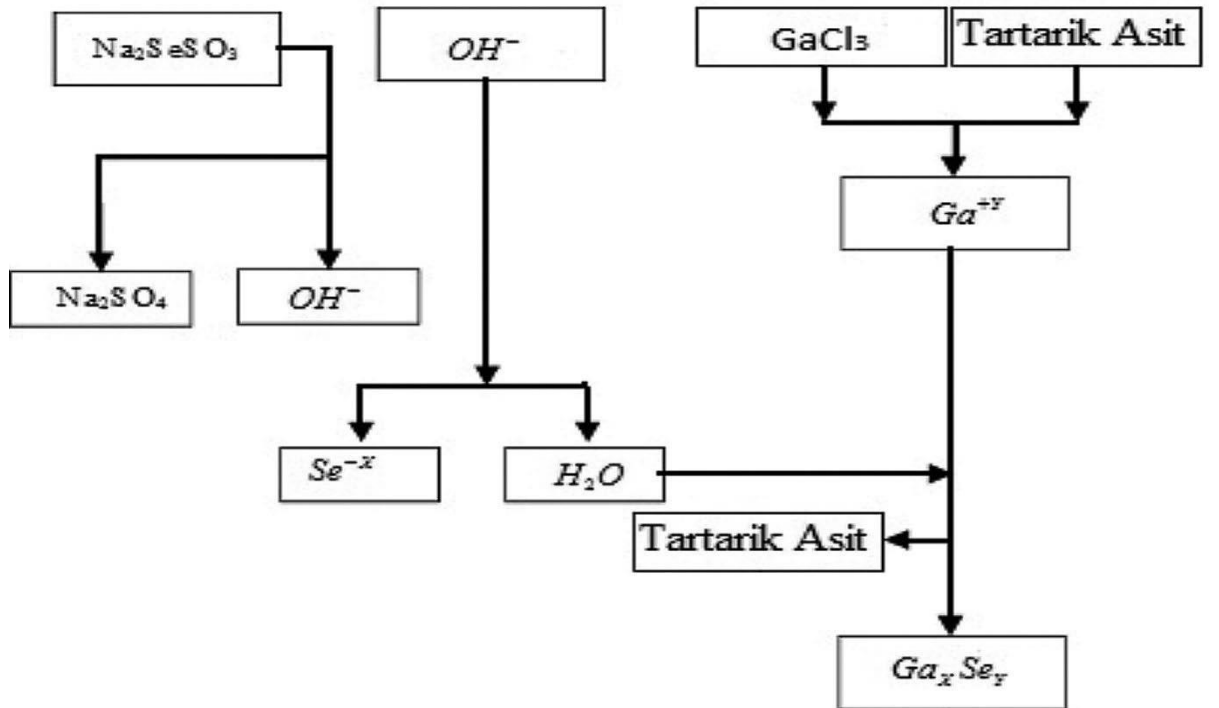
Şəkil 1.4.1.2-də müxtəlif T_p temperaturlarında NaCl üzərində çökdürülmüş nazik təbəqələrin electron difraksiya nümunələri göstərilir. GaSe və InSe-nin poli və monokristal nazik təbəqələri müvafiq olaraq altlığın temperaturu 230 və 300°C olduqda əldə edilir, electron difraksiya nümunələrinin yuxarıda qeyd olunan nəticələri çökdürülmüş nazik təbəqələrin parametrləri ilə başlanğıc material arasında yaxşı uyğunluğu göstərir. Lazer şüalarının həyəcanlaşdırma vəziyyətində epitaksiya temperature termal buxarlanma ilə nazik təbəqələrin çökməsi vəziyyətindən bir qədər aşağıdır.



Şəkil 1.4.1.2. Müxtəlif altlıq temperaturlarında T_p : a-230 °C, b-270 °C, c-300 °C-də NaCl altlığına çökən InSe nazik təbəqələrinin elektron difraksiya nümunələri.

1.4.2. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə GaSe və InSe nanohissəciklərinin alınması

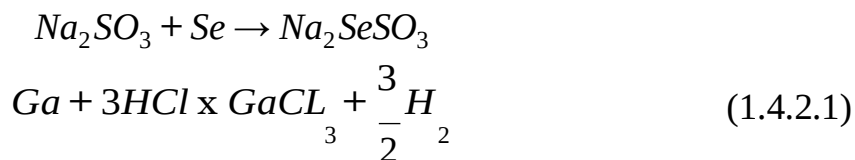
GaSe nanohissəcikləri kimyəvi çökdürmə (M-CBD) [22] üsulu ilə əldə edilmişdir. Bu zaman altlıqların, kompozisiyaların hazırlanması və alınması prosesinin özü mühüm rol oynayır. Altlıq olaraq şüşə götürüldü və GaSe kristalları seçilmişdir. GaSe kristalları Bridjmen üsulu ilə yetişdirildi. Kristal nümunənin ölçüləri $10 \times 6 \times 0,5 \text{ mm}^3$ idi. Şüşə altlıqlar əvvəlcə kalium dikromat və sulfat turşusunun məhlulunda hərtərəfli təmizlənmiş, sonra ardıcıl olaraq xlorid turşusu, aseton və distillə edilmiş suda dəfələrlə yuyulmuş və yuyulduqdan sonra vakuum qurutma sobasında qurudulmuşdur. Şüşə altlıqda nazik GaSe nazik təbəqələri natriumselenosülfat (Na_2SeSO_3) və qalliumxlorid (GaCl_3) olan məhluldan hidrokimyəvi çökmə yolu ilə alınmışdır. GaSe birləşməsinin nazik təbəqələrinin və nanohissəciklərinin alınması prosesi Şəkil 1.4.2.1-də göstərilən sxem üzrə aparılmışdır.



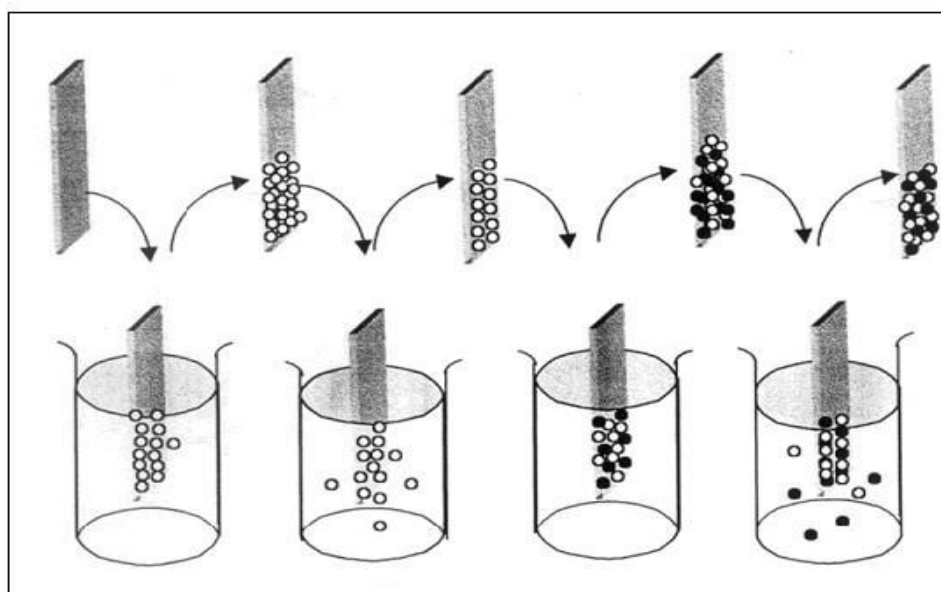
Şəkil 1.4.2.1. GaSe nanohissəciklərinin alınması mexanizminin sxemi.

İlkin maddələr kimi aşağıdakı yüksək təmiz maddələrdən istifadə edilmişdir: Se, Ga, Na_2SO_3 və HCl. Əvvəlcə Na_2SeSO_3 və GaCl_3 birləşmələri aşağıdakı

reaksiyalara əsasən sintez edilmişdir:



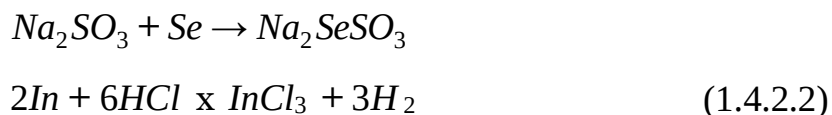
Sonra natrium selenosülfat və qaliumxloridin sulu məhlulları stoxiometrik tərkibə uyğun tərkiblə GaSe əmələ gəlməsi üçün tələb olunan nisbətdə hazırlanmışdır. Altlıqlar bu məhlulda 1-10 dəqiqə saxlanılır. Sonra GaSe birləşməsinin nanohissəcikləri aşağıdakı ardıcılıqla yetişdirildi: mayeləri olan dörd küvetdən istifadə edildi. Birincidə qaliumxlorid məhlulu, ikincisi distillə edilmiş su, üçüncüsü natrium selenosülfat məhlulu, dördüncüsü də distillə edilmiş su idi. Altlıqlar bu qablarda ardıcıl olaraq 20, 10, 15 və 10 san. saxlanılıb. Bu proses ardıcılıqla 30 dəfə təkrarlandı (şək. 1.4.2.2).



Şəkil 1.4.2.2. GaSe nanohissəciklərinin alınmasının texnoloji sxemi.

InSe nanohissəcikləri kimyəvi çökdürmə üsulu ilə əldə edilmişdir (Modified Chemical Bath Deposition, M-CBD) [14]. Bu üsulda reaksiya otaq temperaturunda aparılıb, maddənin rezorbsiya sürətinə dəqiq nəzarət edilir, istifadə olunan materialların konsentrasiyası nisbəti reaksiyada məqsədyönlü seçilir. İlk xammal kimi yüksək təmiz maddələrdən istifadə edilmişdir: Se, In, Na_2SO_3 və HCl . Se və elementlərin təmizliyi 99,99998% təşkil etmişdir. Əvvəlcə Na_2SeSO_3 və $InCl_3$

birleşmələri aşağıdakı reaksiyalara əsasən sintez edilmişdir:



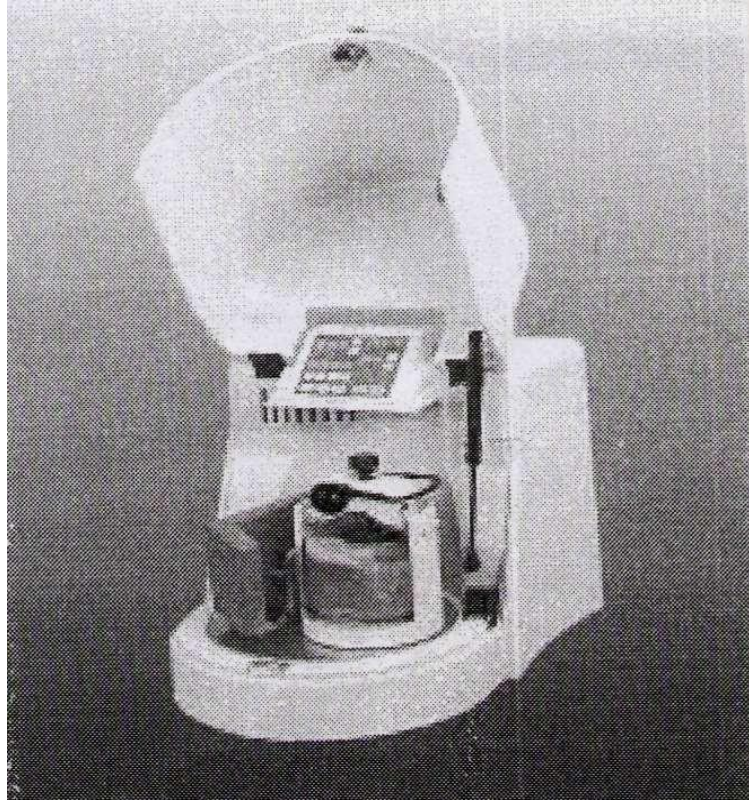
Sonra natrium selenosülfat və indium xloridin sulu məhlulları stoxiometrik tərkibə uyğun tərkiblə, InSe əmələ gəlməsi üçün tələb olunan nisbətdə hazırlanmışdır. Məhlulların ion aktivliyi pH ≈ 5 idi və lazım gələrsə, tartaric turşusu əlavə edilməklə tənzimlənir. Sonra InSe nanohissəciklərinin böyüməsi GaSe-də olduğu kimi eyni ardıcılıqla aparıldı: mayelər olan dörd küvetdən istifadə edildi. Birincisində indium xlorid məhlulu, ikincisində distillə edilmiş su, üçüncüsü natrium selenosulfat məhlulu, dördüncüsü isə distillə edilmiş su idi. Altlıqlar bu qablarda ardıcıl olaraq 20, 10, 15 və 10 san. saxlanılıb. Bu proses ardıcıl olaraq 35-40 dəfə təkrarlandı (bax. şəkil 1.4.2.2).

1.4.3. GaSe nanohissəciklərinin mexaniki əzmə yolu ilə hazırlanması

Mexaniki təsir kristalda elastik gərginliklərin yaranmasına səbəb olur. Kristal qəfəsin anizotropiyasına, elektron və ion xassələrinin xüsusiyyətlərinə, strukturda kimyəvi rabitələrin təbiətinə və enerjisində fərqliliklər, elastik gərginliklərin relaksasiyası müxtəlif mexanizmlərlə baş verə bilər. Belə mexanizmlər vibrasional həyəcanlaşdırma, electron həyəcanlandırma və kimyəvi rabitələrin ionluq dərəcəsinin dəyişməsi, rabitələrin qırılması, atomların yenidən təşkili, atomların və ionların vəziyyətini dəyişməsi ola bilər. Bərk cismə tətbiq edilən mexaniki təsirlərin intensivliyini və xarakterini dəyişdirməklə mexaniki aktivləşdirmə nəticəsində alınan materialların xassələrinə nəzarət etmək mümkündür. Kristalların mexaniki aktivləşdirilməsini müşayiət edən ən ümumi təsirlərdən biri maddənin hissəciklərinin üyüdülməsinə səbəb olan makrokristalların və makrokristallitlərin parçalanmasıdır. Parçalamadan əvvəl defektlərin yığılması, qarşılıqlı təsiri və konsentrasiyası, çatların əmələ gəlməsi və Kristal boyunca yayılması prosesləri baş verir. Mexaniki dağıdıcı üsul ölçüsü onlarla və yüzlərlə nanometr olan hissəciklər əldə etməyə imkan verir. Üyütmə üçün top, vibrasiya, plentar və digər dəyirmanlar istifadə olunur. Hissəcik

ölçüsü materialın ərimə temperaturundan və üyüdülmə müddətindən (bir neçə saatdan bir neçə günəqə dər) asılıdır. Materialın ərimə temperature nə qədər yüksək olarsa və üyüdülmə müddətinə qədər uzun olarsa, bir o qədər kiçik hissəcik ölçüsünə nail olmaq olar. Bu işdə [1, 15] GaSe nanohissəcikləri əzməklə əldə edilmişdir.

GaSe nanohissəcikləri “Pulverisette” cihazı vasitəsi ilə hazırlanmışdır. Cihazın quruluşu şəkil 1.4.3.1-də verilmişdir. Tədqiq olunan maddə cihazın içərisindəki küvetə qoyularaq, ağır kürə şəklindəki dəmirlərin arasında yerləşdirilmişdir. Kürələr fırlandıqca maddə onlar arasında yavaş-yavaş kiçik hissəciklərə parçalanır. 150 saat fasiləsiz iş müddətində GaSe kristallarının kiçik ölçülü hissəciklərini əldə etmək mümkün olmuşdur.



Şəkil 1.4.3.1. Pulverisette cihazının ümumi görünüşü.

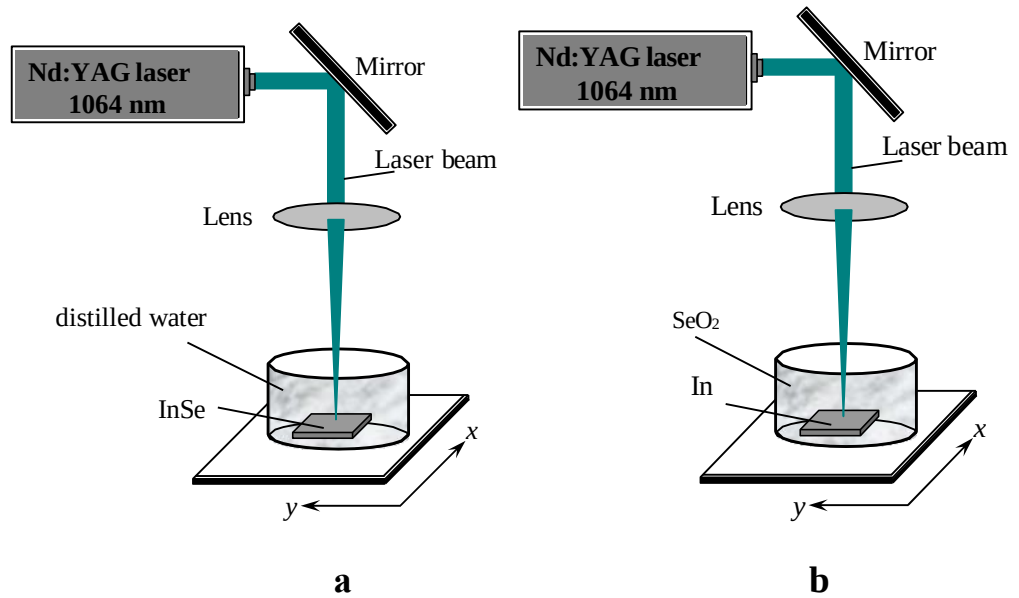
1.5. Lazer ablyasiyası ilə InSe və GaSe nanohissəciklərinin sintezi

1.5.1. Mayədə lazer ablyasiyası ilə InSe nanohissəciklərinin alınması

Yüksək qeyri-xətti optik xassələrinə, yüksək electron yüüklülyə və düz keçidə uyğun qadağan olunmuş zolağın eninə görə İndium selenin (InSe) zəif tədqiq edilmiş və eyni zamanda perspektivli yarımkəçirici birləşmə olması və InSe nanostrukturların istehsalı və tədqiqi onların yüksək diapazonda, məsələn sürətli

elektronika, günəş batareyaları və optoelektronikanın digər sahələrində tətbiqi üçün geniş imkanlar açır. InSe kristalındakı laylardakı atomlar arasındakı ion-kovalent rabitə və aralarındakı zəif Van der-Vaals qarşılıqlı təsiri onların fiziki xassələrinin güclü anizotropiyasını müəyyən edir və digər anizotrop yarımkeçiricilər üçün qeyri-adi olan bir sıra təsirlərin müşahidə edilməsinin əsas səbəbidir. İndium monoselenidinin ultranazik nanolayları onları digər ikiölçülü kristallardan keyfiyyətcə fərqləndirən unikal fiziki xüsusiyyətlərə malikdir. Alınan indium monoselenidinin ikiölçülü nümunələrində electron yürüklülüyü ən yüksəkdir ($\sim 9000 \text{ sm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). Bu parametrlər onların əsasında yaradıla bilən cihazların məhsuldarlığının artırılması baxımından son dərəcə vacibdir. Alimlərin fikrincə, indium monoselenidinin gələcək praktik tətbiqi üçün geniş perspektivləri var, çünki onun nano layları qrafen və bəzi digər funksional ikiölçülü kristallarla birləşdirildikdə müasir elektronikanın əsas materialı kimi silikonla (Si) rəqabət aparmaq üçün hər cür şansa malikdir.

İlk dəfə olaraq biz InSe nanohissəciklərini mayədə lazer ablyasiyası ilə sintez edilmişdir. Başlanğıc materialları 1:1 atom nisbətində indium və yüksək saflıqdakı selen dənəcikləri (99,999%) qarışdırmaqla hazırlanmışdır. Qatqısız InSe kristalları evakuasiya edilmiş kvarts borusunda (10^{-5} Torr) Bridgman-Stockbarger üsulu ilə yetişdirilmişdir. Şüalanma mənbəyi kimi dalğa uzunluğu 1064, 532 və 335 nm olan şüalanma yaratmaq üçün nəzərdə tutulmuş 2-ci və 3-cü harmonikaların daxili generatorları olan impulsu Nd:YAG lazerindən istifadə edilmişdir. Lazer impulsunun müddəti 10 ns, impulsun təkrarlanma tezliyi 10 Hz, maksimum güc isə $\sim 12 \text{ MVt}/\text{sm}^2$ idi. Şüalanma intensivliyi kalibrlənmiş neytral işıq filtrlərindən istifadə etməklə dəyişdirildi. Eksperimental qurğunun sxematik təsviri şəkil 1.5.1.1,a-da göstərilmişdir. Lazer ablyasiyası zamanı toplayıcı linza ($f = 11 \text{ sm}$) ilə fokuslanmış dalğa uzunluğu 1064 nm olan lazer şüalanması 1,5 sm diametrli GaSe kristalını ablyasiya üçün istifadə edilmişdir. Lazer ablyasiyası heç bir səthi aktiv maddə əlavə edilmədən, distillə edilmiş suda kvarts küvetdə aparılmışdır. Ablyasiya prosesi lazer şüalarının impulsunun 10 Hz tezliyində 10 dəqiqə müddəti ilə hər impulsda 135 mJ lazer enerjisi ilə normal atmosfer təzyiqində həyata keçirilmişdir.

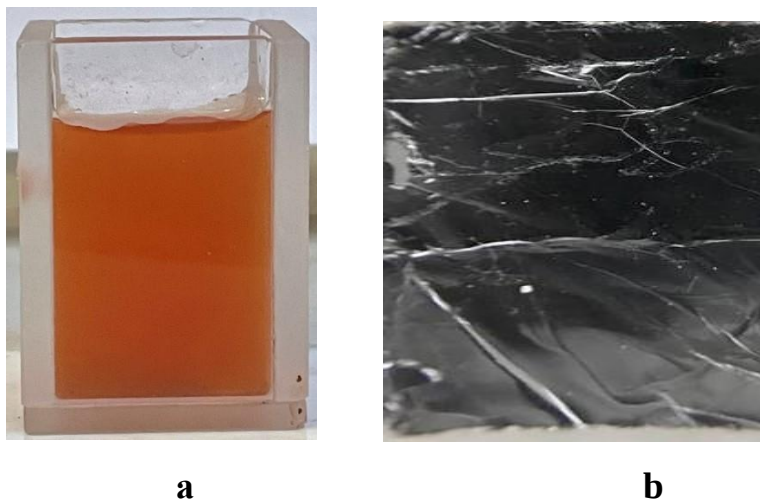


Şəkil 1.5.1.1. a – Maye mühitdə Kristal əsasında InSe nanohissəciklərinin ablyasiyası üçün eksperimental qurğunun sxematik diaqramı, **b** – Indium elementi və SeO_2 məhlulu əsasında InSe nanohissəciklərinin ablyasiyası üçün eksperimental qurğunun sxemi.

Şəkil 1.5.1.2,a-da lazer ablyasiyası ilə alınan InSe nanokolloid məhlulunun fotosəkili göstərilir. Şəkildən görüldüyü kimi, colloid məhlulun rəngi açıq-narıncı (a), InSe kristalları isə tünd –boz rəngdədir (b).Yuxarıda göstərilənlərdən görüldüyü kimi, lazer ablyasiyası zamanı Bridgman-Stockbarger üsulu ilə yetişdirilmiş InSe kristallarından istifadə edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, yarımkeçirici kristalların müxtəlif üsullarla yetişdirilməsi (Bridgeman, Zona əriməsi, Çoxralski və s.) heç də sadə texnoloji iş deyil. Bir qayda olaraq, yüksək temperatur ($\sim 1000^\circ\text{C}$), çox vaxt (bəzən bir neçə gün), çoxsaylı texniki avadanlıq və s. tələb olunur. Bundan əlavə, kristalın alınması prosesində aşqarlar, defektlər, dislokasiyalar və s. meydana gəlir.

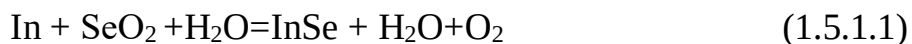
Buna görə də, yarımkeçirici kristallar əsasında lazer ablyasiyası ilə nanohissəciklərin istehsalının məlum üsulu ilə yanaşı, biz yarımkeçirici nanohissəciklərin sintezi üçün tamamilə fərqli bir üsul təklif edirik. Bu üsul nanohissəciklərin müvafiq məhlullarda onların tərkib atomlarından istifadə etməklə lazer ablyasiyası ilə sintezinə əsaslanır. Eksperimental tədqiqatlarımızın göstərdiyi kimi, bu üsulla əldə edilən nanohissəciklərin struktur xüsusiyyətləri və optik xassələri

böyük ölçülü kristallardan alınan nanohissəciklərin oxşar xüsusiyyətlərini xeyli üstələyir. SeO₂ məhlulu ilə In atomlarından istifadə edərək lazer ablyasiya üsulu ilə InSe nanohissəcikləri sintez edilmişdir.



Şəkil 1.5.1.2. a-Maye mühitdə lazer ablyasiyası ilə alınmış InSe nanokolloid məhlulu, **b-** InSe nazik təbəqəsinin təsviri.

İlkin maddələr kimi SeO₂ məhlulunda yüksək saflıqda olan In (99%) elementindən istifadə edilmişdir. Reaksiya aşağıdakı düstura görə baş verdi:



Təcrübələr impulsu Nd:YAG lazeri ilə də aparılıb. Lazer parametrləri (dalğa uzunluğu, generasiya tezliyi, impuls müddət, güc və s.) əvvəlki işdə istifadə olunan məlumatlara uyğundur. InSe kristalının lazer ablyasiyası təmiz In və 5 ml SeO₂ məhlulu olan kvarts küvetdə hər hansı səthi aktiv maddələr əlavə edilmədən həyata keçirilmişdir (şək. 1.5.1.1,b). Ablasiya prosesi ~10 dəqiqə ərzində 135 mJ impuls enerjisi ilə 1064 nm dalğa uzunluğuna malik lazer şüalanması ilə həyata keçirilmişdir.

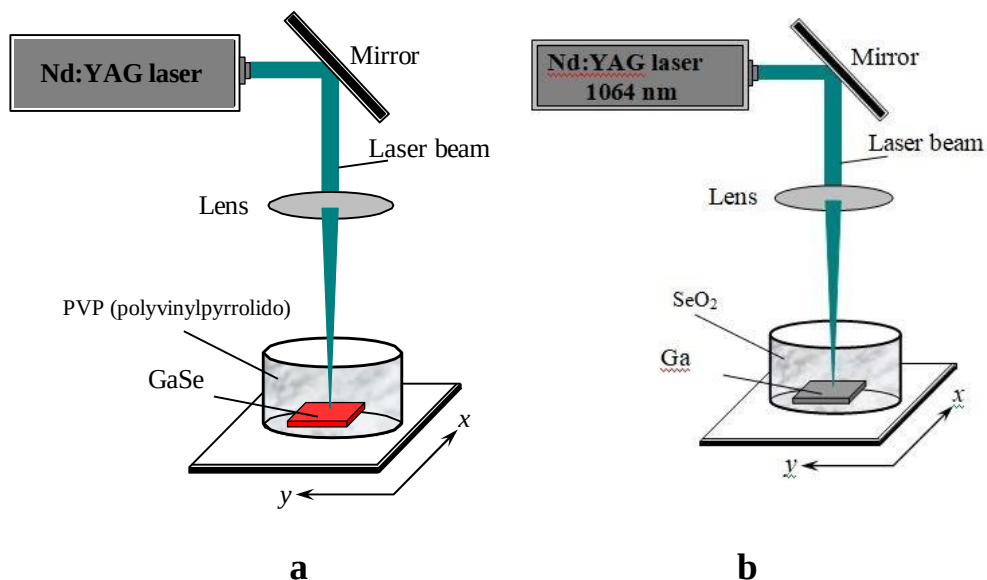
1.5.2. Mayədə lazer ablyasiyası ilə GaSe nanohissəciklərinin alınması

GaSe yarımkəçirici kristalları laylı quruluşuna (laylar boyunca kovalent rabitə və laylar arasında zəif Van-der-Vaals rabitəsi), yüksək qeyri-xətti polyarizasiya qabiliyyətinə, optik homogenliyə, yüksək eksiton əlaqə enerjisinə (~20 meV) və təbii güzgü səthinin olmasına görə optoelektronikanın əsas elementlərindən birinə

çevrilmişdir [2, 3, 5, 10, 20, 23, 122, 126]. Bu kristalların tətbiq dairəsini genişləndirmək imkanlarından biri də ölçü effektlərinə görə xassələrinin dəyişdirilməsidir. GaSe əsaslı nanostrukturaların sintezi üçün müxtəlif üsullar məlumdur [13, 19, 28, 57, 59, 121, 135]. Məsələn, [59]-də GaSe nanohissəcikləri CdSe və InP nanohissəciklərinin məlum yüksək temperaturda sintezinin modifikasiyası olan üsulla sintez edilmişdir. GaSe-nin sintezi trioktilfosfin (TOR) və fosfinoksidin (TORO) yüksək temperaturlu məhlulunda metal-üzvi birləşmənin (GaMe_3) trioktilfosfin selenium ilə reaksiyasına əsaslanır. Biz həmçinin tərkibində natrium selenosülfat (Na_2SeSO_3) və qalliumxlorid (GaCl_3) olan məhluldan hidrokimyəvi çökmə yolu ilə GaSe nanohissəciklərini əldə edilir [19, 126].

Bu bölmədə biz mayelərdə lazer ablyasiyasından istifadə edərək GaSe nanohissəciklərinin əmələ gəlməsini bildiririk. Mayelərdə nanohissəciklərin lazerlə ablyasiyası sadəliyi, səthi aktiv maddələrə ehtiyacın olmaması, sintez edilən nanohissəciklərin ölçü və formasına yaxşı nəzarət edilməsi ilə böyük maraq doğurmuşdur [13, 28, 57, 126]. Bu üsulda lazer şüalarının sel sıxlığı, lazer şüalanmasının dalğa uzunluğu, impuls müddəti kimi bir çox parametrlər sintez edilən nanohissəciklərin xüsusiyyətlərinə təsir göstərə bilər.

Götürülmüş kristal Bridjmen üsulu ilə yetişdirilmiş, nominal olaraq qatqısız GaSe kristalı idi. Şüalanma mənbəyi kimi 1064, 532 və 335nm dalğa uzunluğunda şüalanma yaratmaq üçün nəzərdə tutulmuş daxili 2-ci və 3-cü harmonic generatorları olan impulsu Nd:YAG lazerindən istifadə edilmişdir. Lazer impulsunun müddəti 10 ns, maksimal gücü isə $\sim 12 \text{ MVt/sm}^2$ olmuşdur. Şüalanma intensivliyi kalibrlənmiş neytral işıq filtrlərindən istifadə etməklə dəyişdirildi. Eksperimental qurğunun sxematik təsviri şəkil 1.5.2.1,a-da göstərilmişdir. Lazer ablyasiyası zamanı toplayıcı linza ($f=11 \text{ sm}$) ilə fokuslanmış dalğa uzunluğu 1064 nm olan lazer şüalanması 1,5 sm diametrli GaSe kristalını ablyasiya üçün istifadə edilmişdir. GaSe kristalının lazer ablyasiyası 5ml PVP (polivinilpirolido) olan kvarts küvetdə heç bir səthi aktiv maddə əlavə edilmədən həyata keçirildi. Ablyasiya prosesi lazer şüalarının impulsunun 10 Hz tezliyində 10 dəqiqə müddəti ilə hər impulsda 135 mJ lazer enerjisi ilə normal atmosfer təzyiqində həyata keçirilmişdir.



Şəkil 1.5.2.1. a – Maye mühitdə Kristal əsasında GaSe nanohissəciklərinin ablyasiyası üçün eksperimental qurğunun sxematik təsviri; **b** – Ga elementi və SeO₂ məhlulu əsasında GaSe nanohissəciklərinin ablyasiyası üçün eksperimental qurğunun sxematik təsviri.

Şəkil 1.5.2.2-də maye mühitdə GaSe-nin lazer ablyasiyası yolu ilə əldə edilən colloid məhlulların foto şəkilli göstərilir. Təcrübələrin göstərdiyi kimi, nanosaniyəlik lazer impulsları kristalın səthində ərimə və buxarlanma yaratmaqla materialın ablyasiyasına səbəb olur ki, bu da lazer şüasının materialın səthinə düşmə nöqtəsində ablyasiya olunmuş hissəciklərin plazma şleyfinin əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır ki, bu hal ablyasiya zamanı parlaq işıqlanma kimi müşahidə olunur. Nanohissəciklər adiabatik soyuması səbəbindən plazma şleyf hissəciklərinin kondensasiyası zamanı buxar fazasında nüvələşmə yolu ilə əmələ gəlir. Lazer şüasının təsir nöqtəsində materialla təmasda olan maye materialın səthi ilə eyni yüksək temperatur qədər qızdırılır, nəticədə maye buxar əmələ gəlir ki, bu da öz növbəsində nanohissəciklər əmələ gələrkən qarşılıqlı təsir göstərə bilir. Ətrafdakı mayenin buxarlanması və maye buxar şleyfinin əlavə təzyiqi son nəticədə şleyfin havada və ya vakuumda genişlənməsi ilə müqayisədə şleyf genişlənməsinin maksimum həcmi azaldır. Bu, havada və ya vakuumda əldə edilən nanohissəciklərin ölçüləri ilə müqayisədə daha kiçik diametrlili nanohissəciklərin paylanması ilə nəticələnən daha yüksək nüvələşmə sürəti ilə nəticələnir. Müəyyən edilmişdir ki, kolloidal GaSe-nin təzə suspenziyasının

rəngi lazer şüalanma axınının sıxlığından asılıdır. Aşağı lazer intensivliyində sintez edilən GaSe nanohissəcikləri üçün rəng açıq-narıncı olub, şəkil 1.5.2.2-də göstərildiyi kimi, lazerin intensivliyi artırdıqdan sonar tünd-narıncıya çevrildi.

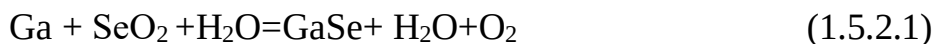
Qeyd etmək lazımdır ki, yuxarıda qeyd edildiyi kimi, lazer ablyasiyası zamanı hədəf material kimi Bridjmen üsulu ilə yetişdirilmiş GaSe kristallarından istifadə edilmişdir. Bununla belə, nəzərə almaq lazımdır ki, bu üsul GaSe kristallarının yetişdirilməsini tələb edir, bu heçdə sadə texnoloji proses deyil.



Şəkil 1.5.2.2. Maye mühitdə GaSe-nin lazer ablyasiyası ilə əldə edilən colloid məhlul.

Digər tərəfdən, laylı A^3B^6 kristallarının defektli quruluşa malik olduğu məlumdur, ona görə də GaSe kristallarından istifadə edərək lazerlə ablyasiyası zamanı sintez edilən nanohissəciklərdə bu defektlərin olması mümkündür. Biz GaSe nanohissəciklərinin alınması üçün bir qədər fərqli üsul təklif edirik, bu da lazer şüalanmasının Ga elementi və SeO_2 məhlulu ilə birbaşa qarşılıqlı təsirindən ibarətdir. Qeyd edək ki, InSe nanohissəciklərinin alınması üçün də oxşar tədqiqatlar aparılıb. Eksperimental tədqiqatlarımızın göstərdiyi kimi, GaSe nanohissəciklərinin struktur xüsusiyyətləri və optik xassələri, əvvəllər digər üsullardan istifadə etməklə əldə etdiyimiz nanohissəciklərin oxşar xüsusiyyətlərini əhəmiyyətli dərəcədə üstələyir. GaSe nanohissəcikləri maye mühitdə Ga elementinin lazer ablyasiyası yolu ilə sintez

edilmişdir. İlk maddələr kimi SeO_2 məhlulunda olan xüsusi təmiz Ga (99%) istifadə edilmişdir. Reaksiya aşağıdakı düstura görə baş verdi:



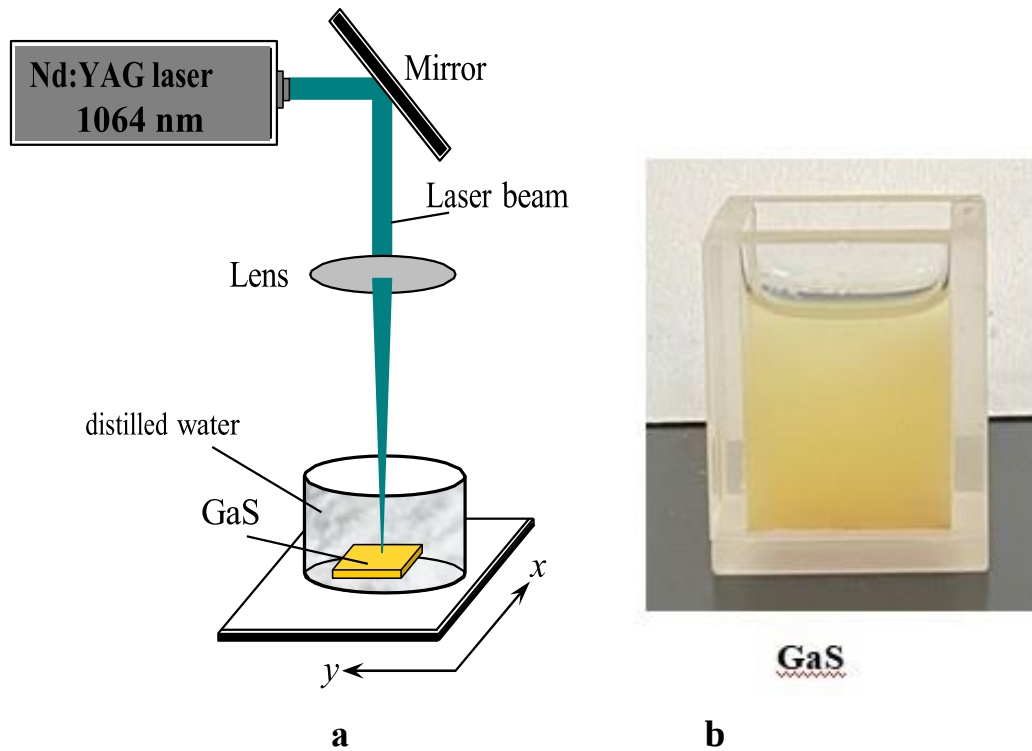
Lazer impulsu ilə şüalanmadan dərhal sonra GaSe nanohissəcikləri əmələ gəldi. Ablasiya prosesi lazer şüalarının impulsunun 10 Hz tezliyində 10 dəqiqə müddəti ilə hər impulsda 135 mJ lazer enerjisi ilə normal atmosfer təzyiqində həyata keçirilmişdir (şək. 1.5.2.1,b). Müəyyən edilmişdir ki, GaSe nanokolloidinin rəngi lazerin şüalanma sıxlığından asılıdır. Aşağı lazer şüalanma sıxlığında sintez edilən GaSe nanohissəcikləri üçün rəng açıq-narıncı olub, lazer şüalanma seli sıxlığını artırıqdan sonra tünd-narıncıya çevrilib.

1.5.3. Maye mühitdə lazer ablyasiyası ilə GaS nanohissəciklərinin alınması

GaS (qallium sulfid) fərqli optoelektronik və anizotrop struktur xüsusiyyətlərinə görə bir çox laylı yarımkeçiricilər arasında daha çox diqqət cəlb edən $A^{III}B^{VI}$ qrupunun ikili birləşməsidir. Bu qrupun digər laylı kristallarından (məsələn, GaSe və InSe) fərqli olaraq, GaS kristalları böyük qadağan olunmuş zolağın eninə malikdir (300 K-da: çəp keçidə uyğun $E_g \sim 2.5\text{eV}$; düz keçidə uyğun $E_g \sim 3.0\text{eV}$). Beləliklə, GaS ultrabənövşəyi (UV)-selektiv fotodetektorların, mavi/UV LED-lərin və Van der Waals heteroquruluşlarının həyata keçirilməsi üçün maraq doğuran kiçik qadağan olunmuş zolağa malik yarımkeçiricilər və izolyatorlar arasındakı boşluğu doldurur. Bundan əlavə, GaS qeyri-xətti optikada tətbiqlər üçün potensial materiala çevrilmişdir [43, 58, 79, 80, 96, 147]. Unikal fiziki və kimyəvi xassələrinə görə qallium sulfid nanotexnologiyada tətbiqlər üçün böyük maraq doğurur. Qallium sulfid (GaS) nanohissəcikləri adətən mexaniki parçalama, buxar fazasından kimyəvi çökmə, qallium xlorid ilə suda natrium tiosulfat reaksiyası, laylı tozun maye aşındırılması və metal-üzvi birləşmələrin safir altlıqlara kimyəvi buxar çökməsi yolu ilə əldə edilir [62, 82, 88, 98]. Bunlarla yanaşı, nanohissəciklərin sintezi üçün ən perspektivli üsullardan biri də mayədə impulsu lazer ablyasiyasıdır

(İLA). Qeyd edildiyi kimi, mayedə nanohissəciklərin lazerlə ablyasiyası sadəliyi, səthi aktiv maddələrə ehtiyac olmaması, sintez edilən nanohissəciklərin ölçüsü və formasına yaxşı nəzarət edilməsi ilə böyük maraq doğurmuşdur. Bu üsulda bir çox parametrlər məsələn, lazer şüalarının enerji seli sıxlığı, lazer şüalarının dalğa uzunluğu, impuls müddəti sintez edilmiş nanohissəciklərin xüsusiyyətlərinə təsir göstərə bilər.

Bu işdə biz ilk dəfə mayedə lazer ablyasiyası ilə GaS nanohissəciklərini sintez etdik. Şüalanma mənbəyi kimi dalğa uzunluğu 1064, 532 və 335 nm olan şüalanma yaratmaq üçün nəzərdə tutulmuş daxili 2-ci və 3-cü harmonik generatorları olan impulsu Nd:YAG lazerindən istifadə edilmişdir. Lazer impulsunun müddəti ~ 12 MVt/sm² maksimum güc isə ~ 10 ns idi. Lazer şüalarının intensivliyi kalibrlənmiş neytral işıq filtrlərindən istifadə edərək dəyişdirilmişdir. Toplayıcı linza ($f=11$ sm) ilə fokuslanmış dalğa uzunluğu 1064 nm olan lazer şüalanması ilə Bridjmen üsulu ilə əldə edilmiş GaS kristalı (diametri $\sim 1,5$ sm) ablyasiya üçün istifadə edilmişdir (şəkil 1.5.3.1, a).



Şəkil 1.5.3.1. a-Maye mühitdə GaS nanohissəciklərinin ablyasiyası üçün eksperimental qurğunun sxematik diaqramı; **b** –lazer ablyasiyası ilə alınan GaS kolloid məhlulu.

Təcrübələr kvarts küvetdə, distillə edilmiş suda, səthi aktiv maddələr əlavə edilmədən aparılmışdır. Ablasiya prosesi lazer şüalarının impulsunun 10 Hz tezliyində 10 dəqiqə müddəti ilə hər impulsda 135 mJ lazer enerjisi ilə normal atmosfer təzyiqində həyata keçirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yeni alınmış GaS kolloidinin rəngi lazer şüalanma selinin sıxlığından asılıdır. Aşağı lazer şüalanma selinin sıxlığında sintez edilən GaS nanohissəcikləri üçün rəng açıq-sarı idi, lazer şüalanma seli sıxlığını artırıqdan sonra tünd - sarıya çevrildi (şək. 1.5.3.1, b).

1.5.4. Lazer şüalarının təsiri ilə CdTe nanohissəciklərinin sintezi

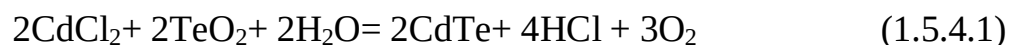
II-VI qrupların ən çox yayılmış yarımkeçirici nanohissəcikləri arasında CdTe nanokristalları optoelektronikada günəş elementləri, işıq diodları hazırlanmasında və biologiyada istifadə üçün böyük maraq doğurur [55, 73, 120, 146, 171]. İnkişaf etmiş səthə (1 nm-lik hissəcikdə demək olar ki, bütün atomlar səthdir) və kvant ölçü effektinə görə [100] nanoölçülü yarımkeçiricilər tədqiqatçılar üçün cəlbedici olan unikal optik, elektron, katalitik və digər xüsusiyyətlərə malikdir. Buna görə də nanoölçülü kadmium telluridə əsaslanan günəş batareyaları günəş enerjisinin çevrilməsində rekord səmərəlilik nümayiş etdirir və hazırda ənənəvi silikon batareyalarla müqayisədə kütləvi tətbiq üçün daha perspektivli hesab olunur [78, 108]. Nanoklasterlərin və nanostruktur materialları əldə etmək üçün bir çox üsullar mövcuddur məsələn, sol-gel, qaz-dinamik, kimyəvi, plazma, şüalanma və s. [63, 84, 139]. Məhluldakı CdTe nanokristalları ən çox üzvi metalik "prekursorlardan" istifadə edərək kimyəvi sintez üsulları ilə istehsal olunur. Bu üsullar dar fotoluminens emissiyası (~30 nm-ə qədər) və yüksək kvant məhsuldarlığı nümayiş etdirən demək olar ki, monodispers nanokristallar əldə etməyə imkan verir. Bununla belə, onlar ümumiyyətlə bahalı, piroforik, zəhərli, təhlükəli kimyəvi prekursorların istifadəsini, həmçinin yüksək temperatur və reaksiya gedişi üçün müddətlər tələb edir.

CdTe nanozərrəciklərinin sintezi üçün ən perspektivli üsullardan birii impulsu lazer ablyasiyasıdır (İLA) [120, 131]. Onun əsas üstünlüyü, sintez edilmiş nanostrukturlarda xarici hissəciklərin mövcudluğunu istisna etmək qabiliyyətidir ki, bu da tətbiqlər üçün xüsusilə vacibdir. İLA metodunun üstünlükləri onun çevikliyini

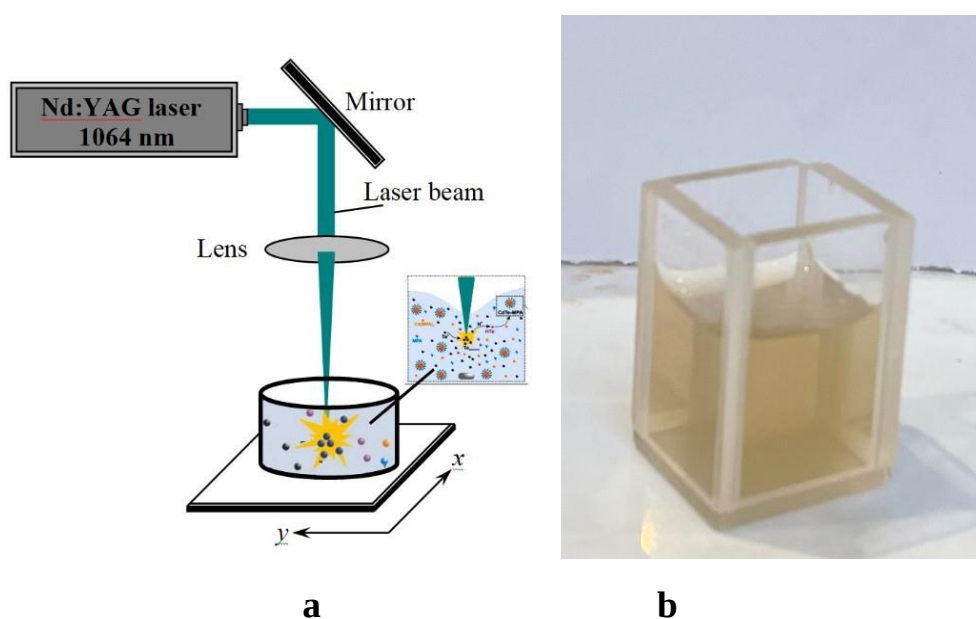
və klasterin böyüməsi prosesinə nəzarət etmək qabiliyyətini də əhatə edir. İLA prosesi zamanı nanoklasterlərin əmələ gəlməsi iki fərqli ssenariyə görə başverə bilər: genişlənən lazer plazmasında ilkin ablyasiya məhsullarının (atomlar, molekullar) yığılması və şüalanmış səthdən birbaşa emissiyası. Bu yaxınlarda İLA metodu [35] ilə idarə olunan ölçü, forma və optik xassələrə malik birkomponentli yarımkeçirici nanoklasterlərin sintezində, həmçinin klasterlərin əmələ gəlməsi prosesinin başa düşülməsində və kəmiyyətcə təsvirində mühüm irəliləyiş əldə edilmişdir [40, 99]. Mayədə nanohissəciklərin lazerlə ablyasiyası sadəliyinə, səthi aktiv maddələrə ehtiyacın olmamasına, sintez edilən nanohissəciklərin ölçüsünə və formasına yaxşı nəzarət edilə bilməsinə görə böyük marağa səbəb olmuşdur [56, 110]. Bu üsulda lazer şüalanma seli sıxlığı, lazer şüalarının dalğa uzunluğu, impulsun müddəti kimi bir çox parametrlər sintez edilən nanohissəciklərin xüsusiyyətlərinə təsir göstərə bilər.

Qeyd etmək lazımdır ki, lazer ablyasiyasına həsr olunmuş qeyd olunan bütün tədqiqatlarda hədəf material kimi Bridjmen üsulu ilə yetişdirilmiş CdTe kristallarından istifadə edilmişdir. Lazer ablyasiyası ya vakuumda, ya da hədəf kristalı müxtəlif mayələrə batırmaqla, ultraqısa nano və femto saniyə müddətində lazer impulslarından istifadə etməklə həyata keçirilib. Həqiqətən də, CdTe nanohissəciklərinin lazer ablyasiyası ilə sintezi, göstərildiyi kimi, digər üsullarla müqayisədə böyük üstünlüyə malikdir. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, bu üsulda CdTe kristallarının yetişdirilməsini tələb edir ki, bu da heçdə sadə texnoloji iş deyil. Bu hissədə biz nanohissəciklərin alınması üçün yeni üsul, lazer şüalarının CdTe nanohissəciklərinin tərkib hissələrinin məhlulları ilə birbaşa qarşılıqlı təsirini təklif edirik.

Eksperimental tədqiqatlarımızın göstərdiyi kimi, CdTe nanohissəciklərinin struktur xüsusiyyətləri və optik xassələri bərk hədəfdən istifadə etməklə əldə edilən nanohissəciklərin oxşar xüsusiyyətlərini əhəmiyyətli dərəcədə üstələyir. Reaktiv lazer ablyasiya üsulundan istifadə edərək məhlulda CdTe nanohissəciklərini sintez edilmişdir. İlk materiallar distillə edilmiş su ilə qarışdırılmış ultrasaf CdCl_2 duzu və TeO_2 tozu idi. Reaksiya aşağıdakı düstura uyğun olaraq aparılmışdır:



Lazer impulsu ilə şüalanmadan dərhal sonra CdTe nanohissəcikləri əmələ gəlmişdir. Ablasiya prosesi $\lambda=1064$ nm dalğa uzunluğu, impuls enerjisi 135 mJ olan lazer şüalarının təsiri ilə ~10 dəq müddəti ilə baş vermişdir. Şəkil 1.5.4.1,a-da CdTe nanohissəciklərinin ablyasiyası üçün eksperimental qurğunun sxematik təsviri göstərilir.



Şəkil 1.5.4.1. a - CdTe nanohissəciklərinin ablyasiyası üçün eksperimental qurğunun sxematik təsviri, **b** - Maye mühitdə lazer ablyasiyası ilə alınmış CdS nanokolloid məhlulu.

1.5.5. Mayedə lazer ablyasiyası ilə sintez edilmiş CdS nanohissəcikləri

Yarımkeçirici nanohissəciklər son zamanlar unikal fiziki və kimyəvi xassələrinə görə diqqəti cəlb edir. Kadmium sulfidin (CdS) qadağan olunmuş zolağının eni 2,42 eV olub, geniş diapazonu əhatə etdiyindən texnoloji cəhətdən faydalı materialdır ki, bu da onu optoelektronikada lüminesens ekranlar, sintillyasiya sensorları, fotodetektorlar, işıq yayan diodlar və günəş elementlərinin hazırlanmasında faydalı edir [26, 29, 89]. CdS nanohissəciklərinin sintezi üçün müxtəlif üsullardan istifadə olunur: kimyəvi buxarlandırma, çökdürmə, plazma və şüa ilə təsir etmə [37, 51, 137]. Əvvəlki bölmələrdə qeyd edildiyi kimi, CdS

nanohissəciklərinin sintezi üçün ən perspektivli üsullardan biri mayedə impulsu lazer ablyasiyasıdır (İLA). Mayedə nanohissəciklərin lazerlə ablyasiyası sadəliyinə, səthi aktiv maddələrə ehtiyacın olmamasına, sintez edilən nanohissəciklərin ölçüsünə və formasına yaxşı nəzarət edilməsinə görə böyük maraq doğurmuşdur. Bu üsulda lazer şüalarının enerjisi sıxlığı, lazer şüalarının dalğa uzunluğu, impuls müddəti və kolloid məhlulun növü kimi bir çox parametrlər sintez edilmiş nanohissəciklərin xüsusiyyətlərinə təsir göstərə bilər.

Biz CdS nanohissəciklərini onların tərkib atomlarından istifadə edərək müvafiq məhluldan istifadə edərək sintez etməyi təklif edirik. Başlanğıc material kimi distillə edilmiş su ilə qarışdırılmış $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ məhlulunda yüksək saflıqda olan kadmiumdan (Cd (99%)) istifadə edilmişdir. Sintez prosesindəki reaksiya aşağıdakı formulaya görə aparılmışdır:



Ablyasiya prosesi $\lambda=1064$ nm dalğa uzunluğu, impuls enerjisi 135 mJ olan lazer şüalarının təsiri ilə ~10 dəq. müddəti ilə həyata keçirilib. Şüalanma mənbəyi kimi dalğa uzunluğu 1064, 532 və 335 nm olan şüalanma yaratmaq üçün nəzərdə tutulmuş 2-ci və 3-cü harmoniklara malik olan impulsu Nd:YAG lazerindən istifadə edilmişdir. Lazer impulsunun müddəti ~10 ns maksimum güc isə 12 MVt/sm² idi. Eksperimental qurğunun sxematik təsviri şəkil 1.5.1.1, b-də göstərilmişdir. CdS nanohissəcikləri lazer impulsu ilə şüalanmadan dərhal sonra əmələ gəlmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, nanokolloidal CdS məhlulunun rəngi lazer şüalanma axınının sıxlığından asılıdır. Aşağı lazer enerji sıxlığında sintez edilən CdS nanohissəcikləri üçün rəng açıq-sarı idi, lazer enerji sıxlığının artması ilə tünd-sarıya çevrildi (şək. 1.5.4.1, b). Bu, ablyasiya zamanı lazerin enerji sıxlığından asılı olaraq CdS hissəcik ölçüsünün dəyişməsinin nəticəsi ola bilər.

1.5.6. Mayedə lazer ablyasiyası ilə sintez edilmiş CdSTe nanohissəcikləri

II-VI qrup yarımkəçirici birləşmələrinin ən çox yayılmış yarımkəçirici nanohissəcikləri arasında CdSTe nanokristalları optoelektronika, günəş elementləri,

işıq diodları və biologiyada tətbiqlər üçün böyük maraq doğurur. İnkişaf etmiş səthi (ölçüsü 1 nm olan hissəcikdə demək olar ki, bütün atomlar səthdir) və kvant ölçülü effektinin təzahürü sayəsində nanoölçülü yarımkeçiricilər unikal optik, elektron, katalitik və digər xüsusiyyətlərə malikdir. Nanoölçülü kadmium telluridə əsaslanan günəş batareyaları günəş enerjisinin çevrilməsində rekord səmərəlilik nümayiş etdirir və hazırda ənənəvi silikon batareyalarla müqayisədə kütləvi istifadə üçün daha perspektivli hesab olunur. Nanoklasterləri və nanostrukturlu materialları əldə etmək üçün müxtəlif üsullardan istifadə olunur: qaz-dinamik, kimyəvi, plazma, şüa Məhluldakı CdSTe nanokristalları ən çox orqanometalik “prekursorlardan” istifadə etməklə kimyəvi sintez yolu ilə əldə edilir. Bu üsullar ensiz fotoluminessent emissiya (30 nm-ə qədər), eləcə də yüksək kvant çıxışı nümayiş etdirən monodispers nanokristalları təmin edir. Lakin, bu üsullar bahalı, piroforik, təhlükəli kimyəvi prekursorların istifadəsini, həmçinin yüksək temperatur və uzun reaksiya müddətlərini tələb edir.

Klasterlərin sintezi üçün ən perspektivli üsullardan biri impulsu lazer ablasiyası üsuludur (İLA). Onun əsas üstünlüyü sintez edilmiş nanostrukturlarda kənar aşqarların mövcudluğunu istisna etmək qabiliyyətidir ki, bu da tətbiqlər üçün xüsusilə vacibdir (2 nm hissəcikdə bir yad atomun yaratdığı defektlərin konsentrasiyası 10^{21} sm^{-3} uyğundur və onun xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişə bilər). İLA metodunun üstünlükləri onun çevikliyini və klasterin böyüməsi prosesinə nəzarət etmək qabiliyyətini də əhatə edir. İLA zamanı nanoklasterlərin əmələ gəlməsi iki fərqli ssenariyə görə baş verə bilər: genişlənən lazer plazmasında ilkin ablasiya məhsullarının (atomlar, molekullar) yığılması və şüalanmış səthdən birbaşa emissiya. Son zamanlar birkomponentli yarımkeçirici nanoklasterlərin (İLA) sintezində, ölçü, forma və optik xassələrinin öyrənilməsində əhəmiyyətli irəliləyiş əldə edilmişdir. Mayədə nanohissəciklərin lazerlə ablasiyası sadəliyi, səthi aktiv maddələrə ehtiyacın olmaması və sintez edilmiş nanohissəciklərin ölçüsü və formasına yaxşı nəzarət etməsi səbəbindən böyük maraq doğurmuşdur. Bu üsulda lazerin axıcılığı, lazer dalğa uzunluğu, impulsun müddəti və kolloid məhlulun növü kimi bir çox parametrlərin sintez edilmiş nanohissəciklərin xüsusiyyətlərinə təsir göstərə bilər.

Qeyd etmək lazımdır ki, lazer ablasiasına həsr olunmuş yuxarıda göstərilən bütün işlərdə hədəf material kimi Bridqman üsulu ilə yetişdirilmiş toplu CdSTe kristallarından istifadə edilmişdir. Lazer ablasiası ya vakuumda, ya da ultraqısa nano- və femtosaniyə lazer impulslarından istifadə etməklə hədəfi müxtəlif mayelərə batırmaqla həyata keçirilib. Həqiqətən də CdSTe nanohissəciklərinin lazer ablasiası ilə sintezi, qeyd edildiyi kimi, digər üsullarla müqayisədə böyük üstünlüklərə malikdir. Bununla belə, nəzərə almaq lazımdır ki, bu üsul əlavə edilməmiş CdSTe kristallarının böyüməsini tələb edir, bu, heç bir şəkildə sadə texnoloji iş deyil. Bu iş nanohissəciklərin alınması üçün yeni üsul təklif edir - lazer şüalarının CdSTe nanohissəciklərinin komponentlərini təşkil edən məhlullarla birbaşa qarşılıqlı təsiri. Eksperimental tədqiqatlarımızın göstərdiyi kimi, CdSTe nanohissəciklərinin struktur xüsusiyyətləri və optik xassələri bərk hədəfdən istifadə etməklə əldə edilən nanohissəciklərinkindən əhəmiyyətli dərəcədə üstündür.

CdSTe nanohissəcikləri reaktiv lazer ablasia üsulu ilə məhlulda sintez edilmişdir. Başlanğıc material kimi distillə edilmiş su ilə qarışdırılmış yüksək təmizliyə malik CdCl_2 (99,9% təmizlik Sigma Aldrich), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (99,95% Sigma Aldrich) və TeO_2 (99,99% təmizlik Sigma Aldrich) tozlarından istifadə edilmişdir. Reaksiya aşağıdakı düstura uyğun olaraq aparılmışdır:



Lazer impulsu ilə şüalanmadan dərhal sonra CdSTe nanohissəcikləri əmələ gəlmişdir. Lazer ablasiası üsulunda istifadə olunan lazer şüalarının parametrləri və təcrübənin aparılması üsulu bundan əvvəlki bölmələrdə ətraflı verildiyi üçün bir daha onları şəhr etməyə ehtiyac hiss olunmur.

1.5.7. GaSe nanostrukturuna əsaslanan GaSe/InSe heterokeçidinin formalaşması

Bu hissədə GaSe nanostrukturuna əsaslanan GaSe/InSe heterokeçidinin formalaşması haqqında məlumat verilir. GaSe nanohissəcikləri kimyəvi

buxarlandırılma ilə çökdürmə (M-CBD) üsulu ilə alınmışdır. GaSe nanohissəciklərinin alınması texnikası bölmə 1.4.2-də təsvir edilən üsula bənzəyir. Altıq olaraq şüşə və InSe kristalları seçilmişdir. InSe kristalları Bridjmen üsulu ilə yetişdirilmişdir. p-GaSe/n-InSe heterokeçidi InSe nazik təbəqə üzərində yerləşdirilən GaSe nanohissəcikləri əsasında yaradılmışdır.

II FƏSİL. LAZER ABLİYASIYASI İLƏ SİNTEZ EDİLƏN $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe və GaS) VƏ $A^{II}B^{VI}$ (CdTe və CdS) YARIMKEÇİRİCİ NANOHISSƏCİKLƏRİN STRUKTUR ANALİZİ

Giriş

Əvvəlki fəsildə mayedə lazer ablyasiyası ilə sintez edilmiş $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe və GaS) və $A^{II}B^{VI}$ (CdTe və CdS) yarımkeçirici nanohissəciklərin alınması üsulları nəzərdən keçirilmişdir. Bildirilib ki, yarımkeçirici nanohissəciklərin alınması üçün ən geniş yayılmış üsullardan biri mayedə kristalların impulsu lazer ablyasiyasıdır (PLA). Göstərilmişdir ki, yaranan nanohissəciklərin xassələri - hər bir maddə üçün forma, ölçü, zərrəciklərin ölçüyə görə paylanması, tərkibi və strukturu ablyasiya üçün istifadə olunan lazerin parametrlərindən (dalğa uzunluğu, impuls müddəti və impulsun tezliyi, impulsun enerjisi) həmçinin ətraf mühit şəraitindən də (vakuum, sabit təzyiqli qaz və ya maye) asılıdır.

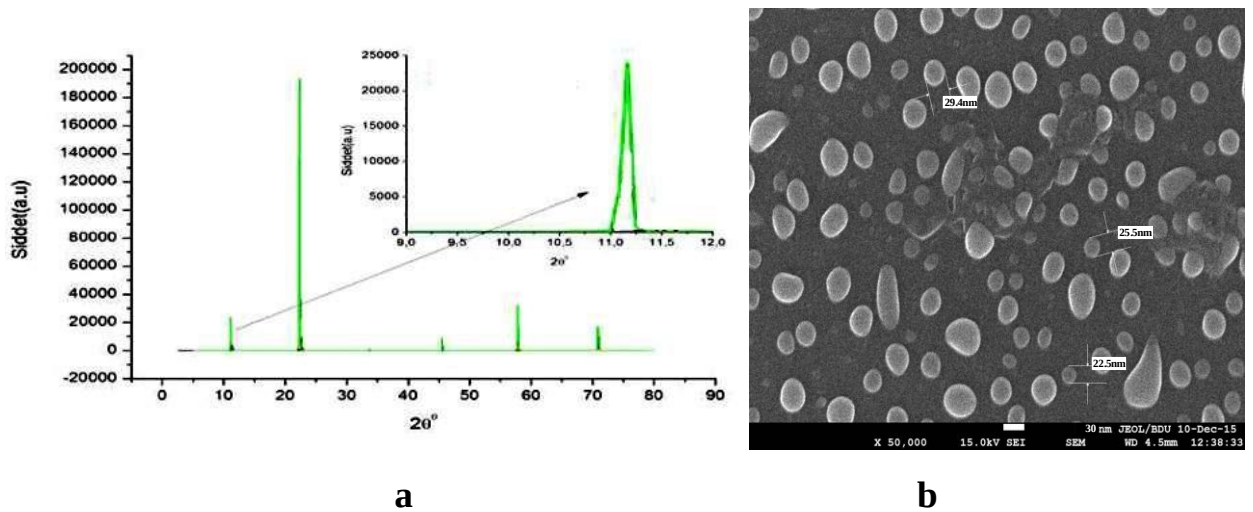
Bu fəsildə mayedə lazer ablyasiyası ilə sintez edilmiş $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe və GaS) və $A^{II}B^{VI}$ (CdTe və CdS) nanohissəciklərinin səth morfologiyasının və struktur analizinin tədqiqinin eksperimental nəticələri təqdim olunur. Bu məqsədlə biz roentgen difraksiya analizi (XRD), skanedici elektron mikroskop (SEM), atom qüvvəsi mikroskopu (AFM) və enerji dispersiv roentgen spektroskopiyası (EDAX) kimi müasir tədqiqat üsullarını tətbiq etdik.

2.1. Mayedə lazer ablyasiyası üsulu ilə sintez edilən InSe nanohissəciklərinin struktur analizi

Şəkil 2.1.1,a-da InSe kolloid məhlulundan şüşə altlıq üzərində qurudulmuş nanohissəciklərin roentgen difraksiya analizi (XRD) göstərilmişdir. CuK_{α} , $\lambda=1,544178 \text{ \AA}$ SSFOM: F17-610.0.5.10.60 şüalanma mənbəyi kimi istifadə edilmişdir. Rentgen struktur analizi göstərdi ki, InSe nanohissəcikləri heksaqonal quruluşa malikdir.

Cədvəl 2.1.1-də InSe nanohissəciklərin roentgen difraksiya analiz nümunəsindəki piklərin vəziyyələri (2θ) təsvir olunmuşdur. Bizim tərəfimizdən əldə

edilən və [47]-də təqdim olunan InSe nanohissəcikləri üçün difraksiya bucaqlarının pikləri roentgen analiz nümunələrinə uyğundur.



Şəkil 2.1.1. a - InSe nanohissəciklərinin roentgen difraksiya analizi (XRD), **b** - şüşə altlıq üzərində InSe nanohissəciklərinin SEM təsviri.

Cədvəl 2.1.1. InSe nanohissəciklərinin roentgen difraksiya analizində piklərin xüsusiyyətləri (2θ).

2-Theta	d(A)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM	XS(A)
11.060	7.9935	43	6844	18.1	59049	10.7	0.147	744
16.603	5.3349	32	71	0.2	1652	0.3	0.396	210
22.259	3.9904	67	37912	100.0	554108	100.0	0.248	356
28.473	3.1322	33	48	0.1	934	0.2	0.331	260
33.658	2.6606	23	807	2.1	6937	1.3	0.146	779
39.503	2.2794	14	49	0.1	759	0.1	0.263	346
45.420	1.9952	27	5540	14.6	56795	10.2	0.174	603
57.721	1.5958	84	19737	52.1	174802	31.5	0.151	806
58.617	1.5736	35	103	0.3	1569	0.3	0.259	381
70.817	1.3294	76	15633	41.2	142057	25.6	0.154	828
71.801	1.3136	46	69	0.2	1232	0.2	0.304	342

Rentgen difraksiya analizi əsasında alınan nanohissəciklərin ölçüləri Debay-Şerrer düsturundan [91] istifadə etməklə hesablanmışdır:

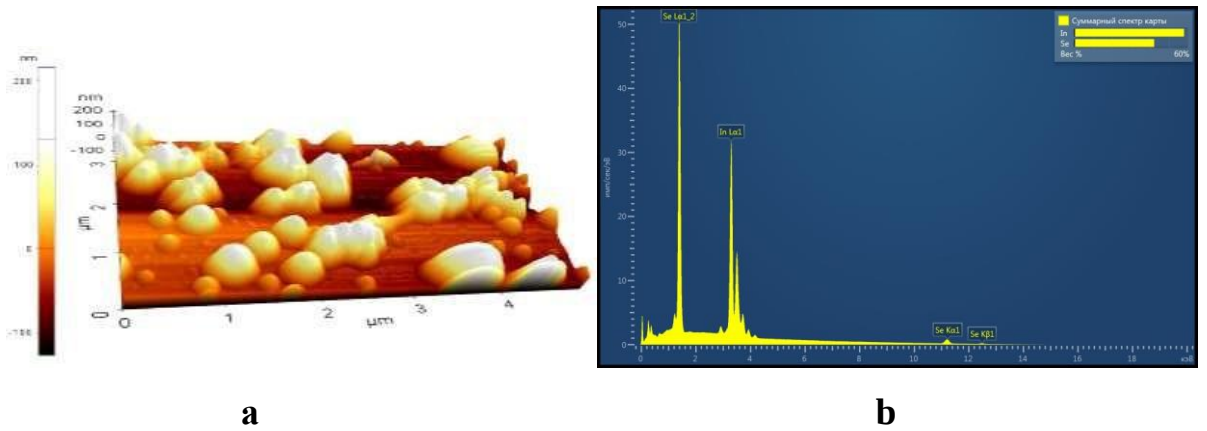
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1.1)$$

burada D -nanohissəciklərin ölçüsü, $k = 0,9$ forma faktoru, $\beta = 0,035 \text{ Å}^0$ - yarımmaksimumun tam enidir (FWHM- FullWidth at Half Maximum), λ –rentgen şüalanmasının dalğa uzunluğudur ($\lambda=1,54 \text{ Å}^0$), θ –Breqq bucağıdır ($\cos\theta =0,727$).

Hesablamalar göstərir ki, InSe nanohissəciklərinin ölçüləri $\sim (7-30) \text{ nm}$ intervalında dəyişir.

Şəkil 2.1.1, b şüşə altlıq üzərinə çökdürülmüş InSe nanohissəciklərinin SEM nəticəsini göstərir. SEM-dən istifadə etməklə əldə edilən təsvirlər göstərir ki, alınan maddə polidispers formada toplanan $(7-30)\text{nm}$ ölçülü sferik nanokristallardan ibarətdir. Təqdim olunan AFM təsvirində hissəciklərin homogen paylanması müşahidə edilmir (şəkil 2.1.2, a).

InSe nanohissəciklərinin strukturunun energetic dispersiyalı roentgen spektroskopiyası (EDAX) ilə təhlili göstərir ki, maddədə indium atomunun miqdarı selen atomunun miqdarına $\text{In:Se}=1:1$ nisbətdədir bu da tərkibin stokiometrik olduğunu göstərir (şəkil 2.1.2, b).

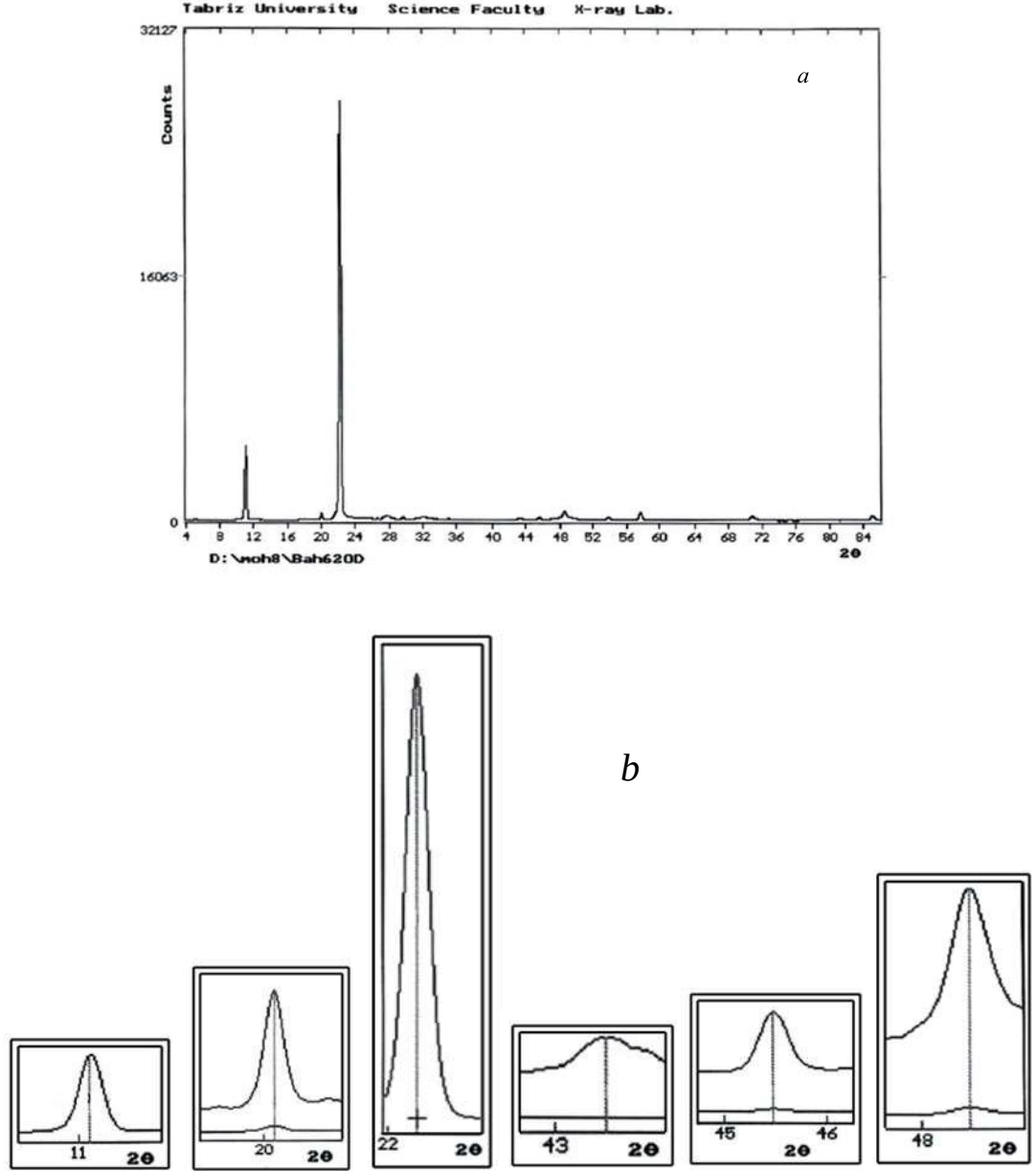


Şəkil 2.1.2. a-Şüşə altlıq üzərində InSe nanohissəciklərinin AFM şəkilləri, **b-** InSe nanohissəciklərinin EDAX şəkilləri.

2.2. Mayedə lazer ablyasiyası ilə alınmış GaSe nanohissəciklərinin struktur analizi

Şəkil 2.2.1-də təmiz şüşə altlıq üzərində nanokolloidal məhlulundan qurudulmuş GaSe nanohissəciklərinin roentgen difraksiya analizini (XRD) göstərilir. CuK_{α} , $\lambda=1,544178 \text{ Å}^0$ SSFOM: F17-610.0.5.10.60. şüalanma mənbəyi kimi istifadə

edilmişdir. Cədvəl 2.2.1-də GaSe XRD analizində müşahidə olunan difraksiya bucaqları (2θ), difraksiya müstəviləri arasındakı məsafə (d) və xətlərin intensivliyi (I) göstərilir.



Şəkil 2.2.1. a-Şüşə altlıq üzərindəki GaSe nanohissəciklərinin difraksiya sxemi (XRD), **b-** GaSe nanohissəciklərinin ayrı-ayrı difraksiya xətlərinin difraksiya sxemi.

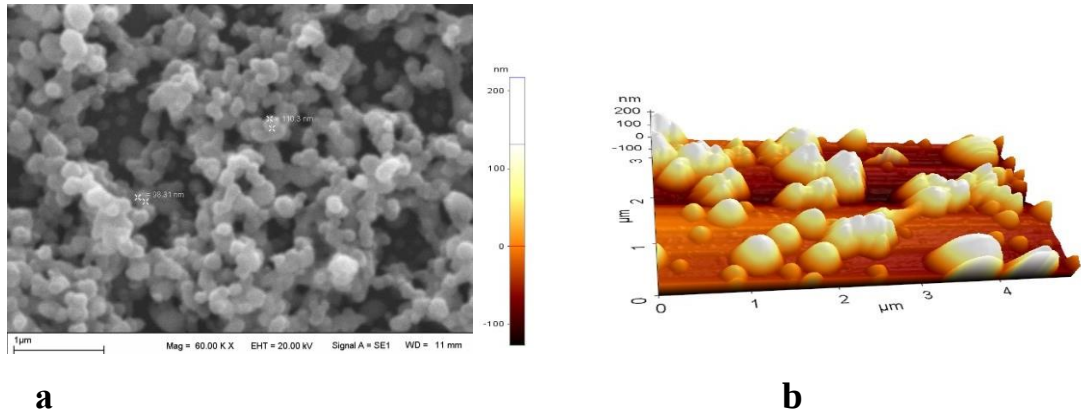
Rentgen şüalarının difraksiya nümunələri göstərir ki, sintez edilmiş GaSe nanohissəcikləri kristallarda olduğu kimi heksaqonal quruluşa malikdir. Rentgen şüalarının difraksiya nümunələri əsasında Debay-Şerrer düsturundan istifadə etməklə alınan nanohissəciklərin ölçüləri hesablanmışdır.

Cədvəl 2.2.1. GaSe nanohissəciklərinin ölçüləri və qəfəs parametrləri.

2θ	d	I
10.04	8.803	61
11.11	7.960	4717
20.11	4.412	400
22.30	3.984	26788
23.41	3.796	30
25.56	3.482	37
27.80	3.206	220
29.69	3.006	146
32.19	2.778	68
35.15	2.551	73
43.40	2.083	40
45.48	1.993	180
48.44	1.877	409
53.91	1.699	185
57.77	1.595	485
70.87	1.329	251
78.61	1.216	36
85.11	1.139	266

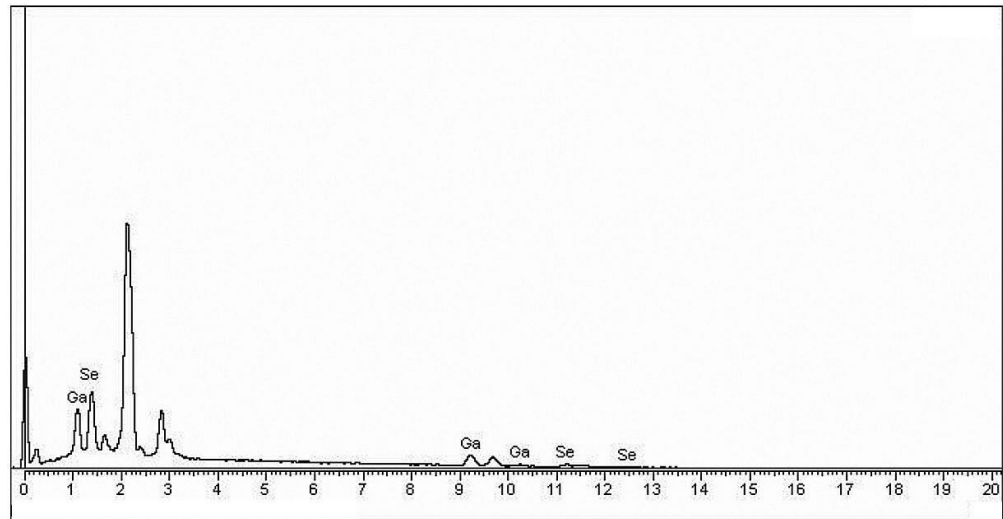
Hesablamalar göstərir ki, colloid məhlulda diametri 2 ilə 25 nm arasında olan nanohissəciklər sintez olunmuşdur. SEM-dən istifadə etməklə əldə edilən təsvirlər göstərir ki, alınan maddələr polidispers formada toplanan 2-25nm ölçüləri olan sferik nanokristallardan ibarətdir (şək. 2.2.2,a).

Şəkil 2.2.2,b şüşə altlıq üzərində GaSe nanohissəciklərinin AFM təsvirini göstərir. Şəkillərdən göründüyü kimi, təqdim olunan rəqəmlərdə hissəciklərin homogen paylanması müşahidə olunmur.



Şəkil 2.2.2. a-şüşə altlıq üzərində GaSe nanohissəciklərinin SEM təsvirləri, b-şüşə altlıq üzərində GaSe nanohissəciklərinin AFM şəkilləri.

EDAX nəticələri isə qalliumun selenə nisbətinin Ga:Se=1:1 olduğunu göstərdi, bu da maddənin tərkibinin stokiometrik nisbətə əldə olduğunu göstərir (şək. 2.2.3).

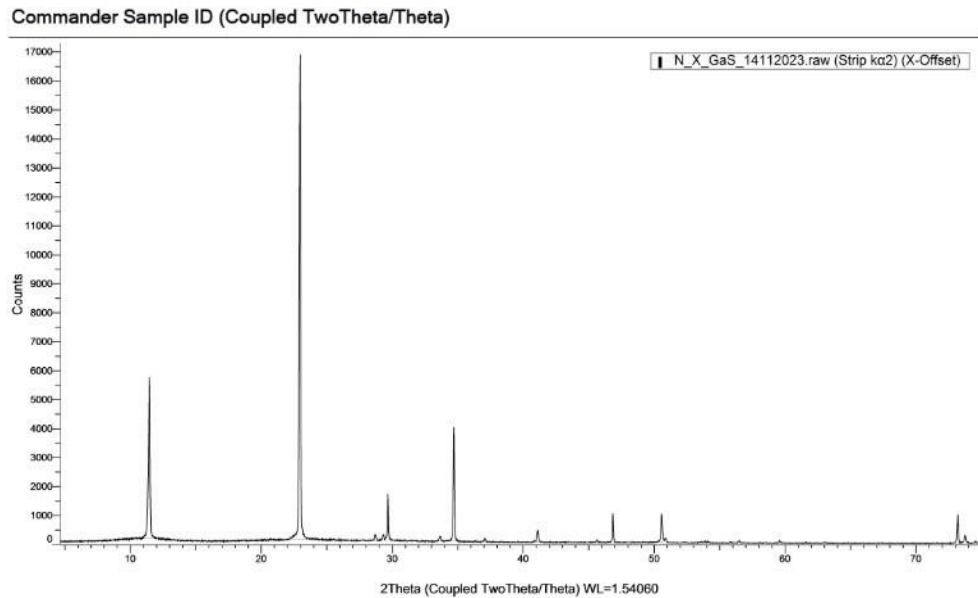


Şəkil 2.2.3. GaSe nanohissəciklərinin EDAX nəticəsi

2.3. Mayadə lazer ablyasiyası ilə sintez edilən GaS nanohissəciklərinin struktur analizi

Şəkil 2.3.1-də GaS colloid məhlulundan şüşə altlıq üzərində qurudulmuş GaS nanohissəciklərinin XRD təsviri göstərilmişdir. $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,544178 \text{ \AA}$ SSFOM: F17-610.0.5.10.60 şüalanma mənbəyi kimi istifadə edilmişdir. Rentgen şüalarının difraksiya analizi göstərdi ki, GaS nanohissəciklər iheksoqonal quruluşa malikdir. Alınmış nanohissəciklərin ölçülər rentgen difraksiya analizi nəticəsi əsasında Debay-

Şərrer düsturundan istifadə etməklə hesablanmışdır (cədvəl 2.3.1-ə bax).



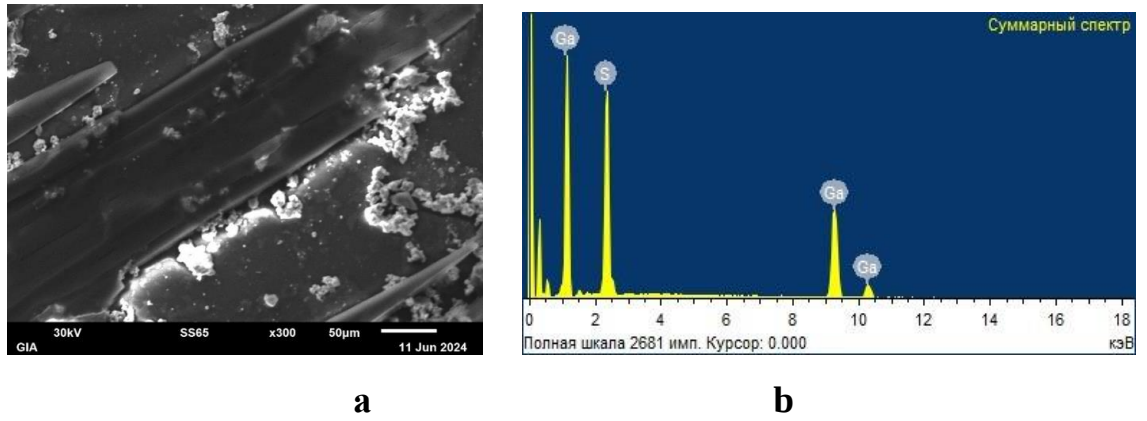
Şəkil 2.3.1. GaS nanohissəciklərinin XRD təsviri.

Cədvəl 2.3.1. GaS nanohissəciklərinin difraksiya bucağı (2θ) və kristallitlərin ölçüləri.

2θ	Crystallite size
11.433(5)	26.07 nm
22.955(9)	40.33 nm
29.588(6)	53.66 nm
34.706(4)	57.98 nm
46.843(2)	59.6 nm
50.575(3)	62.739 nm
73.181(7)	65.103nm

Cədvəl 2.3.1-dən göründüyü kimi, GaS nanohissəciklərinin ölçüsü $\sim$ (10-65) nm intervalında dəyişir. Şəkil 2.3.2,a GaS kristalının skanedici electron mikroskopu (SEM) vasitəsilə əldə edilmiş nəticəsinə əsasən onun laylı struktura malik olduğu göstərilir.

Enerji dispersive roentgen spektroskopiyası (EDAX) analizi isə GaS kristalının demək olar ki, ideal stoxiometriyaya sahib olduğunu göstərir (Ga-S atom nisbəti $\sim$ 1.19) (Şəkil 2.3.2,b).

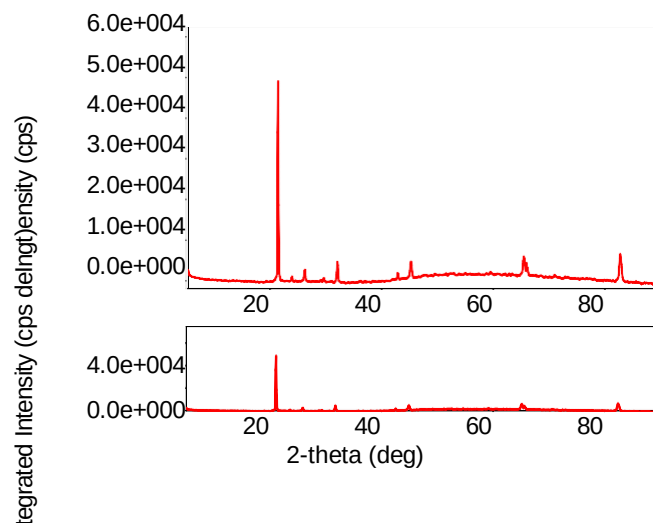


Şəkil 2.3.2. a–GaS-in laylı quruluşa malik olduğunugöstərən SEM təsviri, **b**-GaS nanohissəciklərinin EDAX təsviri.

2.4. Mayadə lazer ablyasiyası ilə sintez edilmiş CdS nanohissəciklərinin struktur analizi

Şəkil 2.4.1 CdS colloid məhlulundan şüşə altlıq üzərində qurudulmuş CdS nanohissəciklərinin XRD təsviri göstərilir. CuK α , $\lambda=1,544178 \text{ \AA}$ CCФOM: F17-610.0.5.10.60 şüalanma mənbəyi kimii istifadə edilmişdir. Şəkildə göstərilən roentgen şüalarının difraksiya analiz (XRD) nəticələri sintez edilmiş maddənin təmiz heksaqonal quruluşa malik CdS nanokristallarından ibarət olduğunu təsdiqləyir.

Debay-Şerrer tənliyindən istifadə etməklə əldə edilən nanohissəciklərin ölçüləri XRD nəticələrinə əsasən hesablanmışdır. Hesablamalar göstərir ki, CdS kristallitlərinin orta ölçüsü $\sim 31 \text{ nm}$ -dir (cədvəl 2.4.1-ə bax).



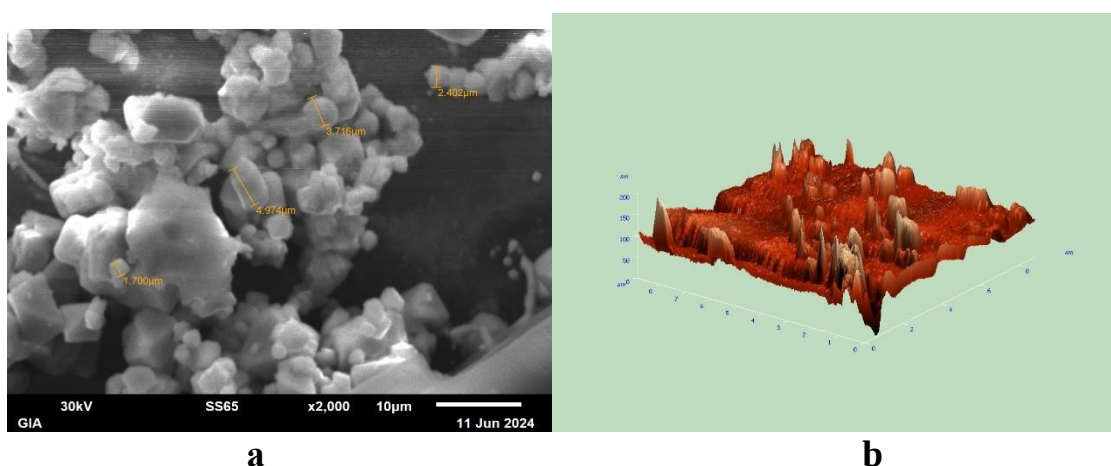
Şəkil 2.4.1. Şüşə altlıq üzərində qurudulmuş CdS nanohissəciklərininXRD təsviri.

Cədvəl 2.4.1. Debay-Şerrer düsturu ilə hesablanmış CdS kristallitlərin ölçüləri.

2 theta	Crystallite size
24.20 100	53.73 nm
27.20 002	38.82 nm
32.60 101	39.31 nm
43.40 110	16.86 nm
60.20 103	4.8 nm
74.00 112	30.56 nm
average crystallite size:	30.68 nm

Lazerin şüalanma selinin sıxlığının $0,5\text{MVt/sm}^2$ -dən aşağıqı ymətlərində zərrəciklərin ölçüsünün orta qiyməti təxminən 50nm idi və buna səbəb kiçik ölçülü hissəciklərin aqlomerasiyasıdır. Lazerin şüalanma selinin sıxlığının $0,5$ -dən 4MVt/sm^2 -ə qədər artması ilə nanohissəciklər uzunluğu təxminən $(1,7-4,9)$ mkm və diametri $(90-300)$ nm olan mikro və nanostrukturlara çevrildi.

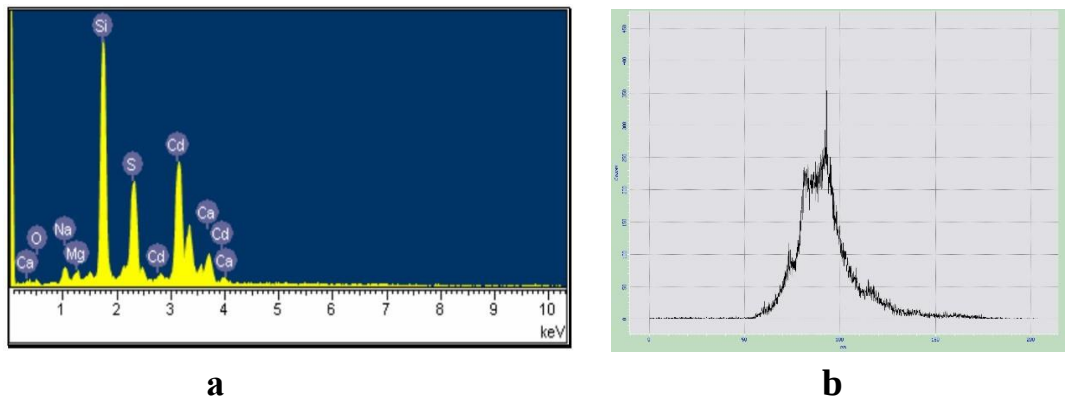
Şəkil 2.4.2,a-da müxtəlif lazer şüalanma seli sıxlığının qiymətlərində sintez edilmiş CdS nanohissəciklərinin SEM təsviri göstərilmişdir. Aydınır ki, nanohissəciklərin ölçüsü və morfologiyası lazer şüalanma seli sıxlığından asılıdır. Sferik, monopod, bipod və tripod nanohissəciklərin qarışığı müşahidə edilmişdir.



Şəkil 2.4.2. CdS nanohissəciklərinin SEM (a) və AFM (b) analizləri.

Sintez edilmiş CdS nanohissəciklərinin səth morfologiyası AFM analizindən

istifadə etməklə tədqiq edilmişdir. Şəkil 2.4.2,b-də CdS nanohissəciklərinin üçölçülü AFM təsviri göstərilir. Şəkildən görüldüyü kimi nanohissəciklərin homogen paylanması müşahidə olunmur. Proqram vasitəsi ilə hesablanmış orta hissəcik ölçüsü təxminən 70 nm-dir. CdS nanohissəciklərinin strukturunun enerji dispersive rentgen spektroskopiyası (EDAX) ilə təhlili göstərir ki, cadmium və kükürdün nisbəti Cd:S =1:1-dir, bu da maddənin tərkibinin stokiometrik olduğunu göstərir (şək. 2.4.3,a). Nanohissəciklərin ölçülərə görə paylanması histoqramı Şəkil 2.4.3,b-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, proqram təminatı ilə hesablanmış nanohissəciklərin orta ölçüsü 60 nm-dir. Görüldüyü kimi hissəciklərin ölçüsünün qiyməti roentgen struktur analizindən istifadə edərək hesablanandan daha yüksəkdir. Bu onunla əlaqədardır ki, XRD ölçülü defektlərin sərbəst həcmindən asılıdır, halbuki AFM kristalın defect dərəcəsini nəzərə almadan birbaşa vizuallaşdırır [140]. Daha böyük hissəciklərin əmələ gəlməsini kiçik hissəciklərin birləşməsi ilə izah etmək olar [27].

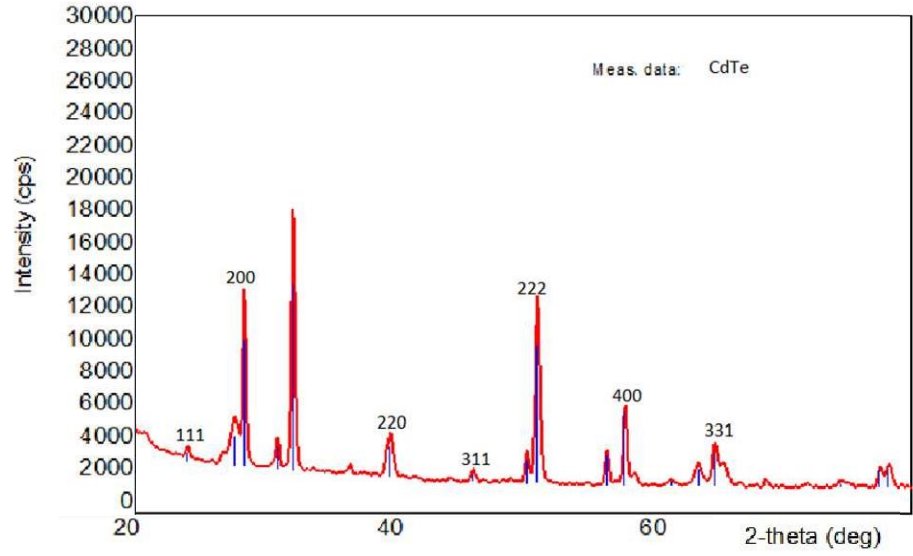


Şəkil 2.4.3. a- CdS nanohissəciklərinin EDAX nəticəsi, b- CdS nanohissəciklərinin ölçüsünə görə paylanma histoqramı.

2.5. Mayadə lazer ablyasiyası ilə sintez edilən CdTe nanohissəciklərinin struktur analizi

Şəkil 2.5.1-də nanokolloid məhluldan təmiz şüşə altlıq üzərinə çökdürülmüş CdTe nanohissəciklərin rentgen şüalarının difraksiyası (XRD) analizi göstərilmişdir. $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,544178 \text{ \AA}$ SSFOM: F17-610.0.5.10.60 şüalanma mənbəyi kimi istifadə edilmişdir. XRD nəticəsindən məlum olur ki, nanohissəciklərin 2θ difraksiya bucağının 23.620, 27.890, 38.970, 45.280, 49.340, 56.750, 63.600, 73.220, 76.840

qiymətlərinə uyğun(111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (422) və (511) Miller indeksləri CdTe kristalının kubik (sink blend) quruluşuna uyğundur [54] .



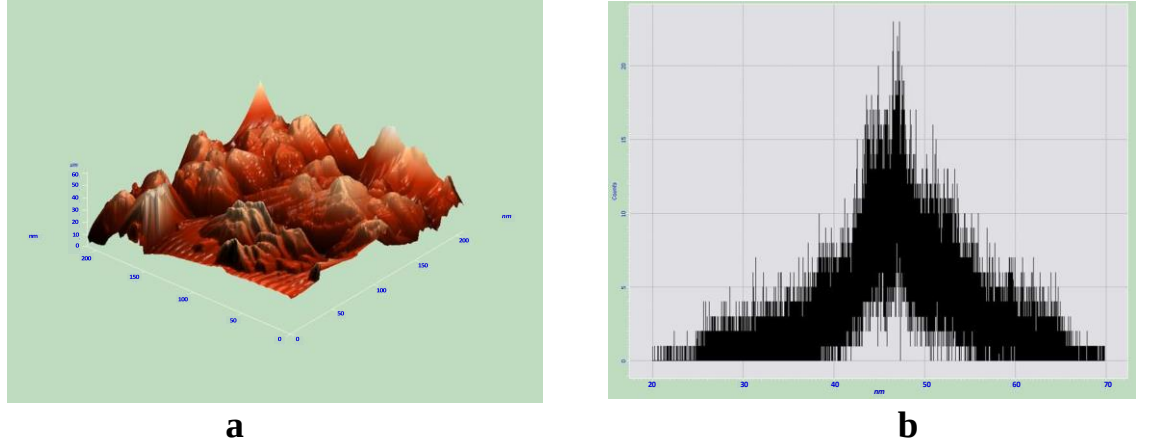
Şəkil 2.5.1. Şüşə altlıq üzərində qurudulmuş CdTe nanohissəciklərinin XRD nəticəsi.

XRD nəticəsi əsasında əldə edilən nanohissəciklərin ölçüləri Debay-Şerrer düsturundan istifadə edərək hesablanmışdır. Hesablamalardan məlum olur ki, CdTe kristallitlərinin orta ölçüsü 27.434 nm-dir (cədvəl 2.5.1-ə bax).

Cədvəl 2.5.1. Debay-Şerrer düsturu ilə hesablanmış CdTe nanohissəciklərin kristallit ölçüləri

2 theta	Crystallite size
23.62(3) 111	28.27 nm
27.891(9) 200	34.91 nm
38.97(3) 220	16.31 nm
45.28(5) 311	23.66 nm
49.347(14) 222	39.72 nm
56.75(8) 400	47.17 nm
63.60(5) 331	20.78 nm
73.2(2) 422	10.87 nm
76.84(3) 511	25.22 nm
average crystallite size:	27.434 nm

Sintez edilmiş CdTe nanohissəciklərinin səth morfologiyası AFM vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Şəkil 2.5.2,a-da şüşə altlıq üzərində CdTe nanohissəciklərinin üçölçülü AFM görüntüsü təsvir olunmuşdur. AFM analizinə əsasən təqdim olunan şəkildə hissəciklərin homogen paylanması müşahidə olunmur.

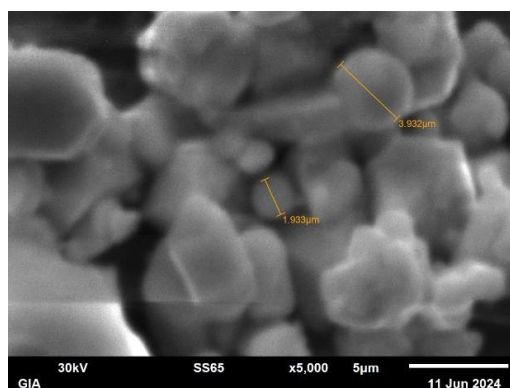


Şəkil 2.5.2. a-Şüşə altlıq üzərinə çökdürülmüş CdTe nanohissəciklərinin AFM təsviri, **b-**CdTe nanohissəciklərinin ölçüsünə görə paylanma histoqramı.

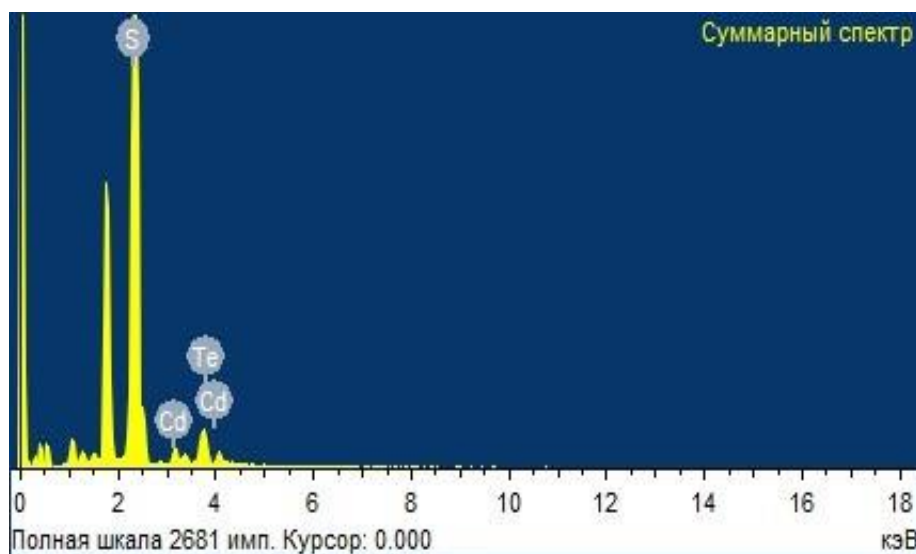
CdTe nanohissəciklərinin ölçüsünə görə paylanma histoqramı şəkil 2.5.2,b-də göstərilmişdir. Program vasitəsi ilə hesablanan zərrəciklərin orta ölçüsü təxminən 40-50 nm-dir. Nanozərrəciklərin ölçüsünün qiyməti rentgen şüalarının difraksiya analizi ilə hesablanan zərrəcik ölçüsündən daha böyükdür. Bu hal XRD analizinin ölçü defektlərin sərbəst həcmindən asılı olması ilə izah oluna bilər, halbuki, AFM kristalın defect dərəcəsini nəzərə almadan birbaşa vizuallaşdırması ilə izah olunur.

2.6. Mayedə lazer ablyasiyası ilə sintez edilən CdS_{0.5}Te_{0.5} nanohissəciklərinin struktur analizi

Şəkil 2.6.1-də CdS_{0.5}Te_{0.5} nanohissəciklərinin SEM (a) və AFM (b) təsvirləri göstərilmişdir. SEM təsvirindən göründüyü kimi nanozərrəciklərin ölçüləri 80nm-dən 800 nm-ə kimi dəyişir. EDAX təsvirinin təhlili alınmış nanozərrəciklərin strukturunun CdS_{0.5}Te_{0.5} bərk məhlulunun tərkibinə uyğun olduğunu göstərir. Cədvəl 2.6.1-də Cd, S, Te atomlarının CdS_{0.5}Te_{0.5} nanohissəciklərindəki atom faizləri verilmişdir.



a



b

Şəkil 2.6.1. CdSTe nanohissəciklərinin SEM (a) və EDAX (b) təsvirləri.

Cədvəl 2.6.1. Cd, S, Te atomlarının CdSTe nanohissəciklərindəki atom faizləri

Element	Çəki %	Atom %
S K	79.12	93.40
Cd L	10.07	3.39
Te L	10.81	3.21
Cəmi	100.00	

III FƏSİL. LAZER ABLASIYASI İLƏ ƏLDƏ EDİLƏN $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdS və $Cd_{1-x}Zn_xS$ BƏRK MƏHLULLARININ) VƏ $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe və GaS) NANOZƏRRƏCİKLƏRİNİN OPTİK UDMA VƏ FOTOLÜMINESSENSIYA XASSƏLƏRİ

3.1. Mayadə lazer ablasıyası ilə sintez edilən CdTe nanohissəciklərin optik xassələri

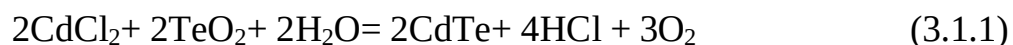
$A^{II}B^{VI}$ qrupunun ən çox yayılmış yarımkəçirici nanohissəcikləri arasında CdTe nanokristalları optoelektronika, günəş elementləri, işıq diodları və biologiyada istifadə üçün böyük maraq doğurur [55, 73, 120, 131, 146]. İnkişaf etmiş səthi (ölçüsü 1 nm olan hissəcikdə demək olar ki, bütün atomlar səthdə yerləşir) və kvant qadağa effektinin təzahürü [100] sayəsində nanoölçülü CdTe yarımkəçiriciləri unikal optik, elektronik, katalitik və digər xüsusiyyətlərə malikdir. Nanoölçülü kadmium telluridə əsaslanan günəş batareyaları günəş enerjisinin çevrilməsində rekord səmərəlilik nümayiş etdirir və hazırda ənənəvi silisium batareyaları ilə müqayisədə kütləvi istifadə üçün daha perspektivli hesab olunur [78, 108]. Nanoklasterləri və nanostrukturlu materialları əldə etmək üçün müxtəlif üsullardan - qaz-dinamik, kimyəvi, plazma, radiasiyadan istifadə olunur [63, 84, 139]. Məhlulda CdTe nanokristalları ən çox orqanometalik "prekursorlardan" istifadə edərək kimyəvi sintez yolu ilə əldə edilir. Bu üsul dar fotolüminessensiya emissiyası (~30 nm-ə qədər) və həmçinin yüksək kvant məhsuldarlığı nümayiş etdirən demək olar ki, monodispers nanokristalları təmin edir. Lakin, ümumiyyətlə, onlar bahalı, piroforik, təhlükəli kimyəvi prekursorların istifadəsini, həmçinin yüksək temperatur və uzun reaksiya müddətlərini tələb edir.

Klasterlərin sintezi üçün ən perspektivli üsullardan biri impulsu lazer ablasıyasıdır (İLA) [120, 131]. Onun əsas üstünlüyü, sintez edilmiş nanostrukturlarda xarici aşqarların mövcudluğunu istisna etmək qabiliyyətidir ki, bu da tətbiqlər üçün xüsusilə vacibdir (2 nm hissəcikdə bir yad atom $\sim 10^{21} \text{ sm}^{-3}$ defekt konsentrasiyasına uyğundur və onun xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişə bilər). İLA metodunun üstünlükləri onun çevikliyi və klasterin böyüməsi prosesinə nəzarət etmək

qabiliyyətini əhatə edir. İLA üsulu ilə nanoklasterlərin əmələ gəlməsi iki fərqli ssenariyə görə baş verə bilər: genişlənən lazer plazmasında ilkin ablasiya məhsullarının (atomlar, molekullar) alınması və şüalanmış səthdən birbaşa emissiya. Son zamanlar ölçüsü, forma və optik xassələri idarə olunan malik birkomponentli yarımkəçiricilərin nanoklasterlərinin İLA ilə sintezində [35], həmçinin klasterlərin əmələ gəlməsi prosesinin başa düşülməsində və kəmiyyət təsvirində mühüm irəliləyiş əldə edilmişdir [40, 99]. Mayədə nanohissəciklərin lazerlə ablasiya üsulu ilə alınmasının sadəliyi, səthi aktiv maddələrə ehtiyacın olunmaması və sintez edilmiş nanohissəciklərin ölçü və formasına nəzarət edilməsinin mümkünlüyü böyük maraq doğurmuşdur [56, 110]. Bu üsulda lazer şüalarının dalğa uzunluğu, impulsun müddəti və kolloid məhlulun növü kimi bir çox parametrlər sintez edilən nanohissəciklərin xüsusiyyətlərinə təsir göstərə bilər.

Qeyd etmək lazımdır ki, lazer ablasiyası üzrə yuxarıda göstərilən bütün tədqiqatlarda hədəf material kimi Bridqman üsulu ilə yetişdirilmiş CdTe kristallarından istifadə edilmişdir. Lazer ablasiyası ya vakuumda, ya da müxtəlif mayelərdə nano və femtosaniyə müddətində ultraqısa lazer impulslarından istifadə etməklə həyata keçirilir. Həqiqətən də, lazer ablasiyası ilə CdTe nanohissəciklərinin sintezinin digər üsullarla müqayisədə böyük üstünlüklərə malik olduğu müəyyən edilmişdir. Bununla belə, nəzərə almaq lazımdır ki, bu üsul CdTe kristallarının alınmasını tələb edir, bu da heç bir şəkildə sadə texnoloji iş deyil. Bu işdə biz nanohissəciklərin alınması üçün yeni üsul, lazer şüalarının CdTe nanohissəciklərinin tərkib hissələrinin məhlulları ilə birbaşa qarşılıqlı təsiri ilə alınmasını təklif edirik. Eksperimental tədqiqatlarımızın göstərdiyi kimi, CdTe nanohissəciklərinin struktur xüsusiyyətləri və optik xassələri bərk maddədən istifadə etməklə əldə edilən nanohissəciklərin oxşar xüsusiyyətlərindən əhəmiyyətli dərəcədə üstələyir.

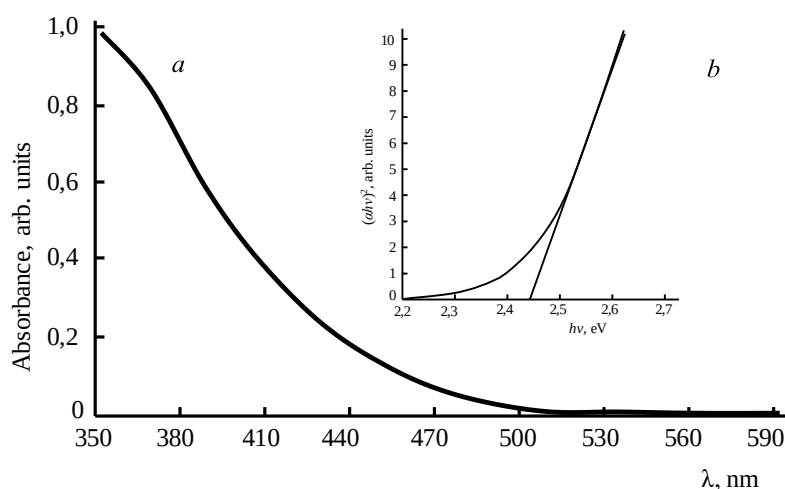
CdTe nanohissəcikləri məhlulda lazer ablasiya üsulu ilə sintez edilmişdir. İlkin xammal kimi, bu dissertasiyanın 1-ci fəslində qeyd edildiyi kimi, distillə edilmiş su ilə qarışdırılmış təmiz CdCl_2 və TeO_2 tozlarından istifadə edilmişdir. Reaksiya aşağıdakı düsturla aparılmışdır:



Ablasiya prosesi dalğa uzunluğu $\lambda=1064$ nm, impuls enerjisi 135 mJ olan Nd:YAG-lazeri vasitəsilə ~10 dəqiqə müddətində həyata keçirilmişdir. Lazer impulsu ilə şüalanmadan dərhal sonra CdTe nanohissəcikləri əmələ gəldi. Nanohissəciklərin difraksiyası əsasında müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş nanohissəciklərin strukturu CdTe kristalın strukturuna uyğundur və kristalitlərinin orta ölçüsü ~30 nm-dir.

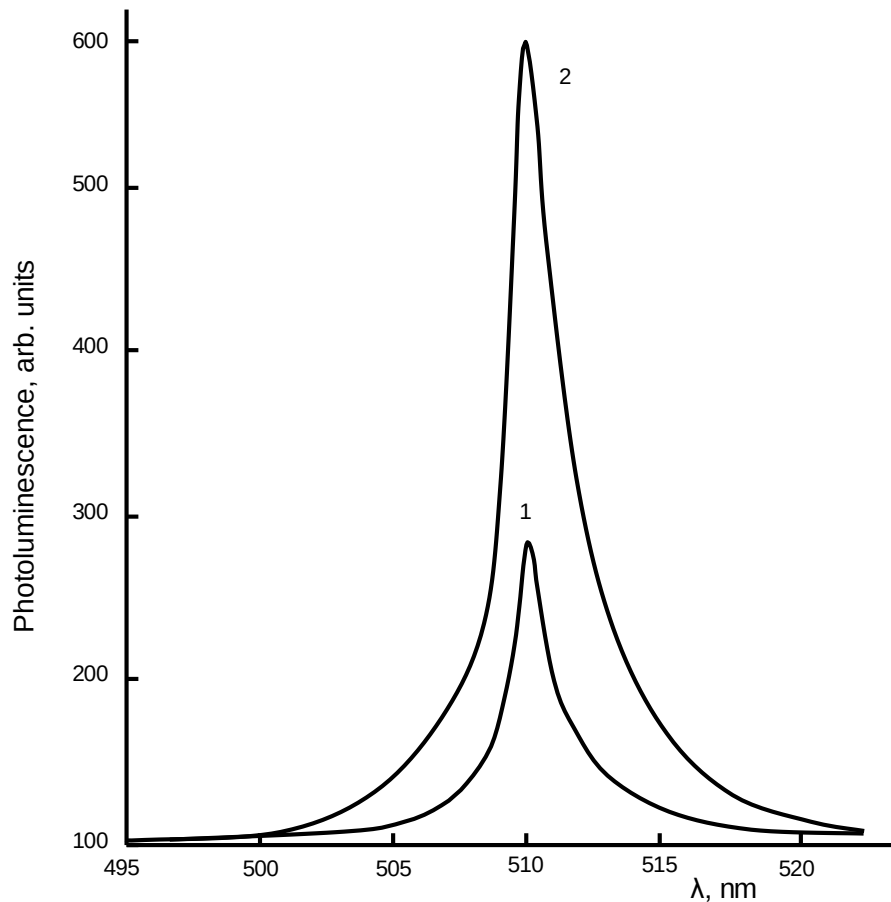
CdTe nanohissəciklərinin kolloid məhlulundan udma əyrisi şəkil 3.1.1,a-da təqdim olunur. Nəzərə alsaq ki, CdTe düz qadağan olunmuş zolağa malik yarımkəçiricidir, tədqiq olunan nümunələrin $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ asılılığından qadağan olunmuş zolağın eninin $E_g = 2,46$ eV-ə bərabər olduğu müəyyən edilmişdir (şəkil 3.1.1,b). Bu qiymət CdTe kristalının qadağan olunmuş zolağının enindən 0,97 eV böyükdür, ($E_g = 1,49$ eV) [68]. Qeyd etmək lazımdır ki, massiv kristallara nəzərən nanohissəciklərin udma zolağının kənarının qısa dalğa oblastına tərəf sürüşməsi yarımkəçirici nanohissəciklərin xarakterik xüsusiyyətidir.

Şəkil 3.1.2-də Nd:YAG lazerinin ikinci harmonikası ($h\nu = 2.34$ eV) ilə həyəcanlanan CdTe nanohissəciklərinin fotoluminesans spektrləri göstərilir. Şəkildən görüldüyü kimi, nanohissəciklərin maksimum emissiyası ~ 510 nm (2,43 eV) dalğa uzunluğuna uyğundur. Lazer işığının gücünün 1,2 dəfə artması spektrlərin vəziyyətinə təsir etmir, lakin radiasiya intensivliyinin ~2,1 dəfə artmasına səbəb olur.



Şəkil 3.1.1. a- CdTe nanozərrəciklərinin udma spektri, **b-** $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ asılılığı.

Müşahidə olunan şüalanmanın təbiətinə gəldikdə isə, fikrimizcə, bu, sərbəst eksitonların radiativ rekombinasiyası ilə əlaqədardır. CdTe-də sərbəst eksitonların enerjisini bilməklə ($E_{ex} \sim 29$ meV) nanozərrəciklərin qadağan olunmuş zolağının enini müəyyən etmək mümkündür $E_g = h\nu + E_{ol.}$, $E_g = 2,46$ eV. Bu rəqəm udma spektrindən müəyyən edilmiş qiymətlə qənaətbəxşdir.



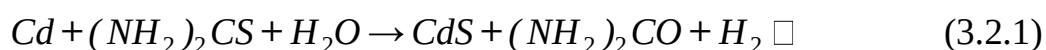
Şəkil 3.1.2. Nd:YAG lazerinin ikinci harmonikası ($h\nu = 2.34$ eV) ilə həyəcanlanan CdTe nanozərrəciklərinin lazer şüalarının müxtəlif intensivliyində fotoluminessensiya spektrləri: 1 – 1 MVt/sm²; 2 – 10 MVt/sm².

3.2. Mayedə lazer ablasiyası ilə sintez edilən CdS nanohissəciklərin optik xassələri

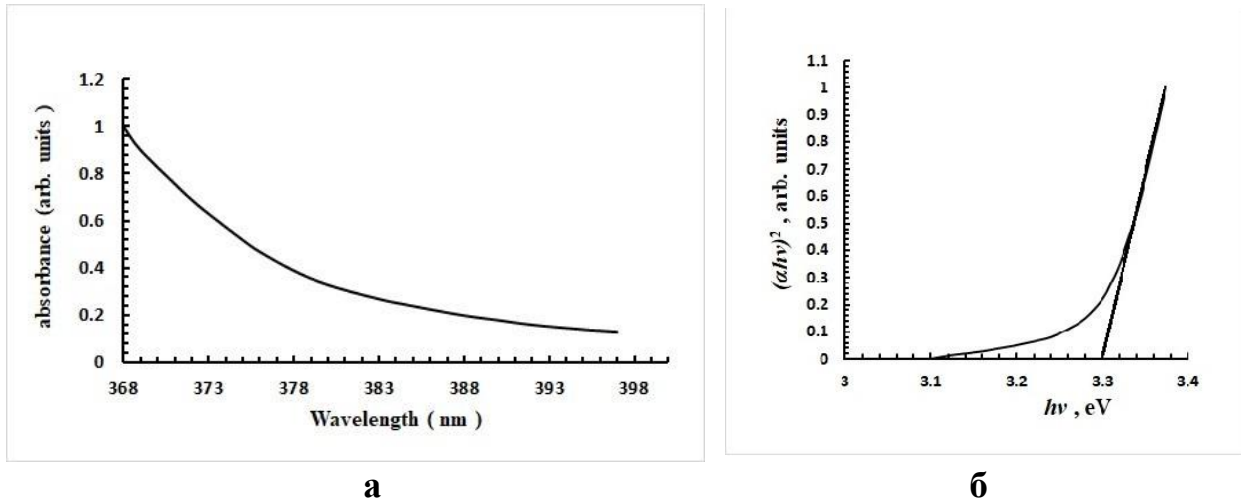
Yarımkeçirici nanohissəciklər son vaxtlar unikal fiziki və kimyəvi xassələrinə görə diqqəti cəlb edir. Kadmium sulfid (CdS) geniş qadağan olunmuş zolağa malik olduğuna görə ($E_g = 2,42$ eV) texnoloji cəhətdən olduqca faydalı materialdır. Bu da onlardan optoelektronikada luminescent ekranlar, sintillyasiya sensorlu

fotodetektorlar, işıq diodları, günəş batareyaları kimi istifadə olunmasını faydalı edir [26, 29, 89]. CdS nanohissəciklərinin sintezi üçün müxtəlif üsullardan istifadə olunur: qaz-dinamik, kimyəvi, plazma və radiasiya üsulları [37, 51, 137]. CdS nanohissəciklərinin sintezi üçün ən perspektivli üsullardan biri mayadə impulsu lazer ablasıyar (İLA) üsuludur [55, 110]. Mayadə nanohissəciklərin lazerlə ablasıyası üsulu sadəliyi, səthi aktiv maddələrə ehtiyacın olmaması və sintez edilmiş nanohissəciklərin ölçüsü və formasına yaxşı nəzarət etməsi səbəbindən böyük marağa səbəb olmuşdur. Bu üsulda sintez edilən nanohissəciklərin xüsusiyyətlərinə lazer enerjisinin sıxlığı, lazerin dalğa uzunluğu, impulsun müddəti və kolloid məhlulun növü kimi bir çox parametrlər təsir edə bilər. Qeyd etmək lazımdır ki, lazer ablasıyasında adətən müxtəlif üsullarla yetişdirilmiş yarımkeçirici kristallardan (Bridgeman, Zona əriməsi, Çoxralski və s.) istifadə olunur ki, bu da yüksək temperatur (~ 1000 °C) tələb edən, nəzarət olunmayan aşqarları, defektləri olan kristallarda aparılan mürəkkəb bir texnoloji prosesdir. Bizim təklif etdiyimiz tədqiqat işində müvafiq məhlulda başlanğıc materialın tərkib hissəsi olan atomlardan istifadə etməklə CdS nanohissəciklərinin sintezi təklif olunur. Eksperimental tədqiqatlarımızın göstərdiyi kimi, bu üsulla əldə edilən nanohissəciklərin struktur xüsusiyyətləri və optik xassələri massiv kristallardan alınan nanohissəciklərin oxşar xüsusiyyətlərini xeyli üstələyir.

CdS nanohissəcikləri maye mühitdə başlanğıc materialın tərkib hissəsi olan atomların lazer ablasıyası üsulu ilə sintez edilməsindən əldə edilmişdir. Başlanğıc material kimi distillə edilmiş su ilə qarışdırılmış $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ məhlulunda yüksək təmizliyə malik olan Cd (99%) elementindən istifadə edilmişdir. Reaksiya aşağıdakı düstura görə baş verdi:



Bu üsulla alınmış CdS nanozərrəciklərinin ölçüləri ~ 10 nm tərtibində olmuşdur. CdS nanohissəciklərinin udulma əyrisi şəkil 3.2.1,a-da göstərilmişdir.



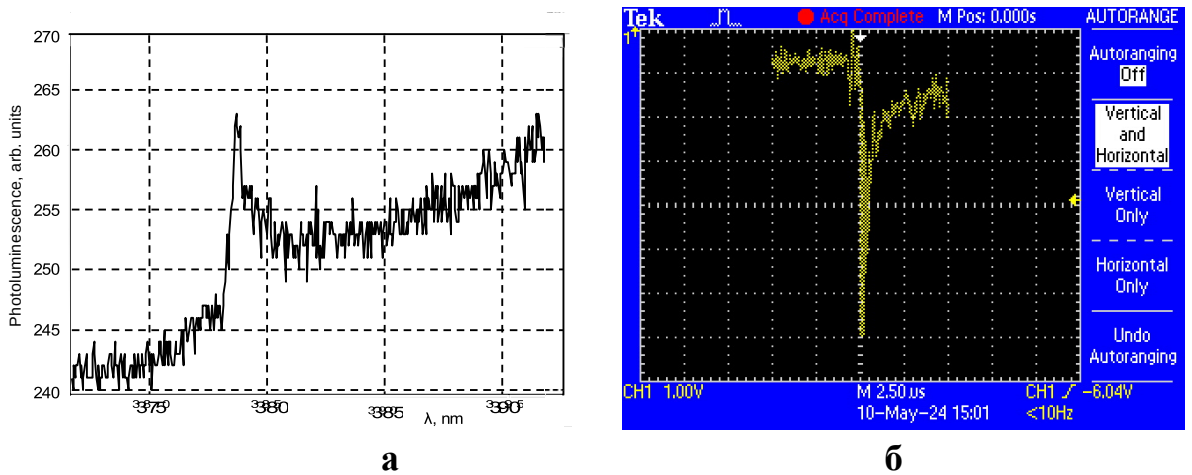
Şəkil. 3.2.1. a- CdS nanozərrəciklərinin udma spektri, **b-** $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ asılılığı.

Nəzərə alsaq ki, CdS düz qadağan olunmuş zolağa malik yarımkeçiricidir, $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ asılılığından müəyyən edilmişdir ki, nanozərrəciklərin qadağan olunmuş zolağının eni $E_g = 3.30$ eV-ə bərabər olmuşdur (şək. 3.2.1,b). Bu rəqəm CdS kristallarının qadağan olunmuş zolağının enindən $0,88$ eV çoxdur, $E_{g(kristall)} = 2,42$ eV-a bərabərdir. Qeyd etmək lazımdır ki, nanohissəciklərin qırmızı udma zolağının kristallarla müqayisədə spektrin qısa dalğalı oblastına tərəf sürüşməsi yarımkeçirici nanohissəciklərin xarakterik xüsusiyyətidir ki, bu da kvant ölçülü effektlə əlaqədardır.

Şəkil 3.2.2, a–da Nd:YAG lazerinin ikinci harmonikası ilə ($h\nu = 2.34$ eV) həyəcanlanan CdS nanohissəciklərinin fotoluminessensiya spektrləri göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, nanohissəciklərin maksimum emissiya dalğa uzunluğu $\lambda = 378$ nm ($3,28$ eV) uyğundur. Emissiya xəttinin yarım eni ~ 2 nm (~ 20 Å) təşkil edir.

Müşahidə olunan şüalanma spektrinin təbiətinə gəldikdə isə, fikrimizcə, onlar sərbəst eksitonların radiativ rekombinasiyası ilə əlaqədardır. CdS-də sərbəst eksitonların enerjisini bilməklə ($E_{ol} \sim 27$ meV) [114] CdS nanozərrəciklərinin qadağan olunmuş zolağının enini təyin edə bilərik $E_g = h\nu + E_{ol}$, $E_g = 3,29$ eV.

Fotoluminessensiyanın eksiton xarakterli olması şəkil 3.2.2,b-də təqdim olunan fotoluminessensiyanın kinetikasi ilə də təsdiqlənir. Şəkildən göründüyü kimi, relaksasiya müddəti $\tau \approx 5 \cdot 10^{-7}$ san tərtibindədir. Fotoluminessensiyanın belə sürətli relaksasiyası CdS nanozərrəciklərində onun eksiton təbiətli olmasını bir daha təsdiq edir.



Şəkil 3.2.2.-a- Nd:YAG lazerinin ikinci harmonikası ilə ($h\nu = 2.34$ eV) həyəcanlanan CdS nanohissəciklərinin fotolüminessensiya spektri, **a-** CdS nanozərrəciklərinin fotolüminessensiyasının relaksasiya əyrisi.

3.3. Lazer şüaları ilə həyəcanlandırılmış CdS nazik təbəqələri və $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlullarının fotokeçiricilik və lüminessensiya xassələri

Giriş

$\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ yarımkeçirici birləşmələri və onların bərk məhlulları optik, fotolüminessensiya və fotohəssaslıqlarına görə elm və texnika üçün perspektivli materiallardır. $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ yarımkeçirici qrupunun birləşmələri optoelektronik texnologiyada lüminessens ekranlar, sintillyasiya sensorlar, fotodetektorlar və lazer dizayn elementləri kimi geniş istifadə olunur. Bu düz qağan olunmuş zolağa malik olan yarımkeçiricilər optik spektrin ultrabənövşəyi oblastından infraqırmızı oblastına qədər yüksək şüalanma effektivliyinə malikdirlər. Kadmium sulfid (CdS), sink sulfidlə (ZnS) birlikdə geniş tətbiq sahələrinə malikdir. O, digər yarımkeçiricilərlə birlikdə müxtəlif heterokeçidlərin, kvant kaskad lazerləri, günəş elementləri və fotodetektorların yaradılmasında geniş istifadə olunur. CdS monokristalları əsasında elementar zərrəcikləri və qamma şüalarını qeydə ala bilən cihazlar yaradılmışdır. Kadmium sulfid nanoelektronikada geniş tətbiq olunur [36, 85, 94, 95, 142].

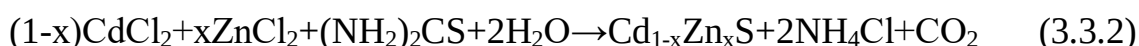
CdS və onların əsasında hazırlanmış $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlullarının yüksək optik həyəcanlandırma səviyyəsində optik, fotoelektrik və lüminessensiya xassələrinin öyrənilməsi xüsusi maraq doğurur. Bu, bir tərəfdən, bu materialların istifadəsinin

qeyri-xətti optika sahəsində açdığı böyük imkanlar, digər tərəfdən isə onlarda böyük fundamental əhəmiyyət kəsb edən tamamilə yeni, əvvəllər eksperimental tədqiqatlar üçün praktiki olaraq əlçatmaz hadisələrin həyata keçirilməsi imkanları ilə bağlıdır [52, 81, 144].

Bu işdə biz kimyəvi çökdürmə üsulu ilə əldə edilən nazik CdS təbəqələrinin və onların əsasında hazırlanmış $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlullarının fotokeçiriciliyi və lüminessensiyası eksperimental olaraq tədqiq edilmişdir.

Eksperimental texnika

CdS-nin nazik təbəqələri və $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlulları kimyəvi çökdürmə üsulu əldə edilmişdir. Bu üsul, digər üsullara nəzərən əldə edilən nazik təbəqələrlə müqayisədə daha güclü yapışma və yüksək mexaniki qabiliyyətə malik olan təbəqələrin otaq temperaturda geniş sahədə çökməsini təmin edir. Kadmium xlorid CdCl_2 , tiokarbamid $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ və sink xlorid ZnCl_2 -nin sulu məhlulu istifadə edilmişdir. Kadmium xlorid və tiokarbamidin konsentrasiyası 1:1 nisbətində 0,5 mol/l, ZnCl_2 konsentrasiyası isə $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlulunda sinkin tərkibindən asılı olaraq dəyişdi. CdS və $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ nazik təbəqələri aşağıdakı reaksiyalara uyğun olaraq alınmışdır:



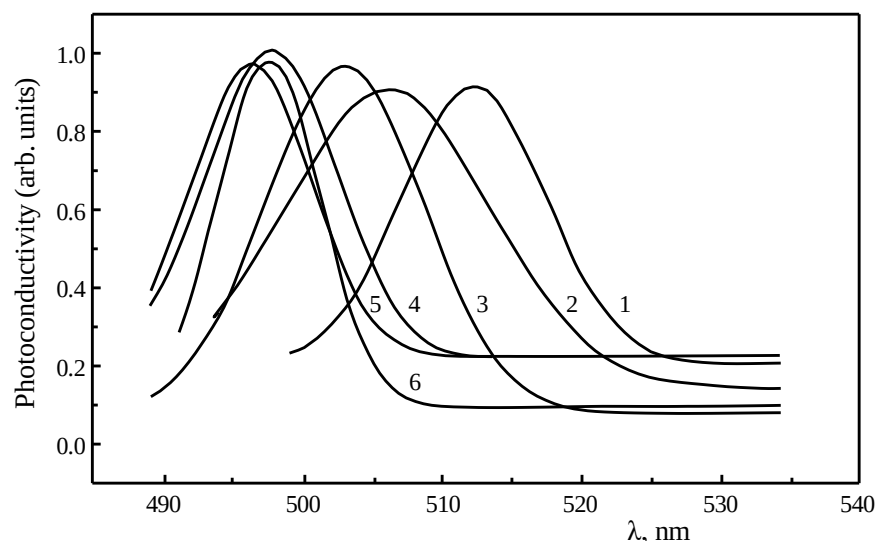
Substratın xromel-alumel termocütü vasitəsi ilə təyin olunan temperaturu $\sim 400^\circ\text{C}$ olmuşdur. Məhlulun çökmə sürəti ~ 5 mkm/dəq səviyyəsində olmuşdur, bu da nazik təbəqənin ~ 50 nm/dəq böyümə sürətini təmin etdi. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ nazik təbəqələrinin qalınlığı Mİİ-4 interferensiya mikroskopu ilə ölçülmüşdür və ~ 10 mkm-ə bərabər olmuşdur. Tədqiq olunan nümunələrin sahəsi $0,5\text{ sm}^2$ olmuşdur.

CdS və $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ nazik təbəqələri azot lazeri ilə həyəcanlanan maye lazerin (boya lazer) impulsları ilə şüalanmışdır. İmpulsun gücü 120 kVt, müddəti 3ns, təkrarlanma tezliyi isə 20 Hz idi. Lazer radiasiyasının intensivliyi kalibrələnmiş

neytral filtrlərlə dəyişdirildi. Fotolüminessensiya dalğa uzunluğu $\lambda=337$ nm, impuls müddəti ~ 1 ns və pik gücü 2 MVt/sm^2 olan azot (N_2) lazeri ilə həyata keçirilmişdir. Lazer şüası kiçik bucaq altında ($\sim 20^\circ$) nümunənin səthinə yönəldilib və lazerlə işıqlandırılan nümunə səthi tərəfdən lüminessensiya qeydə alınıb. Lüminessensiya spektrləri $2,4 \text{ nm/mm}$ dispersiyaya malik olan difraksiya qəfəsinə malik monoxromatordan (JOBIN-YVON) istifadə edərək təhlil edilmişdir. CdS nazik təbəqələrinin və $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlullarının fotokeçiriciliyi maye lazerlə həyəcanlandıqda ölçülmüşdür. Lazerin işləmə diapazonu dalğa uzunluğunun $473\text{-}547$ nm intervalını əhatə edirdi. İndium kontaktları fotoelektrik ölçmələr üçün ohmik kontaktlar kimi istifadə edilmişdir, onlar nümunələrin səthində vakuum çöküntüsü ilə yerləşdirilmişdir. Fotocərəyanın qeyd sistemi yaddaşlı ossilloqraf (Le Croy 9400) və kompüter sistemi (board Master 800 AB I8) vasitəsilə həyata keçirilmişdir.

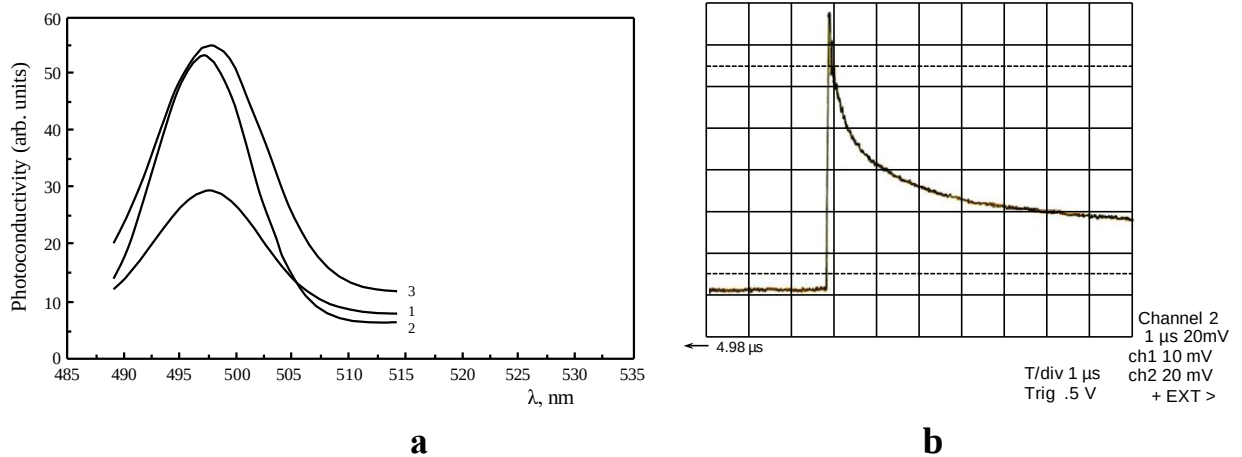
Eksperimental nəticələr və onların müzakirəsi

Şəkil 3.3.1-də $T=300$ K-də lazer şüalanmasının təsiri altında CdS nazik təbəqələrinin və $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlullarının fotokeçiricilik spektrləri göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ nazik təbəqələrinin ($x=0\div 0,30$) ftohəssaslıq spektrləri dalğa uzunluğunun ($490\text{-}520$) nm diapazonunu əhatə edir.



Şəkil 3.3.1. Lazer şüalanmasının təsiri altında CdS nazik təbəqələrinin və $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($x=0\div 0,30$) bərk məhlullarının fotokeçiricilik spektrləri: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,10; 4 – 0,15; 5 – 0,25; 6 – 0,30. $T=300$ K.

CdS nazik təbəqələri üçün fotokeçiriciliyin maksimum qiyməti $\lambda = 511$ nm dalğa uzunluğuna uyğun gəlir. Artan x ilə, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlullarının fotokeçiricilik maksimumları 511 nm ($x=0$)-dən 495 nm-ə ($x=0,30$) qədər daha qısa dalğa uzunluqlarına doğru dəyişir. Şəkil 3.3.2-də, nümunə üçün, $x=0.25$ qiymətində $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ bərk məhlullarının fotokeçiriciliyinin nümunənin müqavimətindən asılılıq spektrləri göstərilmişdir.

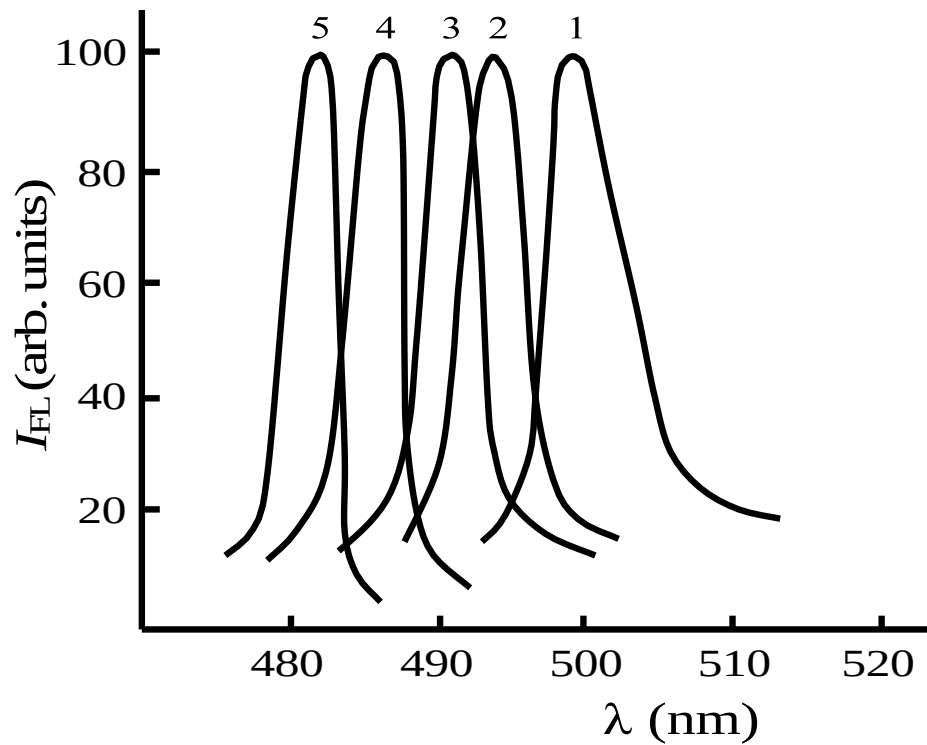


Şəkil 3.3.2. a- $\text{Cd}_{1-0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{S}$ bərk məhlulunun fotokeçiriciliyinin nümunələrin müqavimətindən asılılıq spektrləri: p ($\text{Om}\cdot\text{cm}$): 1- $1.85\cdot 10^6$; 2- $6.4\cdot 10^5$; 3- $3.74\cdot 10^5$, **b-** CdS nazik təbəqəsinin fotokeçiriciliyinin ossilloqramı.

Şəkildən göründüyü kimi, müqavimətin ~ 10 dəfə dəyişməsi ($1,85\cdot 10^6 - 3,74\cdot 10^5 \text{ Om}\cdot\text{sm}$) fotokeçiriciliyin spektrlərinin mövqeyinə və formasına təsir etmir, yalnız onların qiymətlərinə təsir edir. Oxşar xüsusiyyətlər digər $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ kompozisiyaları üçün də müşahidə olunur. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ nazik təbəqələrinin bütün kompozisiyaları üçün fotokeçiriciliyin lazerin intensivliyindən asılılığı xətti olaraq dəyişir. CdS nazik təbəqələrinin və $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlullarının fotokeçiriciliklərinin relaksasiya əyriləri adətən iki komponentdən ibarətdir: sürətli komponent ~ 1 mks və yavaş komponent isə 7 mks (Şəkil 3.3.2,b).

Şəkil 3.3.3-də CdS nazik təbəqə və $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlullarının $T = 80$ K temperaturunda N_2 azot lazerinin təsiri altında fotolüminessensiya spektrləri göstərilir. Fotokeçiricilik spektrlərində olduğu kimi, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlullarında Zn-in miqdarının artması ilə fotolüminessensiya spektrləridə daha qısa dalğa uzunluqlarına

doğru sürüşür, lakin fotokeçiricilik spektrlərindən fərqli olaraq, spektrin daha qısa dalğa uzunluğuna malik bölgəsini əhatə edir.

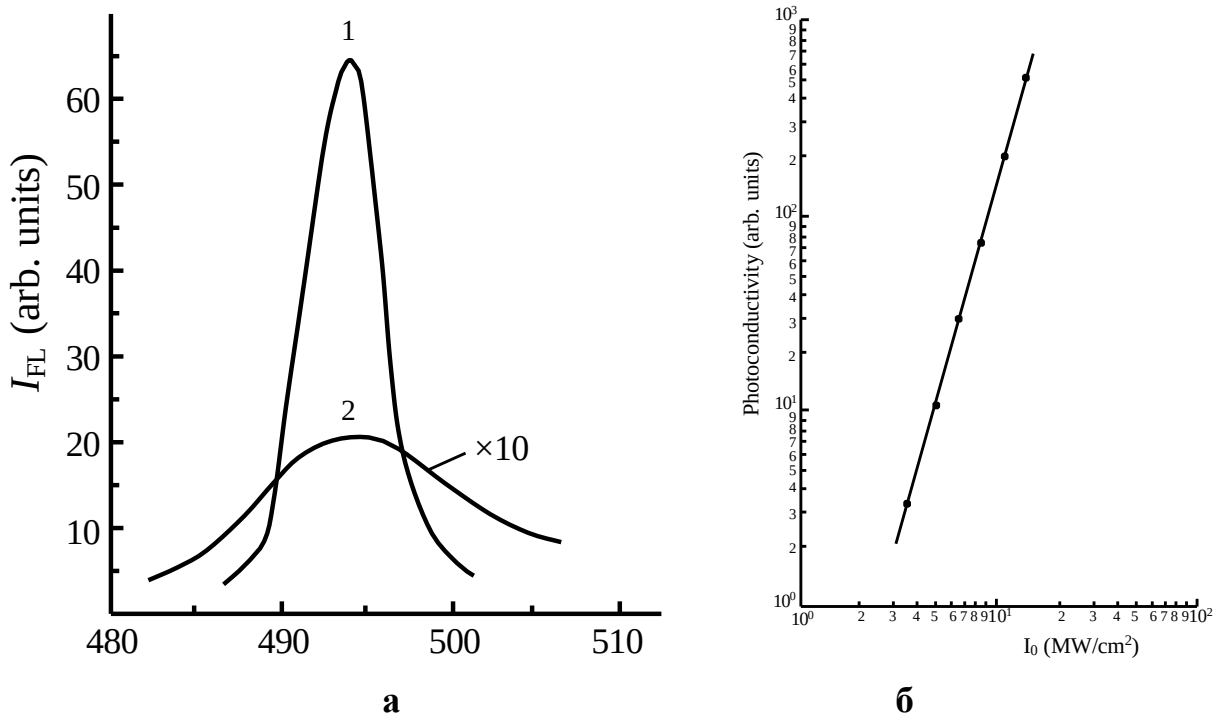


Şəkil 3.3.3. Lazer şüalarının təsiri ilə CdS nazik təbəqə və $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlullarında x-in müxtəlif qiymətlərində fotoluminessensiya spektrləri, x: 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.15; 4 – 0.25; 5 – 0.30. T=80 K.

T=80 K temperaturunda CdS nazik təbəqələrinin fotoluminessensiyası spektrinin maksimumu dalğa uzunluğunun $\lambda = 499$ nm qiymətinə uyğundur. Bundan əlavə, CdS emissiya xəttinin yarımənisi fotokeçiricilik xəttinə nisbətən 2 dəfə kiçikdir və ~20 meV təşkil edir.

Müxtəlif həyəcanlanma intensivliyində nazik CdS təbəqələrinin fotoluminessensiya spektrlərinin tədqiqi xüsusi maraq doğurur (şəkil 3.3.4,a). Şəkildən göründüyü kimi lazer şüalarının gücünün 8 MVt/sm²-dən 12 MVt/sm²-a qədər artırılması fotoluminessensiya intensivliyinin əhəmiyyətli dərəcədə artmasına səbəb olur. Şəkil 3.3.4,b-də nazik CdS filmlərinin maksimum dalğa uzunluğunda ($\lambda = 499$ nm) fotoluminessensiya intensivliyinin ($I_{\text{lüm}}$) lazer şüalanma intensivliyindən ($I_{\text{laz.}}$) asılılığı göstərilir. Göründüyü kimi bu asılılıq subxəttidir,

$\sim I_{lum.} \sim I_{laz.}^{3.5}$. Bu onu göstərir ki, optik həyəcanın yüksək səviyyələrində nazik CdS filmlərində işığın gücləndirilməsi hadisəsi baş verir.



Şəkil 3.3.4. a - lazer şüalanmasının iki intensivliyində CdS nazik təbəqələrinin fotolüminessensiya spektrləri, $I_{laz.}(MVt/sm^2)$: 1-8; 2-12; **b**- Maksimum dalğa uzunluğunda ($\lambda = 499$ nm) CdS nazik təbəqələrinin fotolüminessensiya intensivliyinin ($I_{lum.}$) lazer şüalanma intensivliyindən ($I_{laz.}$) asılılığı.

CdS nazik təbəqə və $Cd_{1-x}Zn_xS$ bərk məhlullarının fotokeçiricilik spektrlərinin onların udma spektrləri ilə müqayisəsi göstərir ki, lazer həyəcanı zamanı müşahidə olunan fotokeçiricilik spektrləri düz zona-zona keçidləri nəticəsində yaranır [110, 133]. Bunu CdS-nin fotokeçiriciliyinin maksimum 300 K temperaturunda onun qadağan olunmuş zolağın eninə uyğun gəlməsi də sübut edir. CdS nazik təbəqələrinin $T=300$ K temperaturunda qadağan olunmuş zolağının eni $E_g = 2,42$ eV-ə bərabərdir.

Fotokeçiricilik spektrlərinin x tərkibinin dəyişməsi ilə qısa dalğalı oblasta sürüşməsi x tərkibindən asılı olaraq E_g -nin dəyişməsi əsasında izah olunur. Həqiqətən də, $Cd_{1-x}Zn_xS$ bərk məhlulunda artan sinkin tərkibi ilə E_g artır, bu da udma zolağının kənarının qısa dalğa uzunluqlarına doğru sürüşməsinə səbəb olur.

Tədqiq olunan nümunələrin müqavimətindən asılı olaraq $Cd_{1-x}Zn_xS$

fotokeçiricilik spektrlərində müşahidə olunan xüsusiyyətlər göstərir ki, fotokeçiricilik aşqarların təsirindən deyil, zolaqlararası udulma ilə bağlıdır. Bunu fotokeçiriciliyin relaksasiya əyrilərində sürətli rekombinasiya kanalının olması da sübut edir. Fotokeçiriciliyin intensivlikdən xətti asılılığı rekombinasiya proseslərinin xətti xarakterini göstərir.

300 K-də ölçülən fotokeçiricilik spektrləri ilə müqayisədə 80 K-da CdS nazik təbəqə və $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlullarının fotoluminessensiya spektrləri spektrin qısa dalğalı bölgəsində yerləşir. Bu fərq, görünür, temperaturla qadağan olunmuş zolağın eninin dəyişməsi ilə əlaqədardır, $\frac{dE_g}{dT} = 5.2 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}$. Məlumdur ki, kadmium sulfid digər $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ birləşmələri kimi düz qadağan olunmuş zolağa malik yarımkeçiricidir. Müşahidə etdiyimiz radiasiya intensivliyinin lazerin gücündən asılılığı ($I_{\text{lum.}} \sim I_{\text{laz.}}^{3.5}$) CdS nazik təbəqələr əsasında lazer şüalanmasının əldə oluna biləcəyini göstərir.

3.4. Mayədə lazer ablasiası ilə alınan InSe nanohissəciklərinin optik udma mexanizmi və temperaturunun təyini

Güclü lazer şüalarının bərk cisimlərlə qarşılıqlı təsirini öyrənərkən onların ablasia mexanizmi və eyni zamanda maddədə elektromaqnit enerjisinin udulma prosesi xüsusi maraq doğurur. Bu zaman tədqiq olunan materialın xarakterindən asılı olaraq lazer şüalarının udulma mexanizmi və müvafiq olaraq materialın ablasia mexanizmi əhəmiyyətli dərəcədə dəyişə bilər.

Fikrimizcə, bərk cisimlərin ablasia mexanizmini işıq enerjisinin udulma xüsusiyyətinə uyğun olaraq şərti olaraq “dielektrik”, “metal” və “yarımkeçirici” kimi təsnif etmək olar. Dielektrik ablasyon mexanizmində müəyyənədicilərlə müxtəlif növ qeyri-xətti və ya rezonans effektlər kimi görünür, məsələn, hipersəs, Stimullaşdırılmış Mandelştam-Bryullen Səpilmə (SBS), elastik dalğaların yığılması, multifoton udma və s. [34, 101]. "Metalik" ablasyon mexanizmi sərbəst cərəyan daşıyıcılarının əhəmiyyətli konsentrasiyası olan maddələrdə baş verir. Məsələn, metallarda cərəyan daşıyıcıları işıq enerjisini udur və onu istilik şəklində qəfəşə

ötürür, bu da materialın əriməsinə və buxarlanmasına səbəb olur. Bununla belə, yarımkeçiricilərdə, kristal ablasianın metal mexanizmində olduğu kimi, işıq enerjisini istiliyə çevirmək üçün yarımkeçirici mexanizm baş verə bilər. Baxılan vəziyyətdə, işıq elektron-deşik cütləri yaradır ki, bu da qeyri-radiativ keçidlərin mövcudluğunda istilik şəklində enerjini rekombinasiya edir və buraxır.

Güclü lazer şüalanmasının materialla qarşılıqlı təsiri əsasən elektron-fonon birləşmə vaxtı ilə müqayisədə lazer impulsunun müddəti ilə müəyyən edilir [131]. Bərk hədəflərin ILA zamanı hədəf səthinin yaxınlığında plazma buludu əmələ gəlir. Ablasiya məhsulları birbaşa bu buludun kondensasiyası zamanı əmələ gəlir. Beləliklə, bərk hədəflərin lazer ablasiyası zamanı plazma buludunun təkamülündə üç əsas proses var: generasiya, transformasiya və kondensasiya. Plazma buludunun əmələ gəlməsinə səbəb olan ablasia mexanizmləri impuls müddəti t_0 , elektronların relaksasiya vaxtı τ_c və hədəf qəfəsin qızdırma vaxtı τ_i arasındakı əlaqədən asılıdır. Nanosaniyəlik ablasia rejimində $t_0 \gg \tau_i$ şərti təmin edilir. Bu halda elektron və qəfəs temperaturları eynidir, $T_e = T_i$. Udulmuş lazer enerjisi əvvəlcə hədəf səthi ərimə temperaturuna, sonra isə buxarlanma temperaturuna qədər qızdırır. İmpulsun hədəflə qarşılıqlı təsiri zamanı enerji itkisinin əsas mənbəyi hədəf materiala istilik keçiriciliyidir.

İstilik temperaturu, lazer impulsunun parametrləri və maddənin xüsusiyyətləri arasında əlaqə yaratmaq üçün istilikkeçiriciliyi tənliyi həll edilməlidir. Əvvəlcə baxılan hal üçün istilikkeçirmə tənliyini əldə edək. Xarici mənbə olmadığı halda:

$$\frac{6Q}{6t} + \text{div} J_Q = 0, \quad (3.4.1)$$

burada Q -götürülmüş həcmdə istilik miqdarıdır, J_Q -istilik axınının sıxlığı vektorudur.

(3.4.1) ifadəsi kəsilməməzlik tənliyidir və götürülmüş həcmdə istilik miqdarının dəyişməsinin çıxan və daxil olan istilik arasındakı fərqə bərabər olduğunu bildirir.

$$Q = pcT \quad \text{və} \quad J_Q = -z \frac{6T}{6x^2}, \quad \text{olduğundan (3.4.1) tənliyini aşağıdakı göstərilən}$$

kimi yazı bilirik:

$$\rho c \frac{6T}{6t} - \chi \frac{6^2 T}{6x^2} = 0 \quad (3.4.2)$$

burada ρ -materialın sıxlığı, c -xüsusi istilik tutumu, χ – materialın istilikkeçiriciliyidir.

Xarici mənbə varsa, seçilmiş obyektin qəbul etdiyi istilik miqdarını nəzərə alan hədd (3.4.2) ifadəsinə əlavə edilməlidir. Bizim baxdığımız halda bu həddi aşağıdakı kimi yazmaq olar: $(rkI_0\hbar\omega)$, burada r -əksətmə əmsalı, k -ışığın udma əmsalı, I_0 -düşən işığın intensivliyi, $\hbar\omega$ -düşən kvantın enerjisidir. Onda (3.4.2) ifadəsi aşağıdakı formanı alacaq:

$$\rho c \frac{6T}{6t} = \chi \frac{6^2 T}{6x^2} + rkI_0\hbar\omega e^{-kx} \quad (3.4.3)$$

burada t impulsun əvvəlindən hesablanan vaxtdır.

(3.4.3) tənliyini həll etmək üçün aşağıdakı başlanğıc və sərhəd şərtlərindən istifadə edilir:

$$1) \frac{T(x)}{x \rightarrow \infty} = 0; \quad 2) \left(\frac{6T}{6x} \right)_{x=0} = 0; \quad 3) T(x)_{t=0} = T_0 \quad (3.4.4)$$

burada T_0 maddənin şüalanmaya qədər malik olduğu temperaturdur.

(3.4.3) tənliyinin həlli :

$$T = \frac{kI_0 \hbar \omega (1-r)}{\rho c} \frac{(e^{Dk^2 t} - 1) \exp(-kx)}{Dk^2} + \frac{1}{\sqrt{Dk^2}} \left\{ 2 \sqrt{\frac{t}{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} - \sqrt{\frac{x^2}{D}} \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{x^2}{Dt}}\right) \right\} - \frac{1}{\sqrt{Dk^2}} \frac{e^{Dk^2 t}}{2\sqrt{Dk^2}} \left\{ e^{-kx} \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{x^2}{Dt} - \sqrt{k^2 Dt}}\right) - e^{-kx} \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} \frac{x}{\sqrt{Dt}} + \sqrt{k^2 Dt}\right) \right\} \quad (3.4.5)$$

$$\operatorname{erfc} x = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du,$$

burada $D = \frac{z}{\rho c}$ - istilik diffuziya əmsalı; c -xüsusi istilik tutumu; ρ -maddənin sıxlığı;

z -qəfəs istilik tutumu; t -impulsun əvvəlindən hesablanan zaman; κ -zona-zona keçidlərinə, sərbəst tarazlıqda olan və olmayan yükdaşıyıcıların uyğun olan effektiv udma əmsalı; r -qaytarma əmsalı; $h\nu$ -ışığ kvantının enerjisi; T_0 -şüalanmaya qədər kristalın malik olduğu temperatur.

$x=0$ və $t = t_0$ temperaturunda maksimal qızma temperaturu:

$$T(x=0) = \frac{2I_0 h\nu \sqrt{t_0(1-r)}}{c\rho\sqrt{\pi D}} \left[1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{e^{Dk^2 t_0} - 1}{\sqrt{Dk^2 t_0}} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{e^{Dk^2 t}}{\sqrt{Dk^2 t}} \operatorname{erf} \sqrt{Dk^2 t} \right] + T_0 \quad (3.4.6)$$

burada t_0 – lazer impulsunun müddətidir, $\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$ – birölçülü məsələ həlli kriteriyası:

$$d > L_D \quad (3.4.7)$$

burada d – işıq ləkəsinin ölçüsü, $L_D = \sqrt{Dt_0}$ – t_0 impuls müddətinə uyğun gələn diffuziya istilik uzunluğu. (3.4.7) şərtindən başqa L_D işığın udulduğu $\frac{1}{k}$ layından

böyük olduqda, yarımkeçiricinin qızması udma əmsalından asılı olmur, çünki, nazik təbəqədə udulan enerji impulsun müddətində qalınlığı L_D -yə bərabər olan layda yayılır. Nümunənin səthindəki T temperaturu aşağıdakı düsturla təyin olunur:

$$T = \frac{2(1-r)E}{\sqrt{\pi c \rho z t_0 S}} \quad (3.4.8)$$

burada E -impulsdakı enerji, c -xüsusi istilik tutumu, ρ -materialın sıxlığı, χ – materialın istilikkeçiriciliyi, S – işıq nöqtəsinin sahəsi.

Hesablamalar göstərir ki, nümunənin səthindəki temperatur $\sim 10^5$ K qiymətinə çatır. Bu qiymətləndirmədə (3.4.8) ifadəsində görünən InSe parametrlərinin aşağıdakı qiymətlərindən istifadə edilmişdir: $c = 1.3$ J/K·sm³, $\chi = 8.2$ Vt/m·K, $r=0.3$, $\rho=2.3$

q/sm^3 , $t_0=12\cdot 10^{-8}$ san, $S=5\cdot 10^{-3}$ sm^2 .

Bundan əlavə, (3.4.8) düsturundan göründüyü kimi, lazer impulsu ilə hədəfi buxarlamaq üçün tələb olunan enerji E , impuls müddətinin kvadrat kökü $E\propto\sqrt{t_0}$ kimi artır. Buna görə də, materialın hədəfdən atılmasının ilk növbədə istilik prosesləri səbəbindən baş verdiyini güman etmək olar, çünki istilik dalğasının hədəfə dərin yayılması və ərimiş materialın qalın bir təbəqəsi meydana gətirməsi üçün kifayət qədər vaxt var. Bu zaman maye kristaldan buxarlanma baş verir.

3.5. Mayedə lazer ablasiyası ilə sintez edilən GaS nanohissəciklərinin optik udulması və lüminessansiyası

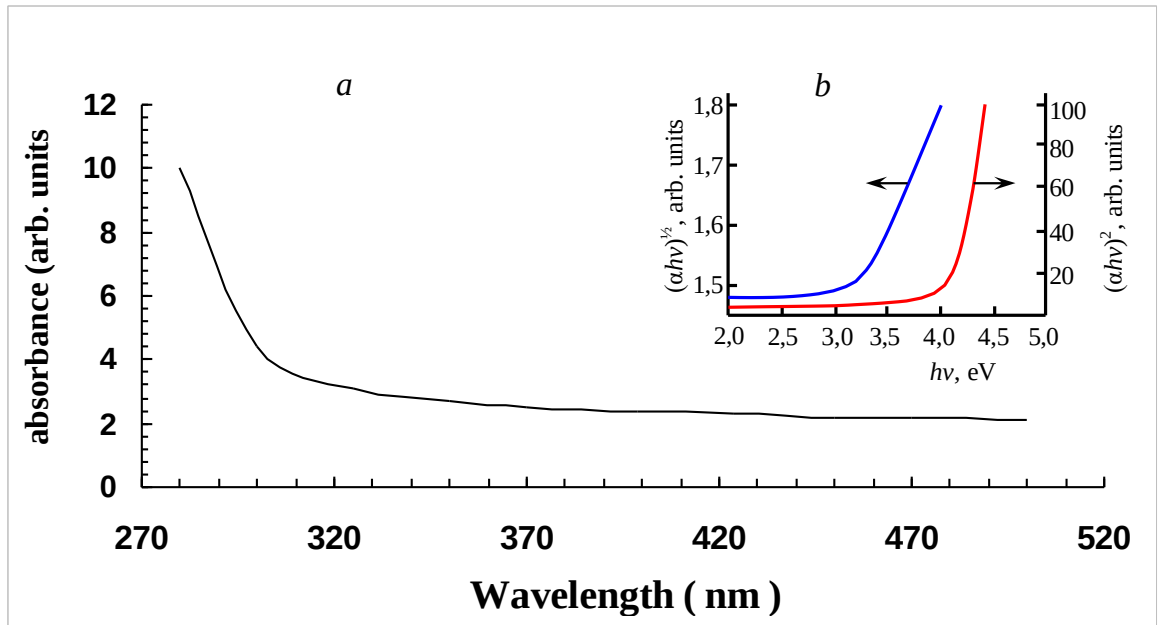
Qallium sulfid (GaS) fərqli optoelektronik və anizotrop struktur xüsusiyyətlərinə görə bir çox laylı yarımkeçiricilər arasında artan diqqəti cəlb edən $A^{III}B^{VI}$ ikili birləşmədir [96-98]. Bu qrupun digər laylı kristallarından (məsələn, GaSe və InSe) fərqli olaraq, GaS kristalları böyük qadağan olunmuş zolağa malikdir, 300 K temperaturda: çəp keçid $E_g \sim 2,5$ eV; düz keçid isə $E_g \sim 3,0$ eV [43, 79, 80]. Beləliklə, GaS yarımkeçiricilər və izolyatorlar arasındakı boşluğu doldurur [82, 98], bu da rəng tənzimlənən mavi/UV işıq yayan diodlar (LED-lər) ilə ultrabənövşəyi (UV)-selektiv fotodetektorların tətbiqi üçün, fotokataliz və Van der Waals heteroquruluşlarda istifadə olunur. Bundan əlavə, GaS kristalları qeyri-xətti optikada istifadə üçün potensial bir materiala çevrilmişdir [8, 21, 23, 62, 82, 127]. Qallium sulfid unikal fiziki və kimyəvi xüsusiyyətlərinə görə nanotexnologiyada istifadə üçün böyük maraq doğurur. Qallium sulfid nanohissəcikləri GaS tipik olaraq mexaniki parçalanma, kimyəvi buxar çökmə, qalium xloridin suda natrium tiosulfat ilə reaksiyası, laylı tozun maye aşındırılması və orqanometal birləşmələrin safir substratlara kimyəvi buxar çökməsi yolu ilə istehsal olunur [33, 71, 75, 76, 77, 103, 128, 152]. Bunlarla yanaşı, nanohissəciklərin sintezi üçün ən perspektivli üsullardan biri də mayedə impulsu lazer ablasiyasıdır (İLA) [39, 54, 55, 109, 111, 130]. Mayedə nanohissəciklərin lazerlə ablasiyası onun sadəliyi, səthi aktiv maddələrə ehtiyacın olmaması və sintez edilmiş nanohissəciklərin ölçüsü və formasına yaxşı nəzarət etməsi səbəbindən böyük marağa səbəb olmuşdur. Bu üsulda sintez edilən

nanohissəciklərin xüsusiyyətlərinə lazer enerjisinin sıxlığı, lazer dalğa uzunluğu, nəbz müddəti və kolloid məhlulun növü kimi bir çox parametrlər təsir edə bilər.

Təqdim olunan işdə GaS nanohissəciklərinin lazer ablasiyası ilə sintezi, struktur analizi və onların optik və lüminessent xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi müzakirə olunur.

Eksperimental nəticələr və onların müzakirəsi

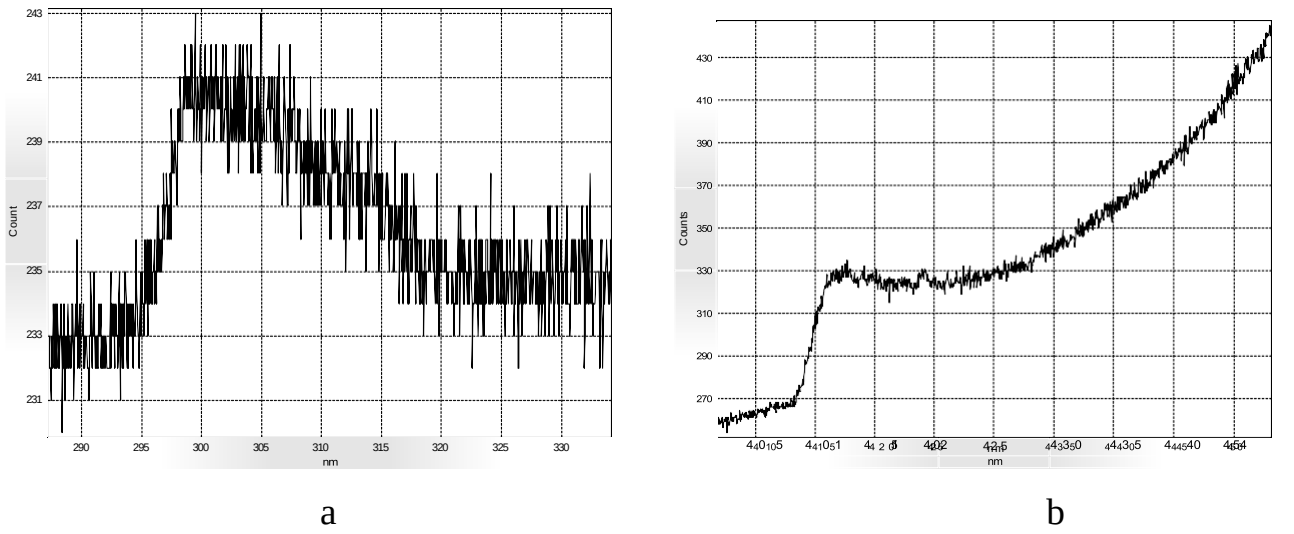
GaS nanohissəciklərinin udma spektri şəkil 3.5.1,a-da təqdim olunur. $\alpha^{1/2} \sim f(h\nu)$ asılılıqdan çəp keçidlər (şəkil 3.5.1,b, əyri 1) və düz keçidlər üçün qadağan olunmuş zolağın eni (şəkil 3.5.1,b, əyri 2) müəyyən edilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, GaS nanohissəciklərinin çəp və düz keçidlər üçün qadağan olunmuş zolağın eni müvafiq olaraq $E_g \approx 3.0$ eV və $E_g \approx 4.0$ eV-a bərabər olmuşdur. Bu qiymətlərin GaS kristallı ilə müqayisədə daha böyük olduğu ortaya çıxdı. GaS nanohissəciklərində qadağan olunmuş zolağın eninin massiv kristallarla müqayisədə 0,5 - 1,0 eV-dən çox artması, görünür, nümunənin qalınlığı azaldıqca yarımkeçiricilərdə meydana çıxan kvant ölçülü effektlə bağlıdır.



Şəkil 3.5.1. a-GaS nanozərrəciklərinin udma spektri, b- $\alpha^{1/2} \sim f(h\nu)$ və

$\alpha^2 \sim f(h\nu)$ asılılıqları.

Şəkil 3.5.2-da Nd:YAG lazerinin ikinci harmonikası ilə ($\hbar\omega = 2,34$ eV) həyəcanlanan GaS nanohissəciklərinin fotolüminessensiya spektrləri göstərilir. Şəkildən göründüyü kimi, fotolüminessensiya spektri maksimumu $\lambda = 300$ nm olan qısa dalğa zolağından (şəkil 3.5.2, a) və maksimumu $\lambda = 412$ nm olan daha uzun dalğa zolağından (şəkil 3.5.2, b) ibarətdir. Lüminessensiya spektrlərinin GaS nanohissəciklərinin udma spektrləri ilə müqayisəsi onu deməyə əsas verir ki, lüminessensiya spektrində müşahidə olunan qısa dalğalı xətt zolaqlararası düz keçidlə, daha uzun dalğalı xətt isə çəp optik keçidlərlə bağlıdır.



Şəkil 3.5.2. GaS nanohissəciklərinin fotolüminessensiya spektrləri, **a**-birbaşa zolaqlararası düz optik keçid, **b**-zolaqlararası çəp optik keçid.

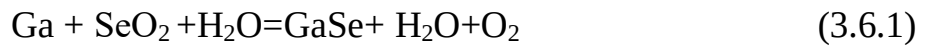
3.6. GaSe kristalları və Ga və SeO₂ maddələri əsasında lazer ablasiyası ilə sintez edilən GaSe nanohissəciklərinin optik xassələrinin müqayisəsi

Bundan əvvəlki bölmədə maye mühitdə lazer ablasiyası ilə bərk hədəfin yarımkeçirici nanohissəciklərin alınması haqqında məlumat vermişdik. Qeyd edilmişdir ki, mayədə nanohissəciklərin lazerlə ablasiyası sadəliyi, səthi aktiv maddələrə ehtiyacın olmaması, sintez edilən nanohissəciklərin ölçüsü və formasına yaxşı nəzarət edilməsi səbəbindən böyük maraq doğurmuşdur. Bu üsulda lazerin növü, dalğa uzunluğu, impulsun müddəti və kolloid məhlulun növü kimi bir çox parametrlər sintez edilən nanohissəciklərin xüsusiyyətlərinə təsir göstərə bilər. Bununla belə, qeyd etmək lazımdır ki, bu üsul kristalların əldə olunmasını tələb edir,

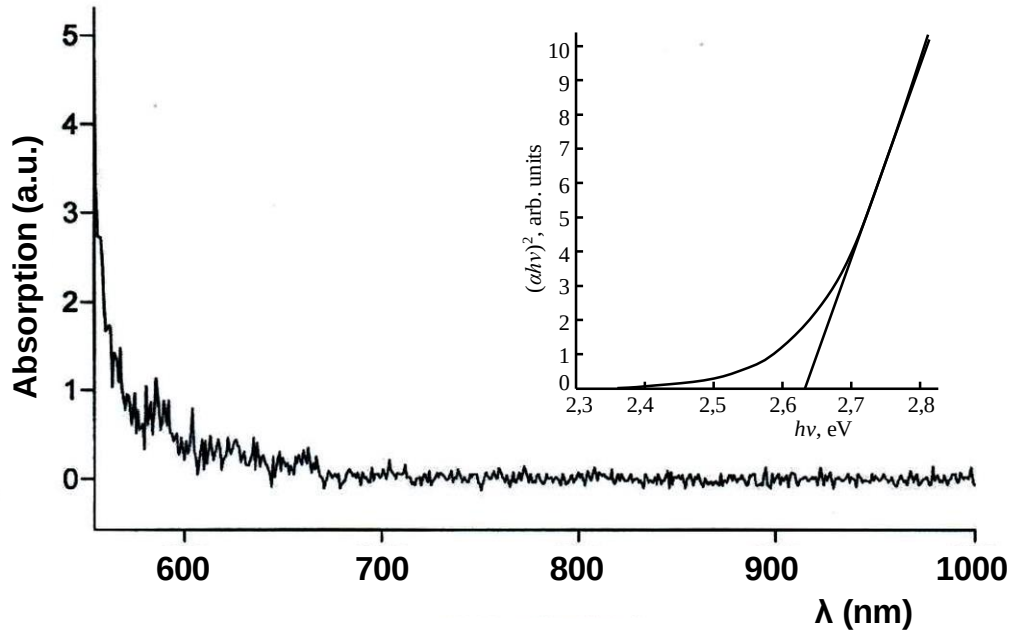
bu heç də sadə bir texnoloji məsələ deyil. İlk dəfə olaraq, tədqiq olunan materialı təşkil edən atomlar əsasında nanomaterialların alınması təklif olunur.

Fikrimizcə, təklif olunan metod yarımkeçirici kristallardan istifadə etməklə nanohissəciklərin alınması ilə müqayisədə bir sıra üstünlüklərə malikdir. Birincisi, bu vəziyyətdə kristalların alınmasına ehtiyac yoxdur. İkincisi, kristallarda, xüsusən də geniş qadağan olunmuş zolağa malik olan yarımkeçiricilərdə mövcud olan idarəolunmayan aşqarlar, defektlər və digər struktur defektləri olmamalıdır. Üçüncüsü, təklif olunan yeni üsulda sintez prosesinin özü çox sadədir, yüksək dərəcədə təmiz olan nanohissəciklərin tərkib atomlarından və bu maddənin müvafiq məhlulundan istifadə etmək kifayətdir. Bu işdə SeO_2 məhlulunda GaSe kristallarından və Ga elementindən istifadə edərək lazer ablasıyası ilə GaSe nanohissəcikləri sintez edilmişdir və onların optik xassələri müqayisə edilmişdir.

Ablasiya prosesi hər bir impulsda 135 mJ lazer enerjisi olan və 10 dəqiqəlik ablasıya müddəti ilə normal təzyiq şəraitində həyata keçirilibdir. İlk xammal kimi GaSe kristalları və SeO_2 məhlulunda olan xüsusi təmiz Ga (99%) atomlarından istifadə edilmişdir. Reaksiya aşağıdakı düstura görə baş verdi:



GaSe nanohissəciklərinin kolloid məhlulundakı udma əyrisi şəkil 3.6.1,a-da göstərilmişdir. Nanozərrəciklərin ölçüləri ~ 20 nm olmuşdur. Dİğa uzunluğunun $\lambda = 550$ nm qiymətindən başlayaraq udma əmsalının kəskin artması müşahidə olunur. GaSe-nin düz optik keçidə malik olan yarımkeçirici olduğunu nəzərə alsaq, $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ asılılığından nanozərrəciklərin qadağan olunmuş zolağının eninin $E_g = 2.64$ eV-a bərabər olduğu müəyyən edilmişdir (şək. 3.6.1, b). Bu rəqəm massiv GaSe kristallarının qadağan olunmuş zolağının enindən 0,62 eV çoxdur, $E_{g(\text{kristal})} = 2,02$ eV). Qeyd etmək lazımdır ki, nanohissəciklərin maksimal emissiyasının massiv kristallarla müqayisədə spektrin qısa dalğalı bölgəsinə sürüşməsi yarımkeçirici nanohissəciklərin xarakterik xüsusiyyətidir ki, bu da onların qadağan olunmuş zolağının eninin artması ilə əlaqədardır.

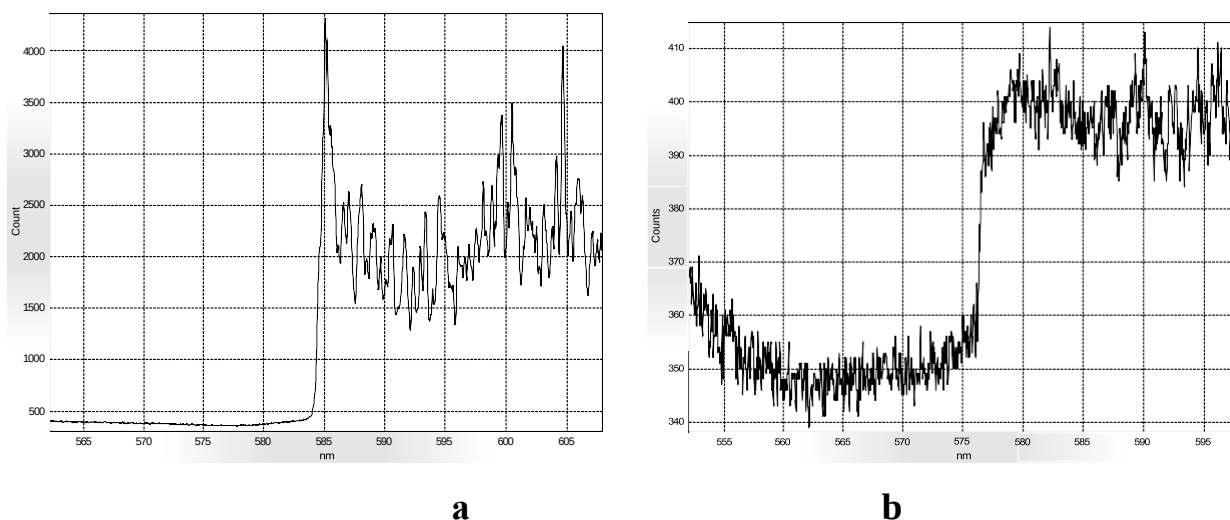


Şəkil 3.6.1. Kolloid məhlulda alınan GaSe nanohissəciklərinin optik udma spektri (a) və $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ asılılığı (b).

Şəkil 3.6.2,a-da Nd:YAG lazerinin ikinci harmonikası ($h\nu = 2.34$ eV) ilə həyəcanlanan GaSe nanohissəciklərinin fotoluminessensiya spektrini göstərir. Şəkildən göründüyü kimi, nanohissəciklərin maksimum emissiyası $\lambda = 473$ nm (2,62 eV) dalğa uzunluğuna uyğundur. Emissiya xəttinin yarım eni ~ 10 Å⁰-dir. Bu, lazer həyəcanlanması ilə GaSe nanostrukturalarında stimullaşdırılmış emissiyanın müşahidə edildiyini göstərir. Lazer şüalanmasının Ga elementi və SeO₂ məhlulunun bilavasitə qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan GaSe nanohissəciklərinin luminessensiya spektri şəkil 3.6.2,b-də verilmişdir. Şəkil 3.6.2,a və 3.6.2,b-nin müqayisəsindən göründüyü kimi, lazer ablasiya prosesində bilavasitə GaSe kristallarından alınan nanozərrəciklərin luminessensiya spektri, Ga elementi və SeO₂ məhlulunun bilavasitə qarşığında alınan nanozərrəciklərin luminessensiya spektrindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir.

Hər iki halda emissiya xətlərinin mövqeləri praktiki olaraq dəyişmir və $\lambda = 473$ nm-ə bərabərdir. Bu, hər iki halda radiasiyanın təbiətinin eyni olduğunu göstərir. Lazer işığı ilə eyni həyəcanlanma intensivliyində radiasiya intensivliyi maye mühitdə bərk GaSe hədəfinin lazer ablasiyası zamanı radiasiya intensivliyindən bir

tərtib yüksəkdir. Bundan əlavə, bərk GaSe hədəfinin lazer ablasıyası zamanı emissiya xəttinin yarımını lazer şüalanmasının Ga element və SeO_2 məhlulu ilə birbaşa qarşılıqlı təsiri nəticəsində nanohissəciklərin əmələ gəlməsi zamanı emissiya xəttinin yarıenindən xeyli böyükdür (~ 25 dəfə).



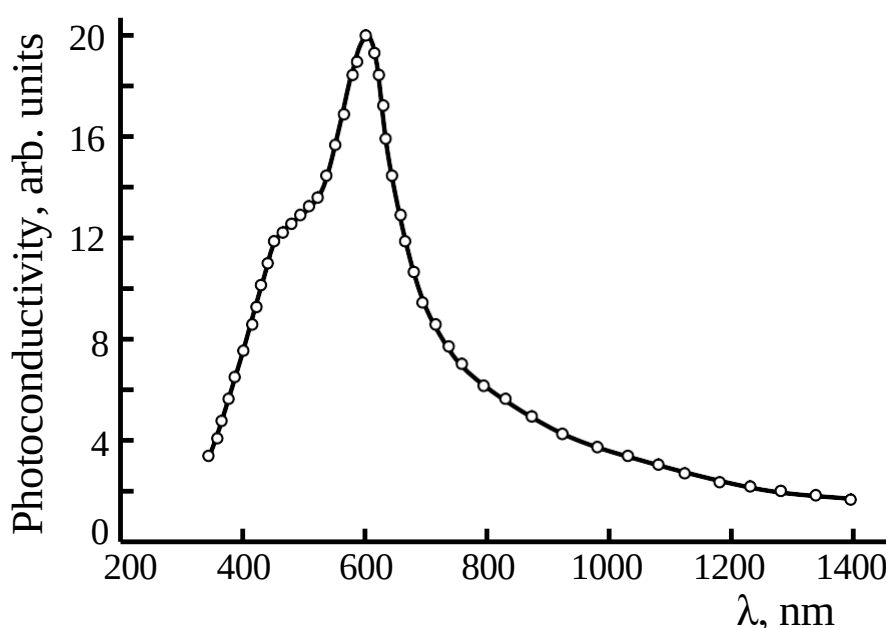
Şəkil 3.6.2. a - Lazer şüalanmasının Ga elementi və SeO_2 məhlulu ilə

bilavasitə qarşılıqlı təsirindən məhlulda GaSe nanohissəciklərinin əmələ gəlməsi ilə alınan GaSe nanohissəciklərinin fotolüminessensiya spektri (a), maye mühitdə GaSe kristalından lazer ablasıyası ilə əldə edilən nanozərrəciklərin lüminessensiya spektri (b).

Fikrimizcə, müxtəlif üsullarla alınan GaSe nanohissəciklərinin lüminessensiya spektrlərində belə fərq ondan ibarətdir ki, nanohissəciklər birbaşa Ga elementi və SeO_2 məhlulu ilə sintez edildikdə massiv yarımkəçirici kristallara xas olan müxtəlif növ qüsurlar (aşqarlar, dislokasiyalar, struktur defektləri və s.) müşahidə olunmur.

Müşahidə olunan emissiyaların xarakterinə gəldikdə isə, fikrimizcə, onlar sərbəst eksitonların radiativ rekombinasiyası ilə əlaqədardır. Bu, xəttin sabitliyi və kifayət qədər darlığı (bir neçə angstrom) ilə sübut olunur. Maksimum radiasiyanı ($\hbar\omega \sim 2,62$ eV) və GaSe-də sərbəst eksitonların enerjisinin (E_b , ~ 20 meV) bilməklə, qadağan olunmuş zolağının enini $E_g = \hbar\omega + E_{eks.al.}$ müəyyən edə bilərik, $E_g = 2,64$ eV. Bu rəqəm GaSe nanohissəciklərinin udma spektrindən əldə edilən məlumatlarla kifayət qədər uyğundur.

Nanohissəciklərin fotohəssaslığını ölçmək üçün şüşə substratda qurudulmuş kolloid məhlulun damcılarında xüsusi nümunələr hazırlanmışdır. Nümunələr gümüş pastadan hazırlanmış ohmik kontaktlarla təchiz edilmişdir. Işıq mənbəyi kimi ksenon lampadan istifadə olunub. Gücləndirildikdən sonra fotosignal rəqəmsal voltmetr ilə ölçüldü. Xarici gərginliyin ~ 25 V qiymətində qaranlıq cərəyan $6,5 \times 10^{-11}$ A olmuşdur. Şəkil 3.6.3-də GaSe nanohissəciklərinin fotokeçiriciliyinin spektral asılılığını göstərir. Şəkildən göründüyü kimi nanohissəciklərin fotohəssaslıq spektri 350÷1400 nm dalğa uzunluğu diapazonunu əhatə edir.



Şəkil 3.6.3. GaSe nanozərrəciklərinin fotokeçiricilik spektri.

Fotokeçiriciliyin əsas maksimumu $\lambda=600$ nm dalğa uzunluğuna uyğundur. Bundan əlavə, spektrin qısa dalğalı bölgəsində $\lambda=473$ nm dalğa uzunluğunda daha bir maksimum müşahidə edilir. Qısa dalğa uzunluqlu fotokeçiricilik maksimumu GaSe nanohissəciklərinin udma və fotoluminessensiya spektrlərində müşahidə edilən maksimumlarla qənaətbəxş uyğunluq təşkil edir. Uzun dalğa uzunluğunun maksimumunun olması kolloid məhlulda müxtəlif ölçülü nanohissəciklərin mövcud olduğunu göstərir.

**FƏSİL IV. $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe, GaS) VƏ $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdS)
YARIMKEÇİRİCİ BİRLƏŞMƏLƏRİN NAZİK TƏBƏQQƏ VƏ
NANOHISSƏCIKLƏRİNDƏ MAYEDƏ LAZER ABLASIYASI ÜSULU İLƏ
QEYRI-XƏTTİ OPTİK HADISƏLƏR**

Giriş

Hal-hazırda qeyri-xətti optika fizikanın dinamik inkişaf edən sahələrindən birinə çevrilib. Fizikanın bu oblastı sırf nəzəri biliklər verməklə yanaşı, həm də əhəmiyyətli dərəcədə praktik nailiyyətlər əldə etmişdir ki, bu da bir sıra mühüm tətbiqi problemləri həll etməyə imkan verir. Qeyri-xətti optik proseslərinin tədqiqi fizika və riyaziyyatda bir çox tətbiqlər yaratdı, lazer texnologiyası, lazer spektroskopiyası, fiber-optik rabitə xətləri, fotonika və optoinformatika və s., müasir elm və texnika sahələrinin inkişafına töhfə verdi, həmçinin ekologiya və tibb kimi sahələrdə çoxsaylı tətbiqlər tapdı. Qeyri-xətti optikanın yaradılması XX əsrin ortalarında optik dalğa uzunluğu diapazonunda prinsipcə yeni güclü şüalanma mənbələri olan optik kvant generatorlarının (lazerlər) yaranması ilə birbaşa bağlıdır. Lazerlərin yaradılması və kvant elektronikasının inkişafı optikada vəziyyəti kökündən dəyişdi. Məlum oldu ki, işığın düzxətli yayılması, işığın müxtəlif mühitlərin həddində əks olunması və sınması, mühitdə yayılan işıq şüalarının müstəqilliyi kimi həndəsi optikanın məşhur qanunları, həmçinin dalğa və kvant optikasının bəzi makroskopik qanunları yalnız çox yayılmış, lakin məhdudlaşdırıcı vəziyyətdə olan aşağı intensivlikli işıqda etibarlıdır. Lazer radiasiyasından istifadə etməklə əldə edilən yüksək işıq intensivliyində bu qanunlar təmin edilmir. Məsələn, ondadır ki, lazer impulsunun buraxdığı işığın intensivliyi klassik işıq mənbələrin verdiyi işığın intensivliyindən həddindən artıq böyükdür. Məsələn, adi cive lampasının verdiyi işığın intensivliyi $I = 10^4 \text{ Vt/m}^2$ təşkil edir, standart impulsu lazer üçün isə bu rəqəm $\sim 10^{14} \text{ Vt/m}^2$ -ə bərabərdir, müasir yüksək güclü lazerlərdə isə bu fərq daha da böyükdür, $I = 10^{24} \text{ Vt/m}^2$. Belə yüksək intensivliklərdə yeni optik effektlər yaranır və artıq məlum olan hadisələrin xarakteri əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Aşağı və yüksək intensivlikli işıq sahələrinin maddə ilə qarşılıqlı təsirinin

fərqli təbiətini müəyyən edən iki əsas səbəb var. Birincisi, aşağı işıq intensivliyində mikroskopik səviyyədə qarşılıqlı əlaqəni təyin edən təkfotonlu proseslərə əlavə olaraq, yüksək intensivlikdə çoxfotonlu proseslər böyük rol oynayır. Bu o deməkdir ki, işığın maddə ilə elementar qarşılıqlı təsir aktında bir deyil, bir neçə foton udulur. İkincisi, yüksək intensivlikdə maddənin ilkin xassələri içərisində yayılan işığın təsiri altında dəyişir. Bir maddənin xüsusiyyətləri, düşən işığın intensivliyindən asılı olaraq dəyişən dəyərlərə çevrilir, mühit qeyri-xətti olur, yəni optik hadisələrin təbiəti işığın intensivliyindən asılı olur. Nəticədə, aşağı intensivliyin işığına xas olan qarşılıqlı əlaqənin xətti təbiətindən fərqli olaraq, yüksək intensivlikdə qarşılıqlı təsir qeyri-xətti olur. Beləliklə, aşağı və yüksək işıq intensivliyinin optikasına uyğun gələn müasir "xətti optika" və "qeyri-xətti optika" anlayışları meydana gəlir. Qeyri-xətti optikada, xətti optikadan fərqli olaraq, həlledici rolunu mikroskopik, atom səviyyəsində hadisələr oynayır və superpozisiya prinsipi yerinə yetirilmir. Buna görə tezliyi, istiqaməti, qütbləşməsi ilə fərqlənən müxtəlif işıq dalğaları yayılır və bir-birindən asılı olmayan mühitdə qarşılıqlı təsir göstərir. Bir mühitdə intensiv işıq dalğaları, birincisi, öz-özünə təsir göstərir və ikincisi isə, bu mühitdə digər dalğaların yayılması proseslərinə təsir göstərir. Beləliklə, qeyri-xətti optika fiziki optikanın intensiv işıq dalğalarının yayılmasını və onların maddə ilə qarşılıqlı təsirini öyrənən, optik hadisələrin təbiətinin şüalanmanın intensivliyindən asılı olduğunu göstərən bir bölməsidir.

Yarımkeçiricilər fizikası son illərdə əsasən kiçik ölçülü yarımkeçirici strukturların fizikası kimi inkişaf edir. Nanostrukturların optik tədqiqatlarına böyük maraq həm kvant ölçülü strukturlarda müşahidə oluna bilən yeni fiziki hadisələr, həm də yeni optoelektron cihazların (fotodetektorlar, modulyatorlar, kvant generatorları) yaradılması imkanları ilə əlaqədardır. Yarımkeçirici nanostrukturların optik xassələri uzun müddət və intensiv şəkildə öyrənilir, lakin güclü elektrik sahəsinin bu xassələrə təsirinin öyrənilməsinə həsr olunmuş tədqiqatlar çox azdır. Yarımkeçiricilərdə qeyri-xətti optikanın inkişafı, ölçüləri azaldılmış sistemlərdə qeyri-xətti optik xüsusiyyətlərin öyrənilməsi zamanı həm elmi, həm də praktiki baxımdan maraqlı nəticələr əldə etməyə imkan verir.

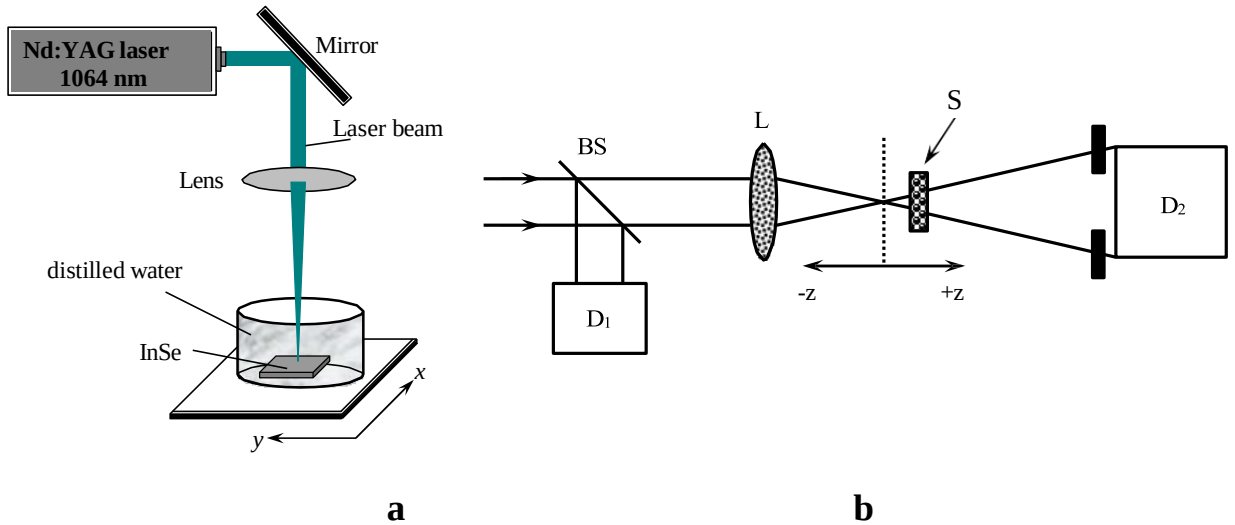
Dissertasiyanın bu fəslində lazer ablasiyası üsulu ilə alınmış $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe,

GaS) və $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdS) yarımkəçirici birləşmələrin nazik təbəqə və nanohissəciklərində qeyri-xətti optik hadisələrin nəzəri və təcrübi tədqiqinə həsr edilmişdir.

4.1. InSe nanohissəciklərində qeyri-xətti sındırma əmsalının təyini

Dissertasiyanın I və II fəsilərində InSe nanohissəciklərinin sintez üsulları və struktur analizi ətraflı təsvir edilmişdir. Bu bölmədə biz yalnız InSe nanohissəciklərinin qeyri-xətti optik xassələri ilə bağlı tədqiqatların nəticələrini təqdim etməklə kifayətlənəcəyik.

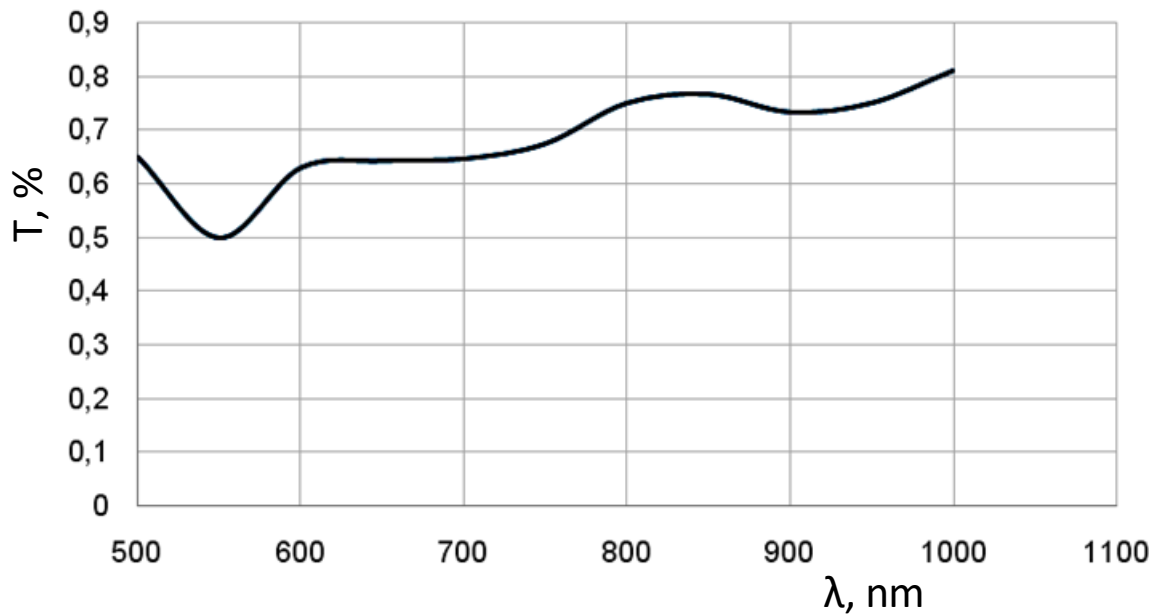
Şəkil 4.1.1,a-da InSe nanozərrəciklərinin mayedə lazer ablyasiya üsulu ilə alınma təsviri verilmişdir. Həyəcanlandırıcı mənbə olaraq Nd:YAG lazerindən istifadə olunmuşdur. Fokus məsafəsi 5 sm olan linza vasitəsilə lazer şüaları kvarts qabın içərisində yerləşdirilən InSe kristalının üzərinə fokuslanır. Şəkil 4.1.1,b-də isə Z-scan qurğusunun sxematik sxemi göstərilir.



Şəkil 4.1.1. a- InSe nanozərrəciklərinin mayedə lazer ablyasiya üsulu ilə alınmasının təcrübi sxemi, **b-** Z-scan qurğusunun sxematik sxemi.

Şəkil 4.1.2-də kvarts şüşə altlığa çökdürülmüş InSe nanohissəciklərinin buraxma spektri göstərilir. Şəkildən göründüyü kimi, bu spektr 500-1100 nm spektral diapazonda geniş udma zolağı nümayiş etdirir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu materialların təmiz kristallarının spektrlərində geniş udma zolağı yoxdur, yalnız yaxın

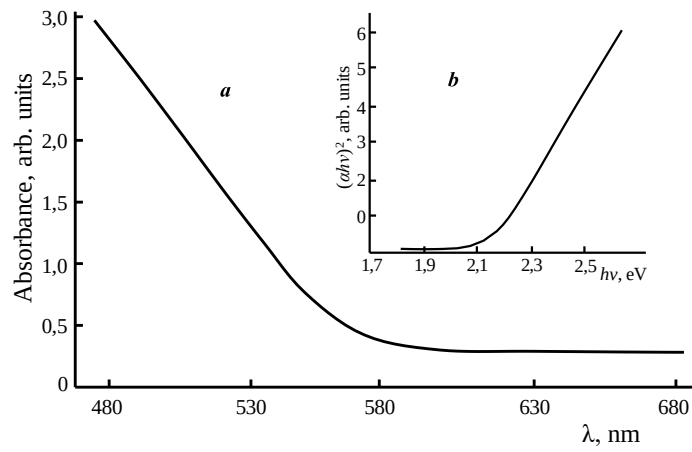
infraqırmızı (İQ) diapazonda dar buraxma zolağı müşahidə olunur.



Şəkil 4.1.2. Kvars şüşə üzərinə çökdürülmüş InSe nanohissəciklərinin buraxma spektri.

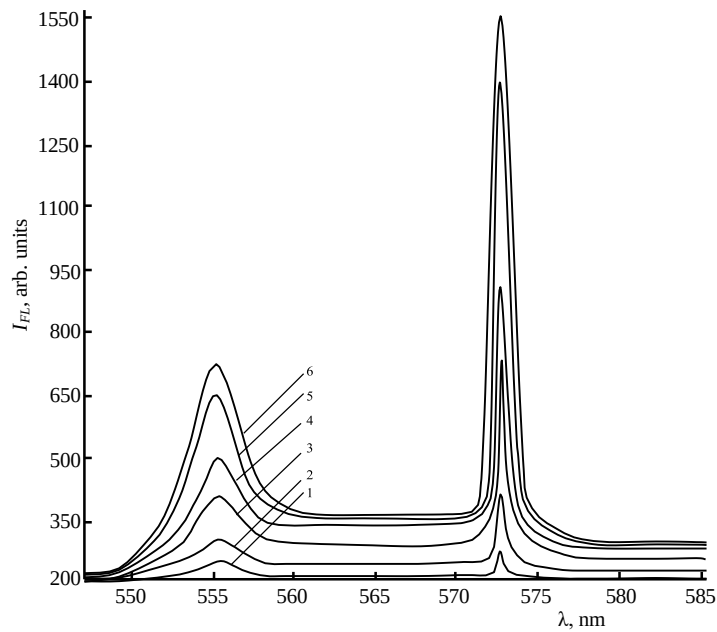
Şəkil 4.1.3, a-da InSe nanohissəciklərinin udma spektri verilmişdir. InSe kristalları düz qadağan olunmuş zolağa malik olduqlarından $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ düsturu ilə nanozərrəciklərin qadağan olunmuş zolağının eninin $E_g=2,15$ eV-ə bərabər olduğu müəyyən edilmişdir (şəkil 4.1.3,b). Alınan nəticələr göstərir ki, InSe nanohissəciklərinin qadağan olunmuş zolağının eni massiv InSe kristallarının qadağan olunmuş zolağının enindən ($E_g=1,25$ eV) $\sim 0,9$ eV böyükdür.

Nd:YAG lazerinin ikinci harmonikasını ($h\nu = 2,34$ eV) ilə həyəcanlanan InSe nanohissəciklərinin fotoluminessensiya spektrləri şəkil 4.1.4-də verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi spektrdə maksimumları $\lambda_1 = 555$ nm və $\lambda_2 = 576$ nm olan iki luminessensiya xətti müşahidə olunur. Hər iki xətt üçün luminessensiyanın intensivliyinin lazer şüalarının intensivliyindən asılılığı $I_{\text{lüm.}} \sim I_{\text{laz.}}^{1.5}$ düsturu ilə ifadə olunur.



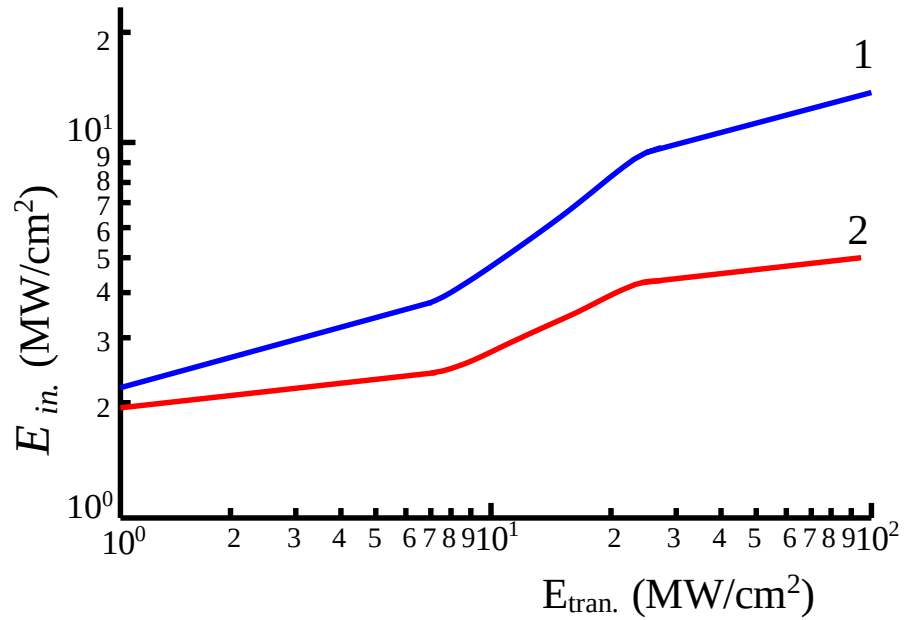
Şəkil 4.1.3. a- InSe nanohissəciklərinin udma spektri, **b-** $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ asılılığı.

Lüminessensiya spektrlərinin InSe nanohissəciklərinin udma spektrləri ilə müqayisəsi onu deməyə əsas verir ki, $\lambda_2 = 576 \text{ nm}$ maksimuma malik emissiya xətti zona-zona keçidi ilə bağlıdır. Maksimumu $\lambda_1 = 555 \text{ nm}$ olan qısa dalğalı emissiya xəttinə gəldikdə isə bizim fikrimizcə, bu xətt keçiricilik zolağının üstündə yerləşən diskret enerji səviyyələri ilə əlaqələndirilir. Məlumdur ki, nanostrukturlarda elektronların və dəşiklərin enerji spektri dəyişir. Ölçülərin kiçidilməsi müvafiq impuls komponentinin və enerjinin məxsusi qiymətinin kvantlanmasına gətirib çıxarır [24].



Şəkil 4.1.4. Nd:YAG lazerinin ikinci harmonikası ($\hbar\nu = 2,34 \text{ eV}$) ilə həyəcanlanan InSe nanohissəciklərinin fotolüminessensiya spektrləri.

Şəkil 4.1.5-də InSe nanohissəciklərində şüalanmanın müvafiq $\lambda_1 = 555 \text{ nm}$ və $\lambda_2 = 576 \text{ nm}$ dalğa uzunluqlarında nümunədən keçən enerji sıxlığının ($E_{\text{keç.}}$) onun üzərinə düşən enerji sıxlığından ($E_{\text{düş.}}$) asılılığı verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, aşağı radiasiya intensivliyində nümunələrin bu asılılığı xətti olur. Bununla belə, müəyyən enerji sıxlığından ($\sim 8 \text{ Vt/sm}^2$) başlayaraq, radiasiya məhdudiyyətində özünü göstərən optik qeyri-xəttilik yaranır. Baş verən radiasiyanın enerjisinin daha da artması yenidən xətti asılılığa səbəb olur. Qeyri-xətti asılılıq $\lambda_1 = 576 \text{ nm}$ lüminessensiya xəttində daha güclü şəkildə müşahidə olunur. $\lambda_2 = 555 \text{ nm}$ şüalanma xəttində xətti asılıqdan kənara çıxma cüzü şəkildə baş verir.



Şəkil. 4.1.5. InSe nanohissəciklərində şüalanmanın müvafiq $\lambda_1 = 555 \text{ nm}$ və $\lambda_2 = 576 \text{ nm}$ dalğa uzunluqlarında nümunədən keçən enerji sıxlığının ($E_{\text{keç.}}$) onun üzərinə düşən enerji sıxlığından ($E_{\text{düş.}}$) asılılığı.

Məlumdur ki, nanometr ölçülü yarımkeçirici hissəciklər kvant ölçüsü effektinin yaratdığı böyük qeyri-xətti optik reaksiyaya görə gücləndirilmiş qeyri-xətti optik xüsusiyyətlər nümayiş etdirir. Sındırma əmsalının onların qeyri-xətti optik xüsusiyyətlərinə təsirini müəyyən etmək üçün Z-scan metodundan istifadə edilərək təcrübələr aparılmışdır (bax. şəkil 4.1.1,b). Açıq diafraqma texnikasından istifadə

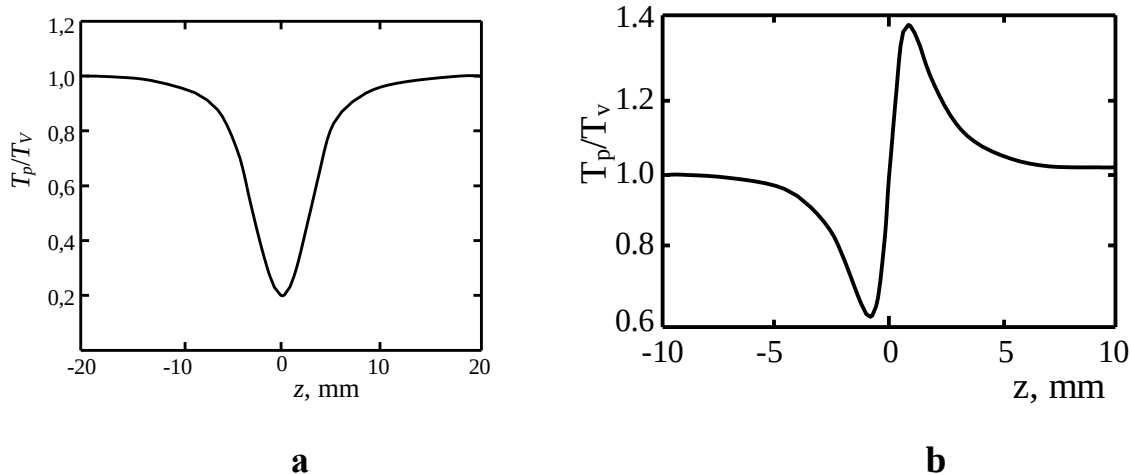
edərək, nümunənin mövqeyindən asılı olaraq ondan keçən intensivlik (nümunənin buraxma qabiliyyəti) ölçülmüşdür (şəkil 4.1.6,a). Şəkildən göründüyü kimi, bu asılılıq minimum buraxma müşahidə olunduğu halda linzanın fokusuna ($z=0$ mm) nisbətən simmetrikdir. T_v - şüalanmanın aşağı intensivliyində (qeyri-xətti effektlər olmadıqda) nümunənin buraxma qabiliyyəti, T_R - şüalanmanın yüksək intensivliyində nümunənin buraxma qabiliyyəti.

Qeyri-xətti sınma indeksini təyin etmək üçün qapalı diafraqma texnikasından istifadə edilmişdir. Öz-özünə fokuslanma effektinə görə, detektor müstəvisindəki işıq ləkəsinin ölçüsü dəyişdiyindən, sonlu diafraqmanın detektorun qarşısında yerləşdirilməsi qeyri-xətti sındırma əmsalının ölçülməsini təmin edir. Buraxma funksiyasının xarakterik forması şəkil 4.1.6,b-də göstərilmişdir. Müsbət qeyri-xətti sınma indeksi (Δn) olan nümunə linzanın fokusundan uzaqda yerləşdiyi təqdirdə, nümunədən keçən radiasiyanın intensivliyi aşağı olur və nümunənin qalınlığı böyük olmadığı üçün keçiricilik nümunəhərəkət etdikcə bir qədər dəyişir. Nümunə fokusa yaxınlaşan kimi şüadakı intensivlik nümunədə özünə fokuslanmanın baş verməsi üçün kifayət edir.

$\Delta n(\omega)$ dəyəri linzanın fokusuna nisbətən nümunənin mövqeyindən asılı olaraq buraxma əmsalını təhlil etməklə müəyyən edilə bilər. Sındırma indeksinin dəyişməsi fazanın dəyişməsinə səbəb olur, $\Phi_0 = (2\pi / \lambda) \int n(x) L_{eff} dx$, burada $L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha l)) / \alpha$ – nümunənin effektiv uzunluğu, λ isə lazer dalğa uzunluğudur. Fazanın dəyişməsi və deməli, sınma indeksinin dəyişməsi pik və vadi arasındakı fərq olan ΔT_{pv} ölçülən kəmiyyətindən müəyyən edilə bilər, $\Delta T_{pv} = T_p - T_v$, burada $T_p(T_v)$ zirvə (dərə) buraxma qabiliyyətidir. $\Delta T_{pv} \approx 0,45(\Delta \Phi)$ olduğundan, qeyri-xətti sındırma əmsalı $\Delta n(\omega)$ aşağıdakı tənliyə uyğun olaraq verilir:

$$\Delta n(x) = \frac{\Delta T_{pv} \lambda \alpha}{0.405 \cdot 2\pi (1 - \exp(-\alpha l))} \quad (4.1.1)$$

burada $\lambda = 535$ nm lazerin dalğa uzunluğu, $\alpha \approx 10^3$ sm⁻¹ tədqiq olunan maddənin optik udma əmsalı, $l = 20$ nm nümunənin qalınlığıdır.



Şəkil 4.1.6. a- Açıq diyaframlı halında linzanın fokusuna nisbətən nümunənin mövqeyinin funksiyası kimi buraxma qabiliyyəti, **b-**qapalı diafraqma halında nümunənin mövqeyinin funksiyası kimi buraxma qabiliyyəti $\Delta n(x) > 0$.

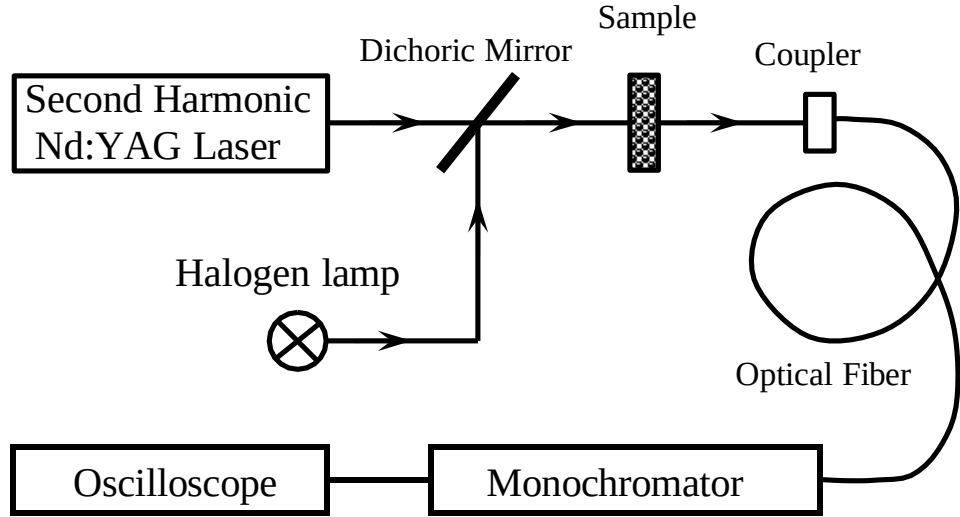
Hesablamalar göstərir ki, InSe nanohissəciklərinin $W \sim 10$ MVt/sm² gücündə lazer şüaları ilə həyənləşdirdiqda qeyri-xətti optik hadisənin yaranması nəticəsində sındırma əmsalının dəyişməsi $\Delta n(\omega) \approx 0,24$ təşkil edir.

4.2. InSe əsaslı nanokristalların kolloid məhlullarının qeyri-xətti udulması və fotolüminessensiyası

İndium selenid (InSe) əsasında yarımkeçirici nanokristalların kolloid məhlullarının qeyri-xətti optik xassələri tədqiq edilmişdir. Tədqiqat obyektləri mayedə lazer ablasiyası üsulu ilə sintez edilmiş InSe nanohissəciklərin kolloid məhlullarıdır.

Lazer ablasiyası Bridgman üsulu ilə yetişdirilmiş InSe kristallarından istifadə etməklə həyata keçirilmişdir. Şüalanma mənbəyi kimi dalğa uzunluğu $\lambda = 1064$ nm, müddəti 10 ns, impulsun təkrarlanma tezliyi 10 Hz və maksimum gücü ~ 12 MVt/sm² olan Nd:YAG lazerindən istifadə edilmişdir. InSe kolloid məhlullarının xətti və qeyri-xətti optik udulmasını eksperimental olaraq təyin etmək üçün həyəcanlanma (pump) və zond (probe) üsulundan istifadə edilmişdir [124]. Təcrübənin sxemi şəkil 4.2.1-də göstərilmişdir. Kolloid məhlul Nd:YAG lazerinin ($\lambda = 532$ nm) ikinci harmonikası ilə həyəcanlandırılmış və lazer şüalarının nümunədə yaratdığı dəyişiklikləri yoxlamaq

üçün halogen lampadan istifadə edilmişdir.



Şəkil 4.2.1. InSe nanozərrəciklərinin qeyri-xətti optik udulmasını müəyyən etmək üçün istifadə olunan təcrübi qurğunun sxemi.

InSe kolloid məhlulunun qeyri-xətti optik xassələri lazer impulsları ilə həyəcanlanmamış və həyəcanlanan maddənin buraxma spektrlərini müqayisə etməklə öyrənilmişdir. Ölçülmüş buraxma spektrləri əsasında diferensial buraxma spektrləri qurulmuşdur [101]:

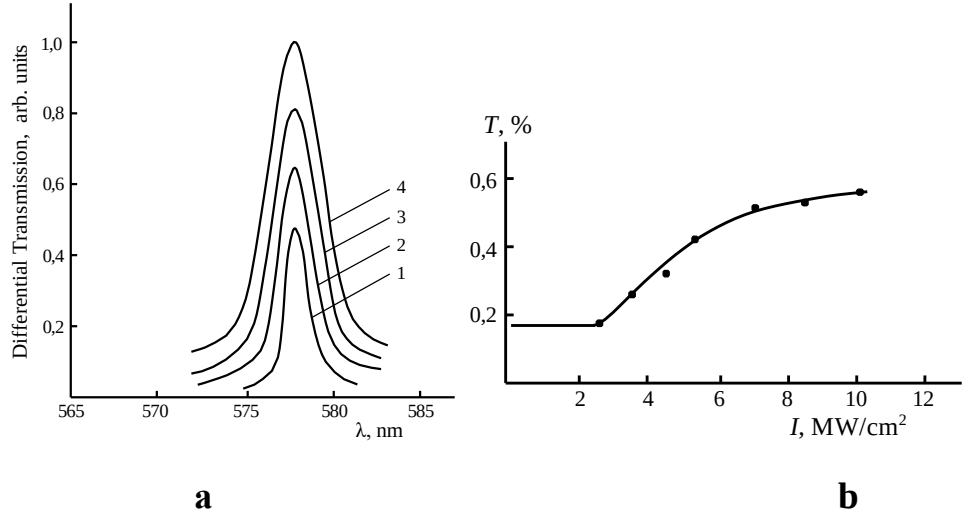
$$DT = \frac{T(\lambda, T) - T_0(\lambda)}{T_0(\lambda)} \quad (4.2.1)$$

burada $T_0(\lambda)$ və $T(\lambda, T)$ müvafiq olaraq lazer impulsları ilə həyəcanlanmamış və həyəcanlanan maddənin buraxma spektrləridir.

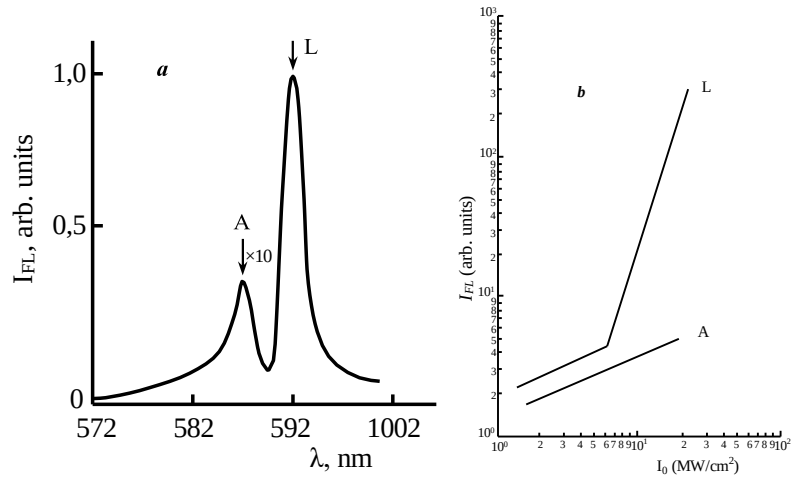
InSe kolloid məhlullarının diferensial buraxma spektrləri şəkil 4.2.2,a-da göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, lazer şüalarının gücünün artması ilə $\lambda = 577$ nm dalğa uzunluğunda buraxmanın artması (absorbsiyasının azalması) aşkar edilmişdir. Müşahidə olunan şəffaflaşma hadisəsi düşən işığın intensivliyinin ~ 10 MVt/sm² qiymətində doyma halına keçir (şəkil 4.2.2,b).

Nd:YAG lazerinin ikinci harmonikası ($\hbar\omega = 2,34$ eV) ilə həyəcanlanan InSe nanohissəciklərinin lüminessensiya spektri şəkil 4.2.3,a-da təqdim olunur. Şəkildən göründüyü kimi, spektrdə maksimumları 587 nm (A xətti) və 592 nm (L xətti) olan

iki emissiya xətti müşahidə olunur. Həyəcanlandırıcı şüaların intensivliyi artdıqca emissiya spektrində L xətti dominant olur. 10 MVt/sm² həyəcanlanma gücündə L xəttinin intensivliyi A xəttinin intensivliyindən 2 tərtib yüksəkdir. Qeyd etmək lazımdır ki, həyəcanın intensivliyindən asılı olaraq L-xəttinin mövqeyi dəyişir, uzun dalğalara doğru sürüşməsi müşahidə olunur, ~8 MVt/sm² lazer şüalanma gücündə L-xəttinin yerdəyişməsi $\Delta E \sim 15$ meV təşkil edir.



Şəkil 4.2.2. a-InSe kolloid məhlullarının lazer şüalarının müxtəlif intensivliklərində differensial buraxma spektrləri: , I, MVt/sm²: 1-0,5; 2-3; 3-6; 4-10, **b-** buraxma əmsalının lazer şüalarının intensivliindən asılılığı.



Şəkil 4.2.3. a-Nd:YAG lazerinin ikinci harmonikasısı ($\hbar\nu = 2,34$ eV) ilə həyəcanlanan InSe nanohissəciklərinin luminessensiya spektri, b- A-xəttinin və L-xəttinin luminessensiya xəttlərinin intensivliyinin lazer şüalanma gücündən asılılıqları.

Şəkil 4.2.3,b-də A-xəttinin və L-xəttinin lüminessensiya intensivliyinin lazer şüalanma gücündən asılılıqları göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, A-xəttinin intensivliyi xətti olaraq lazerin gücündən asılıdır, L-xətti üçün isə aşağı həyəcan səviyyələrində müşahidə olunan xətti asılılıq yüksək həyəcan səviyyələrində kvadratik asılılıqla əvəz olunur. Fikrimizcə, belə superxətti asılılıq InSe nanohissəciklərində stimullaşdırılmış emissiya fenomeninin müşahidə olunmasını göstərir.

Nanohissəciklərin lüminessensiya spektrinin InSe-nin udma spektri ilə müqayisəsi onu deməyə əsas verir ki, lüminessensiya spektrində müşahidə olunan A xətti sərbəst eksitonların annigilyasiyası ilə bağlıdır. Bunu lüminessensiya xəttinin stabilliyi, dar enə ($\sim 10 \text{ A}^0$) malik olması və bu xəttin spektrin uzundalğalı bölgəsində fundamental udma zolağının kənarından eksitonun əlaqə enerjisinə ($E_b = 20 \text{ meV}$) bərabər məsafədə yerləşməsi sübut edir.

Stimullaşdırılmış emissiyanın baş verdiyi L-xəttinin təbiəti ən çox maraq doğurur. Fikrimizcə, bu zolaq optik həyəcanlanmanın yüksək səviyyələrində yarımkeçiricilərdə baş verən eksiton-eksiton qarşılıqlı təsiri ilə əlaqələndirilə bilər [46, 72, 113]. Həqiqətən, InSe nanohissəcikləri lazer şüalanması ilə həyəcanlandıqda, elektronlar və deşiklər eksitonlara bağlanır. Sonradan, artan həyəcanlanma intensivliyi ilə eksitonların sıxlığı artır və müəyyən bir kritik qiymətə çatdıqda, eksitonlar arasında qarşılıqlı təsir baş verir ki, bu da eksitonların parçalanmasına və sərbəst elektron-deşik cütlərinin yaranmasına səbəb olur. Bu faza keçidi eksitonlar üçün Mott kriteriyası adlanır. Elektronların və deşiklərin effektiv kütlələrini ($m_e = 0.12m_0$, $m_h = 0.6 m_0$), həmçinin InSe üçün Bohr radiusunun $a_{ex} = 37 \text{ A}^0$ olduğunu bilməklə, qarşılıqlı təsirinin baş verdiyi halda eksitonların konsentrasiyasını (n_{Mott}) təyin edə bilərik:

$$n_{Mott} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{1,46}{4a_{\text{экс.}}} \frac{m_0}{m_e + m_h} \right)^3 \quad (4.2.2)$$

(4.2.2) düsturundan istifadə etməklə hesablanmış InSe üçün eksitonların kritik konsentrasiyası $n_{Mott} \sim 2,5 \times 10^{16} \text{ sm}^{-3}$ -ə bərabər olmuşdur. Hesablamalar göstərir ki,

intensivliyi $I_0=1,5 \times 10^{25}$ foton/sm²·san və impulsun müddəti müddəti $\Delta t=3 \times 10^{-9}$ san olan lazerin yaratdığı qeyri-tarazlıq yükdaşıyıcıların sıxlığı aşağıdakı qiymətə bərabərdir:

$$\Delta n = \alpha I_0 \Delta t = 4,5 \times 10^{19} \text{ sm}^{-3} \quad (4.2.3)$$

burada $\alpha \approx 10^3 \text{ sm}^{-3}$ –fundamental udma kənarında udma əmsalıdır.

(4.2.2) və (4.2.3) düsturlarının müqayisəsindən göründüyü kimi, əldə etdiyimiz qeyri-tarazlıq daşıyıcılarının konsentrasiyası Mott keçidi üçün tələb olunan eksiton sıxlığından 3 tərtib çoxdur.

Eksiton-eksiton qarşılıqlı təsirini aşağıdakı düsturla ifadə etmək olar [206]:

$$h\nu = E_g - 2E_b - E_k E_{k'} - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = E_g - 2E_{cs} - E \quad (4.2.4)$$

burada E_g – qadağan olunmuş zolağın eni, $\mu = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)^{-1}$ – elektron-deşik cütünün

gətirilmiş effektiv kütləsi, $\frac{\hbar^2 k^2}{2M}$ – elektron-deşik cütünün tam enerjisi, $M = m_e + m_h$,

$E_{el.}$ – eksitonun əlaqə enerjisi, $\hbar k_e b. (son.)$ – elektronun toqquşmadan əvvəl (sonra) momenti, E_{kk} – eksitonun toqquşmadan əvvəlki kinetik enerjisi, ΔE isə aşağıda göstərilən ifadə ilə təyin olunur:

$$\Delta E = \frac{1}{\mu} \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{N}{V} \quad (4.2.5)$$

burada N/V - vahid həcmdə sərbəst yükdaşıyıcıların generasiya tempidir. Təcrübələr göstərir ki, ΔE -nin həyəcanlanma intensivliyindən asılılığı $\Delta E \sim I_0^{1/3}$ şəklində olur.

(4.2.5) düsturu ilə aparılan hesablamalar göstərir ki, $m_e=0.12m_0$, $m_h=0.6m_0$ və $I_{laz.} \approx 10 \text{ MVt/sm}^2$ dəyəri ilə $\Delta E \sim 15 \text{ meV}$ -ə bərabərdir, bu da ΔE üçün eksperimental olaraq tapılmış qiymətlərlə müqayisə edilə bilər. Yuxarıda göstərilənlərə əsaslanaraq, InSe nanohissəciklərinin luminessensiya spektrində üstünlük təşkil edən L xəttinin eksiton-exsiton qarşılıqlı təsirindən qaynaqlandığını iddia etmək olar.

4.3. Lazer şüalarının təsiri altında GaS nazik təbəqələrində qeyri-xətti optik udma

Giriş

Hazırda çoxfotonlu optik udma hadisəsi eksperimental və nəzəri tədqiqatların intensiv öyrənilən obyektinə çevrilmişdir. Yarımkəçiricilərdə çoxfotonlu proseslər optik udma, fotokeçiricilik və radiasiya rekombinasiya üsullarından istifadə etməklə eksperimental olaraq öyrənilə bilirlər. $\hbar\omega < E_g$ enerji ilə işığın udulmasının birbaşa ölçülməsi böyük ölçülü kristalların istifadəsini tələb edir və yalnız yüksək intensivliklərdə (adətən 100 GVt/sm^2 -dən çox) istifadə edilə bilər. Kristallarda yüksək optik həyəcanlaşmada çoxfotonlu udma prosesi ilə yanaşı, bir sıra qeyri-xətti optik hadisələr (məsələn, stimullaşdırılmış Raman və Brillouin səpilməsi, parametrik səpilmə, harmonik generasiya və s.) meydana gələ bilər, bu da çoxfotonlu udmanın təbiəti haqqında məlumatların bəzi hallarda təhrif olunmasına səbəb olur. Bundan əlavə, belə yüksək həyəcanlanma intensivliyində tədqiq olunan kristalların mexaniki daxilmasını da nəzərə almaq lazımdır. Prinsipcə, çoxfotonlu udulma zamanı qeyri-tarazlıq yükdaşıyıcılarının əmələ gəlməsi ilə nəticələnə bilən digər bir proses çoxfotonlu fotokeçiricilikdir. Bununla belə, bu halda, çoxlu sayda kvantların udulmasının aşkarlanması, geniş qadağan olunmuş zolağı olan materiallarda çox əhəmiyyətli olan aşqar keçidlərin olması ilə maskalana bilər. Radiativ rekombinasiya, görünür, yarımkəçiricilərdə çox kvant udulmasını aşkar etmək üçün ən birbaşa və həssas üsuldur.

Qeyri-tarazlıqlı yükdaşıyıcıların yaradılmasının bu üsulundan yaranan rekombinasiya radiasiyasının tədqiqi böyük maraq doğurur, çünki bu halda lüminessensiya yarımkəçiricinin bütün həcmindən irəli gəlir və səth hadisələri müşahidə olunan prosesə təsir etmir.

Bizim fikrimizcə, GaS kristalları bu tip tədqiqatların aparılması üçün çox əlverişli obyektlərdəndir. Qallium sulfid kristallarının $T=300 \text{ K}$ temperaturunda düz keçidlər üçün qadağan olunmuş zolağın eni $E_g^d = 3.04 \text{ eV}$ və çəp keçidlər üçün isə $E_g^{c.k.} = 2.59 \text{ eV}$ -ə bərabərdir [141, 149]. Odur ki, Nd:YAG lazerinin 2-ci

harmonikasının işığı ilə ($\hbar\omega=2.34$ eV) ikifotonlu, 1-ci harmonikası ilə ($\hbar\omega = 1,17$ eV) üçfotonlu optik udulmaya nail olmaq olar.

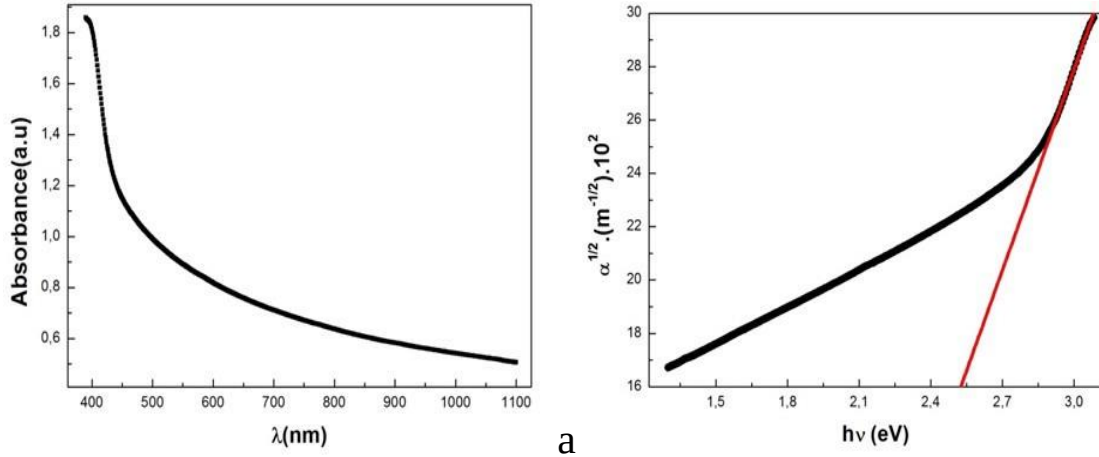
Eksperimental texnika

GaS kristalları Bridgman üsulu ilə alınmışdır. Bu kristallar laylı quruluşa malik olduqları üçün onları qalın nümunələrdən ayıraraq çox nazik monokristallı lövhələr əldə etmək mümkün olmuşdur. Bu vəziyyətdə, xüsusi cilalanma tələb etməyən güzgü optik səthləri dərhal əldə edildi. Tədqiq olunan nümunələrin qalınlığı $\sim 2-4$ mkm olmuşdur.

Şüalanma mənbəyi kimi dalğa uzunluğu 1064, 532 və 335 nm olan radiasiya yaratmaq üçün nəzərdə tutulmuş 2-ci və 3-cü harmoniklərin daxili generatorları olan impulsu Nd:YAG lazerindən istifadə edilmişdir. Lazer impulsunun müddəti 10 ns maksimal güc isə ~ 12 MVt/sm² olmuşdur. Radiasiya intensivliyi kalibrlənmiş neytral işıq filtrlərindən istifadə etməklə dəyişdirildi. Optik linza vasitəsilə lazer şüaları diametri $\sim 2,0$ mm ölçüdə nümunənin səthinə fokuslandı. GaS kristallarının optik udma və luminessansiya spektrləri M833 avtomatik ikili dispersiya monoxromatoru (600 nm dalğa uzunluğunda spektral ayırdetmə $\sim 0,024$ nm), kompüterlə idarə olunan və 350-2000 nm dalğa uzunluğunda şüalanmanı qeydə alan detektordan istifadə etməklə tədqiq edilmişdir. Eksperimental prosedur əvvəlki bölmələrdə təsvir edilənlərlə oxşardır.

Eksperimental nəticələr və onların müzakirəsi

Şəkil 4.3.1,a-da $T=300$ K temperaturunda GaS nazik təbəqələrinin udma spektri göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, spektr 400-dən 1100 nm-ə qədər dalğa uzunluqlarını əhatə edir. 600 nm dalğa uzunluğundan başlayaraq daha qısa dalğa uzunluqlarına doğru udmada nəzərəçarpan artım müşahidə olunur. GaS-in çəp keçidə malik olduğunu nəzərə alsaq, tədqiq olunan nümunələrin qadağan olunmuş zolağının enini $\alpha^{1/2} \sim f(h\nu)$ asılılığından (bax. şəkil 4.3.1,b) müəyyən edə bilərik. GaS nazik təbəqələrinin çəp keçidlər üçün qadağan olunmuş zolağının eni $E_g = 2,59$ eV-a bərabər olmuşdur.

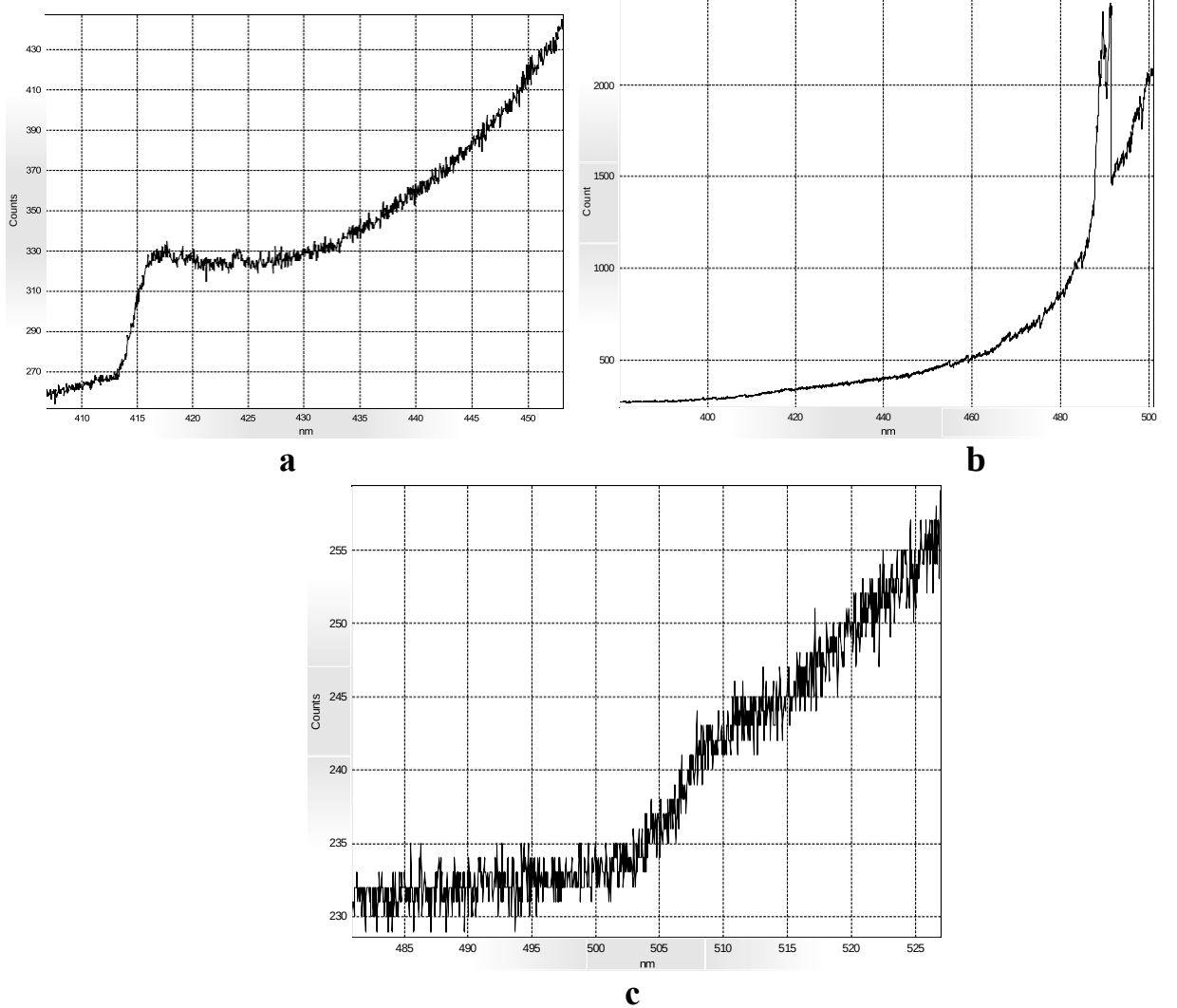


Şəkil 4.3.1. a- GaS nazik təbəqələrinin udma spektri, **b-** $\alpha^{1/2} \sim f(h\nu)$ asılılığı.

Şəkil 4.3.2,a, b-də Nd:YAG lazerinin ikinci harmonikası ilə ($\hbar\omega = 2.34$ eV) həyəcanlanmış GaS nazik təbəqələrinin ikifotonlu lüminüsenssiya spektrləri verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, dalğa uzunluğunun 415 nm (3.00 eV) və 484 nm (2.56 eV) olan qiymətlərində iki maksimum müşahidə edilir. Bizim fikrimizcə, $\hbar\omega = 2.98$ eV enerjisi olan zəif yüksək enerjili emissiya xətti düz eksiton keçidləri ilə bağlıdır (şəkil 4.3.2,a). Eksitonun əlaqə enerjisi ~ 40 meV-dir. $\hbar\omega = 2.56$ eV enerjisi olan intensiv emissiya xətti isə çəp keçidin kənarındakı eksiton keçidlərlə əlaqələndirilir (bax. şəkil 4.3.2,b). Çəp eksiton keçidinin əlaqə enerjisi ~ 30 meV-dir. Bunu GaS-nin udma spektrindən əldə etdiyimiz məlumatlar da sübut edir.

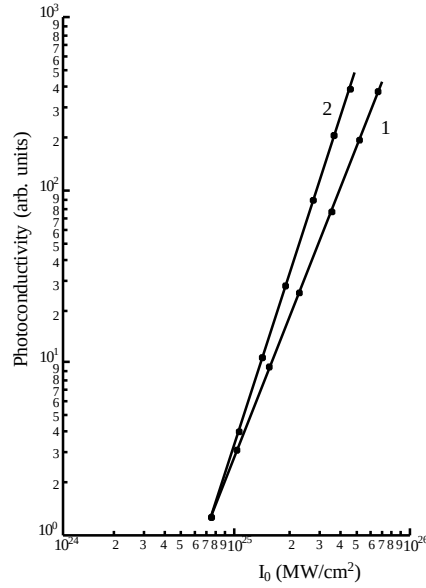
Çəp optik keçidlərlə əlaqəli emissiya xətlərinin intensivliyi düz optik keçidlərlə əlaqəli emissiya xətlərinin intensivliyindən bir tərtib yüksəkdir. Bizim fikrimizcə, bu, çəp qadağan olunmuş zolağa malik olan yarımkəçiricilərdə tez-tez rast gəlinən özünəudma prosesi ilə bağlıdır [12]. GaS nazik təbəqələrində düz və çəp qadağan olunmuş zolaqlar arasındakı enerji fərqi 0,45 eV tərtibindədir. Elektronları hər iki vadiyə həyəcanlandırmaqla düz və çəp şüalanma rekombinasiyası əldə etmək mümkündür. Elektronların tez bir zamanda ən aşağı enerjilərə qədər relaksasiya etməsinə baxmayaraq (yəni çəp zolağa daxil olmaları) və düz keçidlər zamanı yüksək enerjili fotonların güclü udulmasına baxmayaraq, bəzi yüksək enerjili emissiyalar çox

nazik nümunələrdə, xüsusən də lazer həyəcanlanması ilə aşkar edilə bilər. Bu cür əlverişsiz şəraitdə düz keçidləri müşahidə etmək yalnız düz keçidlərin nisbətən yüksək ehtimalına görə mümkündür.



Şəkil 4.3.2. a,b- GaS nazik təbəqələrinin Nd:YAG lazerinin ikinci harmonikası ($\hbar\omega = 2.34$ eV) ilə həyəcanlanmış ikifotonlu lüminessensiya spektrləri, **c-** GaS nazik təbəqələrinin Nd:YAG lazerinin birinci harmonikası ($\hbar\omega = 1.17$ eV) ilə həyəcanlanmış üçfotonlu lüminessensiya spektri.

Şəkil 4.3.3-də maksimum $\lambda = 484$ nm (əyri 1) olan emissiya xətti üçün lüminesans intensivliyinin həyəcanlanma intensivliyindən asılılığını göstərir. Şəkildən görüldüyü kimi, ikifotonlu həyəcanlaşma ilə əyrinin gedişi $I_{\text{lum}} = I_{\text{laz}}^2$ kimi təsvir edilə bilər.



Şəkil 4.3.3. GaS nazik təbəqələrinin Nd:YAG lazerinin ikifotonlu ($\hbar x = 2.34$ eV) (1 asılılığı) və üçfotonlu ($\hbar x = 1.17$ eV) (2 asılılığı) həyəcanlaşmalarında lüminessensiya spektrləri.

Şəkil 4.3.2,c-də $\hbar x = 1.17$ eV kvant enerjisi ilə Nd:YAG lazerinin üçfotonlu həyəcanlaşması altında GaS-in lüminessensiya spektri verilmişdir. Göründüyü kimi, hətta üçfotonlu həyəcanlanmada belə, maksimumu $\lambda = 484$ nm olan xarakterik emissiya xətti müşahidə olunur. Ancaq bu üçfotonlu şüalanmanın intensivliyi ikifotonlu şüalanmanın intensivliyi ilə müqayisədə çox zəifdir. Üçfotonlu həyəcanlaşmada lüminesans intensivliyinin həyəcanlanma intensivliyindən asılılığı xarakterik $I_{\text{lum}} = I_{\text{laz}}^{3.2}$ qanunu ilə dəyişir (şəkil 4.3.3, əyri 2). Beləliklə, GaS nazik təbəqələrində üçfotonlu həyəcanlaşma ilə lüminessensiyanın aşkar edilməsi və lüminessensiyanın intensivliyinin lazer şüalarının intensivliyindən asılılığının xarakteri GaS nazik təbəqələrində üçfotonlu udma prosesinin mövcudluğundan xəbər verir.

İkifotonlu udma əmsalının (K_2) üçfotonlu udma əmsalına (K_3) nisbəti müəyyən edilmişdir. Bu məqsədlə Nd:YAG lazerinin birinci (I_1) və ikinci (I_2) harmonikalarının işıq intensivliyi ölçülmüşdür. Bu halda yükdaşıyıcıların generasiya sürətlərinin $K_2 I_2 = K_3 I_1$ -ə bərabər olduğunu fərz etsək, $I_1 = 10$ MVt/sm² intensivliyi üçün ($\frac{K_2}{K_3}$) nisbəti

$\sim 10^4$ -ə bərabər olmuşdur. Bu nisbəti nəzəri hesablamalarda alınmış qiymətlə müqayisə etmək olar. $\frac{K_2}{K_3}$ -nisbəti aşağıda verilən ifadə ilə müəyyən edilə bilər [42, 61]:

$$\left(\frac{K_2}{K_3}\right)_{\text{nəz.}} = 0.1 \frac{\mu n \hbar^2 x_1^4 \zeta}{\pi e^2 (3\hbar x_1 - \square) I_1} \left(\frac{x_1}{x_2}\right)^5 \quad (4.3.1)$$

burada $\mu = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n}$, n – sındırma əmsalı $\square$ -qadağan olunmuş zolağın eni, x_1 və x_2

- Nd:YAG- lazerinin müvafiq olaraq 1-ci və 2-ci harmonikalarının tezliyi, I_1 - x_1 tezliyində lazer şüalarının intensivliyi, $I_1 = 10 \text{ MVt/cm}^2$. Hesablamalar göstərir ki, $\frac{K_2}{K_3}$ nisbəti $3 \cdot 10^4$ tərtibində olur. Bu qiymət təcrübədə alınmış qiymətlə uyğunluq təşkil edir.

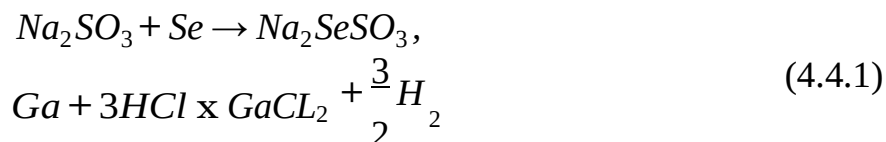
İkifotonlu həyəcanlaşma zamanı yaranan yükdaşıyıcıların konsentrasiyasını ölçməklə və $\frac{K_2}{K_3}$ nisbətini qiymətindən müəyyən etmək olar ki, lazer şüalarının

$I_1 = 10 \text{ MVt/sm}^2$ intensivliyində üçfotonlu udma prosesində $5 \cdot 10^{12} \text{ sm}^{-3}$ yükdaşıyıcı yaradır.

4.4. GaSe nanohissəciklərində kvant ölçüsü effekt

Qallium selenid (GaSe) nanohissəciklərində kvantölçülü effekt aşkar edilmişdir, yəni qadağan olunmuş zolağın eninin tədqiq olunan nanohissəciklərin qalınlığından asılılığı müəyyən olunmuşdur. GaSe nanohissəcikləri kimyəvi çökmə (M-CBD) üsulu ilə alınmışdır. Bu vəziyyətdə substratların, kompozisiyaların hazırlanması və istehsal prosesinin özü mühüm rol oynayır. Şüşə altlıqlar əvvəlcə kalium dikromat və sulfat turşusunun məhlulunda yaxşıca təmizlənmiş, sonra ardıcıl olaraq xlorid turşusu, asetonda və dəfələrlə distillə edilmiş suda yuyulmuş və yuyulduqdan sonra vakuum qurutma sobasında qurudulmuşdur. Şüşə substratda GaSe-nin nazik təbəqələri natrium selenosülfat (Na_2SeSO_3) və qallium xlorid (GaCl_3)

olan məhluldan hidrokimyəvi çökmə yolu ilə yetişdirildi. İlk xammal kimi yüksək təmiz maddələrdən istifadə edilmişdir: Se, Ga, Na₂SO₃ və HCl. Əvvəlcə Na₂SeSO₃ və GaCl₃ birləşmələri aşağıdakı reaksiyalardan istifadə edərək sintez edilmişdir:



sonra natrium selenosülfat və qalium xloridin sulu məhlulları stexiometrik tərkibə uyğun tərkiblə GaSe əmələ gəlməsi üçün tələb olunan nisbətdə hazırlanmışdır. Substratlar bu məhlulda 1-10 dəqiqə müddətində saxlanılır. Sonra GaSe nanohissəciklərinin böyüməsi aşağıdakı ardıcılıqla aparıldı: maye ilə dörd konteyner istifadə edildi. Birincidə qalium xlorid məhlulu, ikincisində distillə edilmiş su, üçüncüdə natrium selenosulfat məhlulu, dördüncüsündə də distillə edilmiş su var idi. Substratlar bu qablarda ardıcıl olaraq 20, 10, 15 və 10 s saxlanılıb. Bu proses ardıcıl 30 dəfə təkrarlandı.

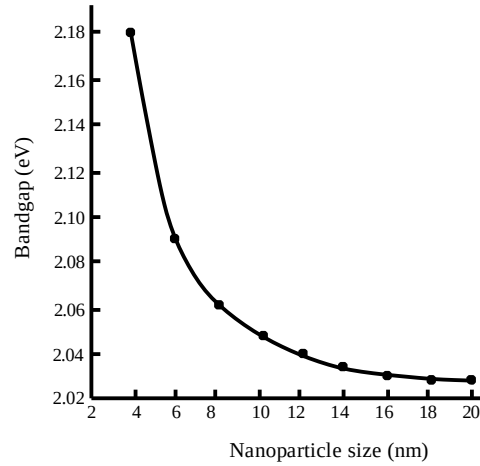
Şüalanma mənbəyi kimi dalğa uzunluğu 1064, 532 və 335 nm olan radiasiya yaratmaq üçün nəzərdə tutulmuş 2-ci və 3-cü harmoniklərin daxili generatorları olan impulsu Nd:YAG lazerindən istifadə edilmişdir. Lazer impulsunun müddəti 10 ns, maksimum güc isə ~12 MVt/sm² olmuşdur. X-şüalarının difraksiya analizi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, yaranan nanohissəciklər altıbucaqlı quruluşa malik GaSe-nin (a = 3,75 Å, c = 15,94 Å) β-modifikasiyasına aiddir. Fəza simmetriya qrupu D_{6h}. X-şüalarının difraksiya nümunələri əsasında yaranan nanohissəciklərin ölçüləri təyin olundu ki, onların da 4-20 nm diapazonunda olduğu ortaya çıxdı. Məlumdur ki, yarımkəçirici nanohissəciklərin qadağan olunmuş zolağının eni onların ölçüləri azaldıqca artır. Debye-Şerer düsturundan istifadə etməklə GaSe nanohissəciklərinin zolaq boşluğu hesablanmışdır:

$$E_g(nano) = E_g(kris.) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_r a^2} \quad (4.4.2)$$

burada E_g(kristal) –kristalın qadağan olunmuş zolağının enidir, m_r –gətirilmiş kütlə,

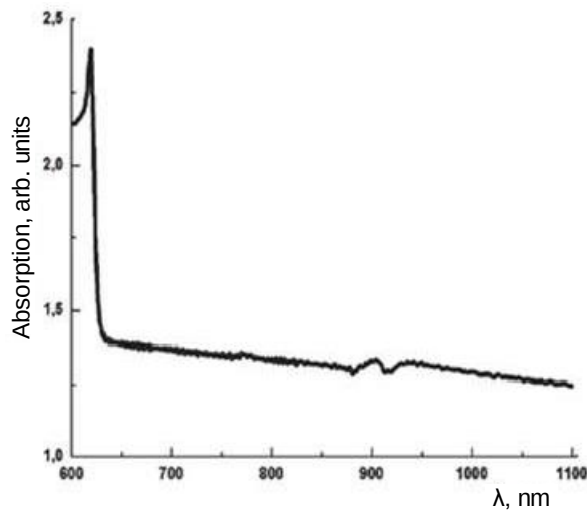
a- nanohissəciyin ölçüsüdür.

Şəkil 4.4.1-də (4.4.2) düsturu əsasında hesablanmış GaSe-nin qadağan olunmuş zolağının eninin nanohissəciklərin ölçüsündən asılılığı göstərilir. Şəkildən göründüyü kimi, nanohissəciklərin ölçüsü azaldıqca qadağan olunmuş zolağının eni $E_g=2,02$ eV-dan $E_g=2,18$ eV-a qədər artır.



Şəkil 4.4.1. GaSe-nin qadağan olunmuş zolağının eninin nanohissəciklərin ölçüsündən asılılığı.

Kvantölçülü effektlər ən aydın şəkildə hissəciklərin ölçüsü 10 nm-dən az olduqda müşahidə olunur. Şəkil 4.4.2-də şüşə substratda GaSe nanohissəciklərinin tipik optik udma spektrlərindən biri göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, GaSe-nin əsas udma zolağının kənarı dalğa uzunluğunun $\lambda = 599$ nm ($h\nu = 2,07$ eV) qiymətinə bərabərdir.



Şəkil 4.4.2. Şüşə altlıq üzərində GaSe nanozərrəciyinin optik udma spektri.

4.5. İkifotonlu optik udulma vasitəsilə $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ çoxqatlı yarımkeçirici strukturların tədqiqi

Giriş

Dəyişən qadağan olunmuş zolağa malik olan yarımkeçirici təbəqələr əsasında optoelektronik cihazların istehsalında, layların tərkibi və buna uyğun olaraq təbiətini təyin edən qadağan olunmuş zolağın eni, dərin və dayaz aşqarların konsentrasiyası, layların qalınlığı, rekombinasiya prosesləri və nəticədə həyata keçirilən strukturların səmərəliliyinin xüsusiyyətlərini bilmək çox vacibdir. Ayrı-ayrı təbəqələrin tərkibini və ya dəyərini təyin etmək üçün bu cür strukturlara münasibətdə, hazırda ən çox yayılmış üsullar tərkibin ən çox lokal ölçülməsinə imkan verən rentgen spektral mikroanaliz və ayrı-ayrı layların birləşən həyəcanlanma vasitəsilə fotoluminessensiya spektrlərinin ölçülməsidir [115, 116]. Sadalanan bu üsullar nümunələrin bütövlüyünü pozan, onların diqqətlə hazırlanmasına və ölçmələrə kifayət qədər vaxt sərf edilməsini tələb edən əhəmiyyətli çatışmazlıqlara malikdir.

Məlumdur ki, yarımkeçiricilərə enerjisi qadağan olunmuş zolağın enindən kiçik olan kvantlarla təsir etdikdə ($\hbar\omega < E_g$) çoxfotonlu udma hadisəsi baş verir. Çoxfotonlu udma əmsalının kiçik olması səbəbindən böyük həcmli maddədə elektron-deşik cütlərinin böyük konsentrasiyasını yaratmaq mümkündür. Qeyri-tarazlıqlı yükdaşıyıcıların yaradılması metodundan yaranan rekombinasiya şüalanmasının tədqiqi ona görə böyük maraq kəsb edir ki, bu halda luminesensiya yarımkeçiricinin bütün həcmindən gəlir və səth hadisələri müşahidə olunan qanunauyğunluqlara təsir etmir [87]. Fikrimizcə, çoxfotonlu udma hadisəsinin bu xüsusiyyəti çoxqatlı yarımkeçirici strukturların tədqiqi üçün əsas metod kimi istifadə oluna bilər. Əgər tədqiq olunan çoxqatlı struktur kifayət qədər yüksək intensivliyə malik olan işıqla həyəcanlanırsa, $E_g^{max} / 2 \leq \hbar\omega < E_g^{min}$ (burada E_g^{min} və E_g^{max} müvafiq olaraq nümunədəki qadağan olunmuş zolağının eninin minimum və maksimum qiymətləridir) onda bu halda düşən işığın ikifotonlu udulması baş verməlidir və udma əmsalı kiçik olduğuna görə tədqiq olunan strukturun demək olar ki, bütöv həyəcanlanmasına nail olunur. Tərkibində qat-qat dəyişmə kəskin olduqda və emissiya xəttinin enindən daha çox dəyərlə E_g -nin dəyişməsinə uyğun olduqda,

ikifotonlu fotolüminessansiya spektri müşahidə edilməlidir. Bu xətlərin sayı, təbii olaraq, strukturdakı təbəqələrin sayına bərabər olmalıdır.

Laylı yarımkeçirici strukturlar $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ bu tip tədqiqatların aparılması üçün əlverişli obyektlərdir. $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ qadağan olunmuş zolağının eni tərkibindən ($x=0\div0,25$) asılı olaraq $2,020\div2,210$ eV [25, 91, 92] diapazonunda dəyişir, ona görə də Nd:YAG lazerinin 1-ci harmonikası ($\hbar\omega=1,17$ eV) ikifotonlu udma hadisəsinə səbəb ola bilər.

Bu işdə lazer həyəcanı altında $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ çoxlaylı yarımkeçirici strukturlarda ikifotonlu fotolüminessansiya hadisəsi təcrübi olaraq tədqiq edilmişdir.

Təcrübənin metodikası

$\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ kristalları Bricmen üsulu ilə alınmışdır. Bu kristallar laylı quruluşa malik olduğundan onları massiv nümunələrdən ayıraraq çox nazik lövhələr əldə etmək mümkün olmuşdur. Bu vəziyyətdə, xüsusi cilalanma tələb etməyən təbii güzgü optik səthləri dərhal əldə edildi. Çoxqatlı struktur optik kontakta üsulu ilə yaradılmışdır [45, 68, 69, 70].

Optik kontakta metodunun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, təmasda olan iki yarımkeçirici material demək olar ki, "ideal" səthə malik olmalıdır. Başqa sözlə, optik təmas üçün təmasda olan materialların səthinin girintiliyi-çıxışlılığı işığın dalğa uzunluğunun dördə birindən çox olmamalıdır. Təbii ki, bütün yarımkeçiricilər bu tələblərə cavab vermir. Bunun üçün optik kontakta üsulu ilə hazırlanmış çoxqatlı strukturun təmas fazalarında interferensiya hadisəsinin olmaması və bu sahənin aşağı konsentrasiyası ilə xarakterizə olunması lazımdır. İstifadə etdiyimiz $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ kristalları bu məqsəd üçün idealdır. Bu kristallar təbii güzgü səthinə malik laylı quruluşa malikdir və bu, təbii çiplənmiş səthlərin kimyəvi və adsorbsiya inertliyini müəyyən edir. Bu halda nümunələr mexaniki və kimyəvi emala məruz qalmamışdır. Çoxtəbəqəli strukturun istehsalında qalınlığı $20\div100$ μm olan $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ kristallarından sadəcə kütləvi nümunəni parçalamaqla istifadə edilmişdir. Sonra təzə doğranmış səthlər bir-birinə sıxılır və bir neçə saat təzyiq altında saxlanılır. Təmasda olan nümunələrin səthləri onların arasında yaranan molekul daxili qüvvələr

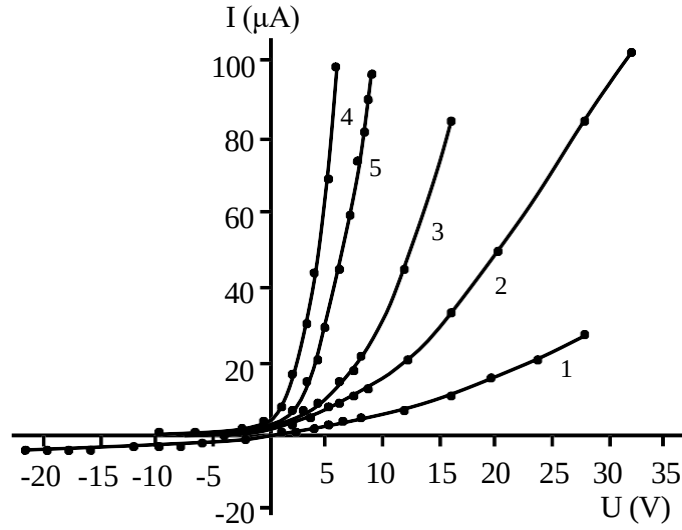
səbəbindən yapışır. Substrat olaraq indium seleniddən (InSe) nazik təbəqələrdən istifadə edilmişdir. Bu kristallar da laylıdır və onların qadağan olunmuş zolağının eni $E_g=1,30$ eV-dir. Ən aşağı təbəqə GaSe ($E_g=2.02$ eV), qalan təbəqələr isə artan E_g qiymətləri ilə yerləşdiyindən ikifotonlu həyəcanlanma nəticəsində yaranan rekombinasiya şüalanması nümunədən zəifləmədən geniş diapazonda baş verir.

İstifadə olunan radiasiya mənbəyi 1064, 532 və 335 nm dalğa uzunluğunda şüalanma yaratmaq üçün nəzərdə tutulmuş 2-ci və 3-cü harmonikaların daxili generatorları olan impulsu Nd:YAG lazer və (594–643) nm, (568–605) nm dalğa uzunluqlarına malik impulsu maye lazeri idi. İmpulsun müddəti ~10 ns, təkrarlama tezliyi 20 Hz, gücü isə 12 MVt/sm² idi. Şüalanma intensivliyi kalibrlənmiş neytral işıq filtrlərindən istifadə etməklə dəyişdirildi. GaSe_{1-x}S_x kristallarının optik udma və luminesans spektrləri M833 avtomatik ikili dispersiya monoxromatoru (600 nm dalğa uzunluğunda spektral ayırdetmə ~ 0,024 nm), kompüter tərəfindən idarə olunan və radiasiya 350-2000 nm diapazonunda şüalanmanı qeydə alan detektordan istifadə etməklə tədqiq edilmişdir. Eksperimental texnika [64, 143]-də təsvir edilənlərə oxşardır.

Eksperimental nəticələr və onların müzakirəsi

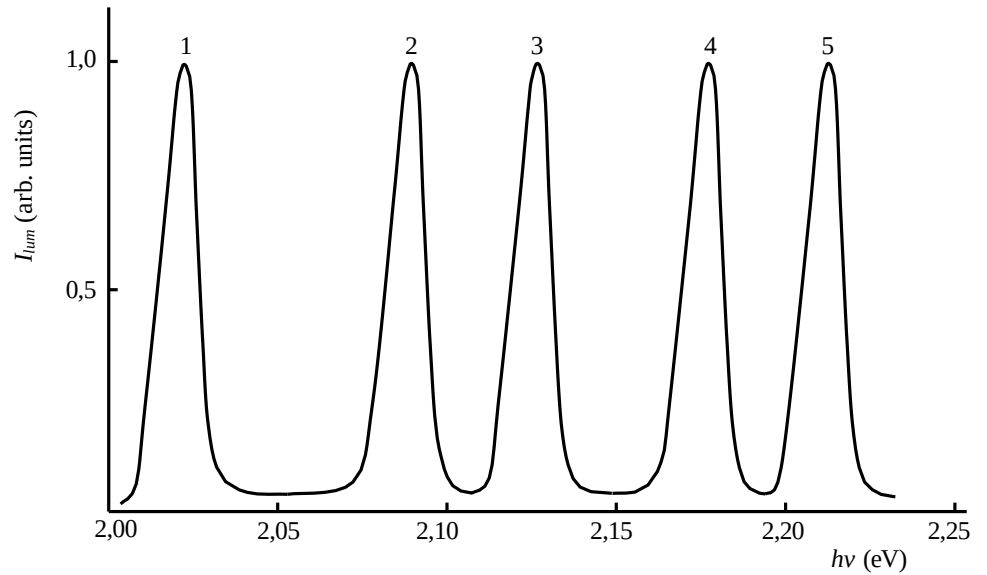
GaSe_{1-x}S_x bərk məhlulları ($x=0\div0,25$) əsasında hazırlanmış müxtəlif sayda təbəqələr (ikidən beşə qədər) təcrübi olaraq ölçülmüşdür. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, çoxqatlı struktur optik kontakta üsulu ilə yaradılmışdır. Çoxqatlı strukturun sıx təmas sahələrinin həyata keçirilməsi üçün təcrübələr təzyiq altında aparılmışdır.

Şəkil 4.5.1-də müxtəlif tətbiq olunan xarici təzyiqlərdə InSe və GaSe-nin iki qatından ibarət strukturun volt-ampere xarakteristikalarının xüsusiyyətləri göstərilmişdir. Bu təbəqələr səth müstəvisinə perpendikulyar (InSe və GaSe kristallarının “c” simmetriya oxu boyunca) istiqamətdə yönəldilmiş mexaniki təzyiqə məruz qalmışdır. Təzyiq 5 ilə 500 kq/sm² arasında dəyişirdi. Göründüyü kimi təzyiq artıqca volt-ampere xarakteristikanda düz istiqamətdəki cərəyanın qiyməti artır. Ancaq təzyiqin 500 kq/sm² qiymətindən başlayaraq volt-ampere xarakteristikası pisləşir.



Şəkil 4.5.1. InSe-GaSe nazik təbəqələrinin müxtəlif xarici təzyiqlərdə (P) volt-ampere xarakteristikaları, P (kq/sm²): 1-50, 2-100; 3-300; 4-500; 5-600.

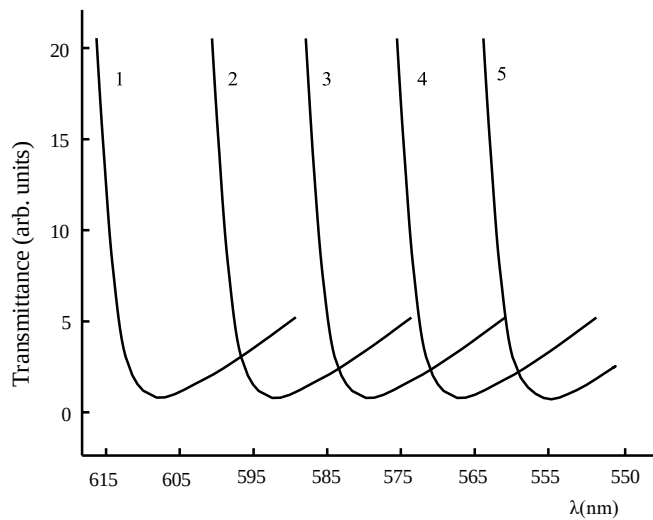
Şəkil 4.5.2-də Nd:YAG lazerinin birinci harmonikası ($\hbar\omega=1,17$ eV) ilə ikifotonlu həyəcanlandırmada beşqatlı GaSe_{1-x}S_x strukturunun fotoluminessensiya spektrlərini göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, fotoluminessensiya spektrlərindəki xəttlərin sayı strukturdakı təbəqələrin sayı ilə üst-üstə düşür.



Şəkil 4.5.2. Çoxtəbəqəli GaSe_{1-x}S_x strukturun fotoluminessensiya spektri. x, %: 1-0; 2=0,5; 3=0,1; 4=0,2; 5=0,25.

Müşahidə olunan emissiya xətlərinin xarakterini müəyyən etmək üçün

fundamental udma kənarında ayrı-ayrı təbəqələrin buraxma spektrləri öyrənilmişdir (şəkil 4.5.3). Şəkil 4.5.2 və 4.5.3-nin müqayisəsi buraxma spektrlərində və lüminessensiya spektrində müşahidə olunan xəttlər arasında yaxşı uyğunluğun olduğunu göstərir. Bundan əlavə, ikifotonlu həyəcanlandırma vasitəsilə ayrı-ayrı təbəqələrin fotolüminessensiya spektrləri də ölçülmüşdür. Hər bir tərkibə aid olan ayrı-ayrı təbəqələrin fotolüminessensiyası çoxqatlı strukturda olan lüminessensiya xətti ilə tamamilə üst-üstə düşür. Beləliklə, aparılan tədqiqatlara əsasən qeyd etmək olar ki, $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ çoxlaylı strukturunda hər bir kompozisiyanın qadağan olunmuş zolağı üçün müvafiq olaraq 2.020 eV, 2.084 eV, 2.127 eV, 2.175 eV və 2.210 eV-ə qiymətləri alınmışdır. x : 1-0; 2=0,5; 3=0,1; 4=0,2; 5=0,25. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ bərk məhlulları üçün müəyyən edilmiş qadağan olunmuş zolağının eni dövrü ədəbiyyatda onlar haqqında verilən məlumatlar ilə qənaətbəxş uyğunluq təşkil edir [6, 53, 123].



Şəkil 4.5.3. $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ yarımkəçirici quruluşun x -in müxtəlif qiymətlərində buraxma spektrləri: 1-0; 2=0,5; 3=0,1; 4=0,2; 5=0,25.

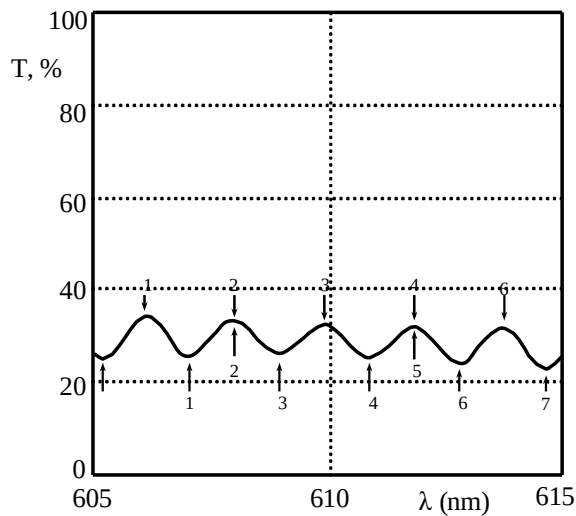
Şəkil 4.5.2-dən göründüyü kimi, şüalanma rekombinasiyasının intensivliyi çoxqatlı strukturun bütün həcmi boyunca demək olar ki, eynidir və bu, lüminessensiya spektrlərindəki xəttlərin intensivliyinin təbəqənin qalınlığı ilə mütənasib olduğunu deməyə əsas verir. Bu halda, lüminessensiya spektrində xəttlərin intensivliklərinin nisbəti ilə strukturdakı təbəqələrin nisbi qalınlıqlarını müqayisə

etmək və onun ümumi qalınlığını bilməklə təbəqə qalınlığının mütləq dəyərlərini təyin etmək olar. Bizim ölçmələrə görə, təbəqələrin ümumi qalınlığı ~500 mkm-ə bərabər oldu və bu, çoxqatlı strukturda hər bir təbəqənin qalınlığının ~100 mkm-ə bərabər olduğunu söyləməyə imkan verir.

Bununla yanaşı, çoxqatlı strukturlarda istifadə olunan ayrı-ayrı təbəqələrin qalınlığı da müəyyən edilmişdir. Şəkil 4.5.3-də nümunə olaraq istifadə edilən GaSe təbəqələrindən birinin buraxma spektri göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi qalınlığı işığın dalğa uzunluğuna tərtibində olan müstəvi-paralel təbəqələrdən işıq keçdikdə interferensiya zolaqları yaranır. Sındırma əmsalının qiymətini bilərək ($n \sim 3$), buraxma spektrində müşahidə olunan qonşu λ_m и λ_{m-1} , ekstremallara uyğun olan dalğa uzunluqlarını ölçməklə təbəqənin qalınlığı ilə dalğa uzunluqları arasında aşağıda göstərilən ifadəyə əsasən ayrıca götürülmüş layın qalınlığı təyin edilə bilər [145]:

$$d = \frac{\lambda_m \lambda_{m-1}}{2n(\lambda_{m-1} - \lambda_m)} \quad (4.5.1)$$

Hesablamalar göstərir ki, ayrıca götürülmüş GaSe təbəqəsinin qalınlığı təxminən 42 mkm olmuşdur, bu da çoxqatlı strukturun lüminessensiya spektrindən tapılan qiymətlə qənaətbəxş uyğunluq təşkil edir.

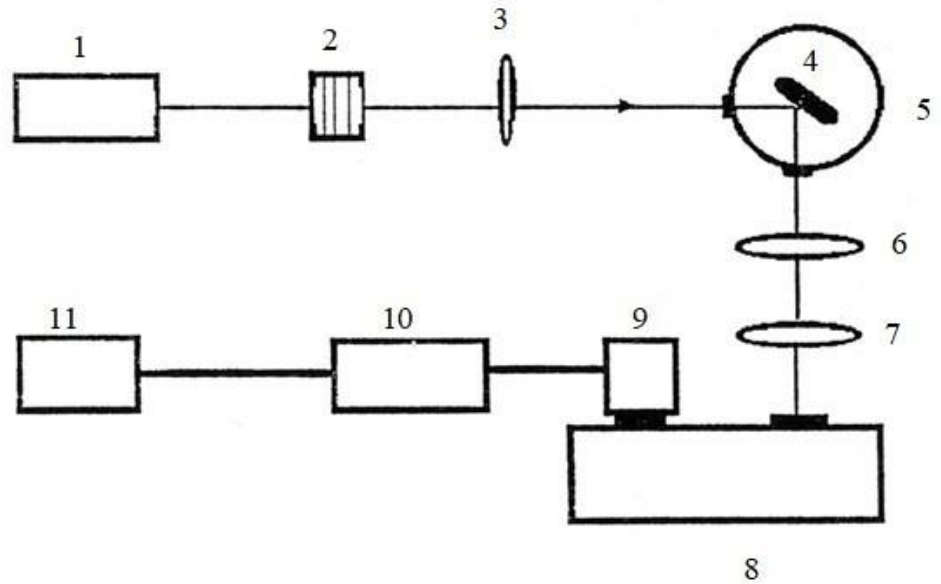


Şəkil 4.5.4. GaSe nazik təbəqəsinin buraxma spektri.

4.6 Lazer şüalarının təsiri ilə CdS nazik təbəqələrində ikifotonlu fotolüminessensiya və fotokeçiricilik hadisəsi

Təcrübədə istifadə olunan CdS nazik təbəqələri kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınmışdır. Nazik təbəqələrin alınma metodu dissertasiyanın ikinci fəslində geniş şəhr edilmişdir. Mİİ-4 interferensiya mikroskopu vasitəsilə alınmış nümunələrin qalınlığının ~ 10 mkm, ölçüsünün isə $0,5 \text{ sm}^2$ tərtibində olduğu müəyyən edilmişdir. Təcrübələr üç harmonikaya malik olan (1064, 532 və 335 nm), impuls rejimində işləyən Nd:YAG – lazeri vasitəsilə aparılmışdır.

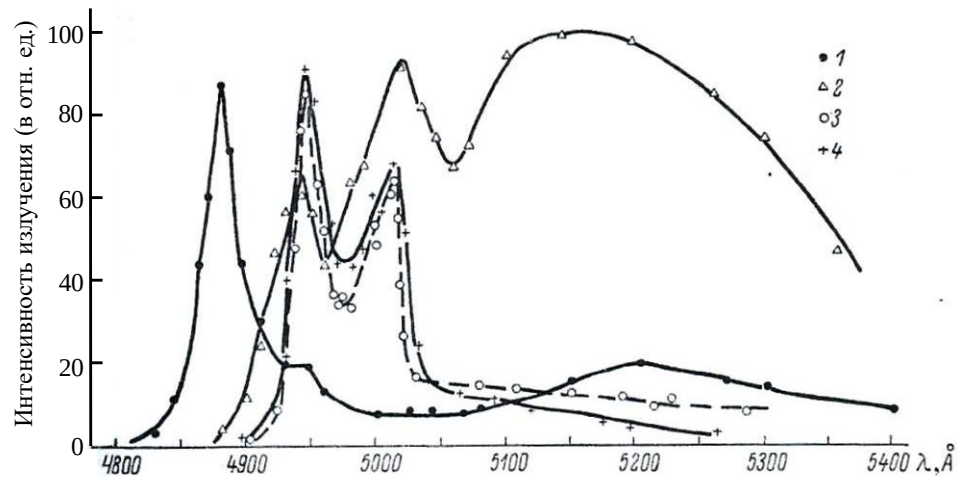
CdS nazik təbəqələrinin fotolüminessensiya spektrlərinin ölçülməsi üçün istifadə olunan təcrübi qurğunun sxemi şəkil 4.6.1-də verilmişdir.



Şəkil 4.6.1. CdS nazik təbəqələrinin fotolüminessensiya spektrlərinin ölçülməsi üçün istifadə olunan təcrübi qurğunun sxemi: 1-impuls rejimində işləyən Nd:YAG-lazer, 2- lazer şüalarının intensivliyini tənzim edən neytral işıq filtrləri, 3, 6, 7 – toplayıcı linzalar, 4-nümunə, 5-kriostat, 8-monoxromator, işıq qəbuledicisi, 10-yaddaşlı ossilloqraf, 11- kömpüter sistemi.

Şəkil 4.6.2-də CdS nazik təbəqələrinin $T=77 \text{ K}$ temperaturunda birfotonlu (1 əyrisi) və ikifotonlu (2 əyrisi) həyəcanlaşmada lüminessensiya spektrləri verilmişdir. Birfotonlu həyəcanlaşma civə lampası ilə, ikifotonlu həyəcanlaşma isə lazer

şüalarının ikinci harmonikası ilə ($\hbar\omega = 2.34$ eV) həyata keçirilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi birfotonlu həyəcanlaşmada lüminessensiya spektri maksimumu $\lambda = 4870 \text{ Å}$ olan mavi zolaqdan ibarətdir. CdS nazik təbəqələrində bu lüminessensiya xətti sərbəst eksitonların rekombinasiyası ilə əlaqədardır. Nisbətən uzun dalğa oblastında müşahidə olunan zəif $\lambda_1 = 4940 \text{ Å}$ maksimumu isə eksitonların fonon təkrarlanmasıdır. Lazer şüaları ilə ikifotonlu həyəcanlaşmada lüminessensiya spektrində yalnız $\lambda_1 = 4940 \text{ Å}$ və $\lambda_2 = 5020 \text{ Å}$ maksimumları müşahidə olunur. Sərbəst eksitonlara məxsus $\lambda = 4870 \text{ Å}$ maksimumu isə ikifotonlu həyəcanlaşmada müşahidə olunmamışdır.



Şəkil 4.6.2. CdS nazik təbəqələrinin $T=77$ K temperaturunda lüminessensiya spektrləri: 1-birfotonlu həyəcanlaşma; 2- lazer şüalarının müxtəlif intensivliyində ikifotonlu həyəcanlaşma, I , $\text{kV}/\text{sm}^2 \cdot \text{san.}$: 2 – $8 \cdot 10^{24}$, 3 – $5 \cdot 10^{25}$, 4 – $1 \cdot 10^{26}$.

Bizim fikrimizcə iki fotonlu həyəcanlaşmada müşahidə olunan $\lambda_1 = 4940 \text{ Å}$ və $\lambda_2 = 5020 \text{ Å}$ maksimumları eksiton şüalanması deyil, sadəcə olaraq, eksiton xəttinin yaratdığı bir və iki optik fonon şüalanmasıdır. Buna sübut olaraq, eksiton şüalanmasına nəzərən onların daha enli spektrə malik olmalarını göstərə bilərik.

Lüminessensiya spektrində eksiton xəttinin aşkar edilməməsinin əsas səbəbi sərbəst eksitonların şüalanma rekombinasiya prosesində parçalanmasının ehtimalının kiçik olmasıdır. Belə ki, dalğa vektoru fotonun dalğa vektoruna uyğun gələn

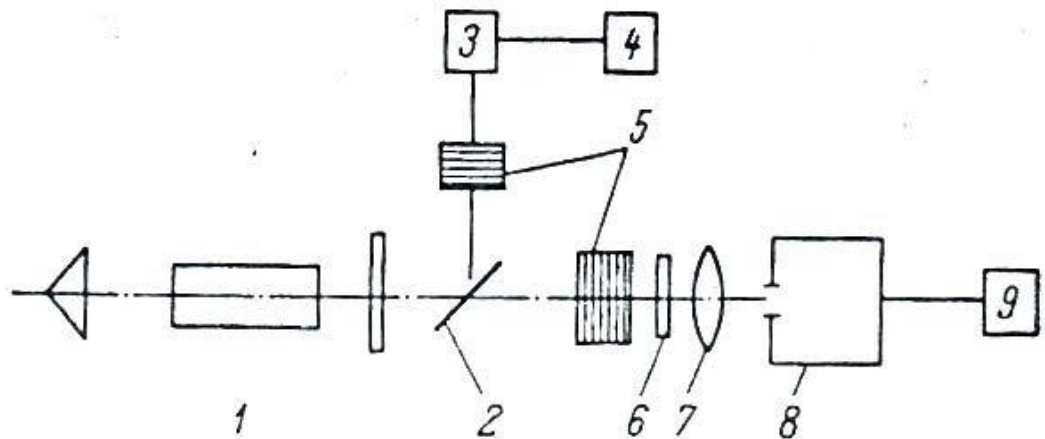
eksitonların sayı azdır. Ancaq kristalda olan səth defektləri ilə qarşılıqlı təsir eksitonların şüalanma ilə rekombinasiya prosesini reallaşdırır bilər. Odur ki, şüalanma rekombinasiya prosesinin kristalın həcmində deyil səthində baş verdiyini söyləmək olur. Bunu ikifotonlu həyəcanlaşma prosesində eksiton xəttinin olmaması və əvəzində yeni yaranan iki fonon şüalanmasının aşkar edilməsi bir daha təsdiqləyir. Odur ki, ikifotonlu həyəcanlanma kristalın səthində deyil, həcmində yarandığından eksiton xətti aşkar olunmur, əksinə birfotonlu prosesdə eksiton şüalanması müşahidə olunur. Digər tərəfdən eksiton xətti güzlü reabsorbsiyaya məruz qalır, halbuki, bu hadisə fonon təkrarlanması ilə gedən şüalanma prosesinə zəif təsir göstərir. Əgər yüksək omlu nümunələrdə təkcə eksiton xətti müşahidə olunmursa, güclü aşqarlanmış nümunələrdə həm eksiton şüalanması, həm eksitonlar fonon təkrarlanması ilə əlaqədar olan şüalanma prosesi də baş vermir. Buna səbəb kimi bu nümunələrdə güclü lazer şüalarının təsiri ilə yaranan qeyri-tarazlıqlı elektron-deşik cütünün Kulon qarşılıqlı təsirini ekranlaşdırılmasını göstərə bilərik.

CdS nazik təbəqələrində Nd:YAG-lazerinin ikinci harmonikasının təsiri ilə yaranan ikifotonlu optik udma prosesini rekombinasiya şüalanması ilə yanaşı onlarda yaranan ikifotonlu fotokeçiricilik prosesi ilə də öyrənmək mümkündür. İkifotonlu optik udma prosesinin CdS nazik təbəqələrində fotokeçiriciliyin ölçülməsi üsulu ilə tədqiq olunması böyük marağa səbəb olur, çünki, bu halda yaranan fotokeçiricilik qeyri-xətti xarakter alır. Yüksək optik həyəcanlaşmada yarımkeçiricilərdə böyük konsentrasiyalı elektron-deşik cütü yaranır, udma prosesi, yükdaşıyıcıların rekombinasiyası lazer şüalarının intensivliyindən asılı olur.

Məlumdur ki, fotokeçiriciliyin qiyməti qeyri-tarazlıqda olan yükdaşıyıcıların generasiya tempindən və rekombinasiya prosesindən asılıdır. Lazer şüalarının impulsunun müddəti yükdaşıyıcıların rekombinasiya müddətindən kiçik olduğu halda fotokeçiricilik yalnız generasiya tempindən asılı olur. Belə olan halda ikifotonlu fotokeçiricilik hadisəsinin öyrənilməsi nümunədə lazer şüalarının təsiri ilə yaranan qeyri-tarazlıqlı yükdaşıyıcıların konsentrasiyasını hesablamaqla yanaşı, ikifotonlu udma əmsalını da müəyyən etməyə də imkan verir.

Qeyd etmək lazımdır ki, ikifotonlu fotokeçiricilik metodu optik udma

metoduna nəzərən olduqca həssas metoddur, hətta ikifotonlu udma prosesinin kiçik en kəsiyini də müəyyən etməyə imkan verir. İkifotonlu fotokeçiricilik metodunun digər bir üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, bu halda kristalın qalınlığı prinsipal bir rol oynamır. Odur ki, ölçüləri çox kiçik olan nümunələrdən də istifadə etmək olar. Ən mühüm faktorlardan biri də ondan ibarətdir ki, ikifotonlu fotokeçiricilik hadisəsi optik ölçülərə nəzərən daha alçaq intensivliklərdə meydana gəlir. Şəkil 4.6.3-də ikifotonlu fotokeçiriciliyin ölçü sxemi verilmişdir.

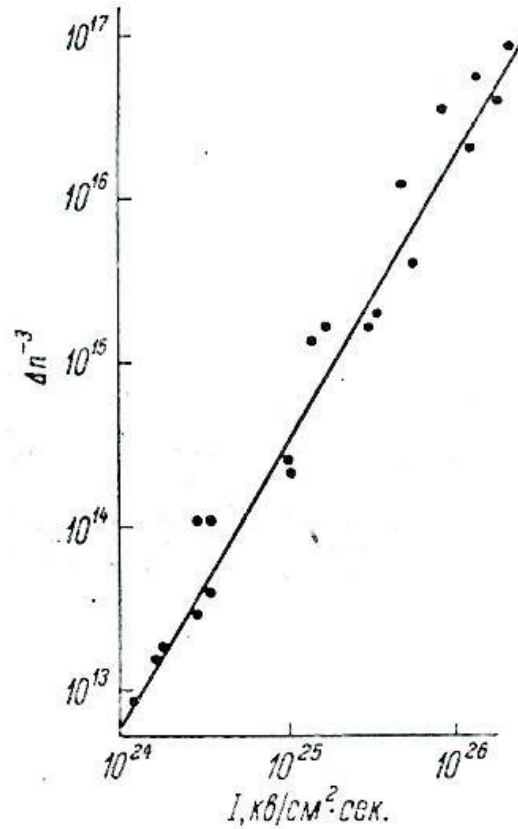


Şəkil 4.6.3. İkifotonlu fotokeçiriciliyin ölçü sxemi. 1-lazer; 2-meyletdirici lövhə; 3-nanosaniyəli fotodiod; 4,9- yaddaşlı ossilloqraflar; 5-neytral işıq filtrləri; 6-kənar işıqlanmaları kəsən işıq filtrləri; 7-toplayıcı linza; 8-nümunənin yerləşdiyi qutu.

İşıq mənbəyi olaraq Nd:YAG-lazerinin ikinci harmonikasından ($h\nu = 2,34$ eV) istifadə edilmişdir. Lazer impulsunun müddəti $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ san tərtibində olmuşdur. Təcrübədə istifadə olunan cihazlar nanosaniyəli impulsları ölçməyə imkan verirdi. Ölçüləri $1 \times 1 \times 0,2$ mm³ olan CdS nazik təbəqələri omik kontaktlarla təchiz olunmuşdur.

Şəkil 4.6.4-də lazer şüalarının təsiri ilə yaranan qeyri-tarazlıqlı yükdaşıyıcılarının Δn konsentrasiyasının lazer şüalarının I_0 intensivliyindən asılılığı verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi Δn -nin I_0 -dan asılılığı kvadratik xarakter daşıyır. Kvadratik asılılıq intensivliyin geniş diapazonunda ödənilir. Lazer şüalarının intensivliyinin $\sim 2 \cdot 10^{26}$ kV/sm²·san. qiymətində yükdaşıyıcıların konsentrasiyası

$\sim 10^{17} \text{ sm}^{-3}$ tərtibindədir.



Şəkil 4.6.4. Lazer şüalarının təsiri ilə CdS nazik təbəqələrində yaranan qeyri-tarazlıqlı yükdaşıyıcılarının Δn konsentrasiyasının lazer şüalarının I_0 intensivliyindən asılılığı.

Bizim fikrimizcə, müşahidə olunan Δn -nin I_0 -dan kvadratik asılılığı qeyri-tarazlıqlı yükdaşıyıcılarının lazer şüalarının təsiri ilə ikifotonlu fotokeçiricilik nəticəsində yarandığını göstərir.

Məlumdur ki, yarımkəçiricilərdə xüsusi fotokeçiricilik aşağıdakı ifadə ilə göstərilə bilər

$$\sigma_y = e\mu \Delta n \quad (4.6.1)$$

Digər tərəfdən fotokeçiricilik generasiya tempi və rekombinasiya ilə xarakterizə olunur:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = \beta k I - \frac{\Delta n}{\tau} \quad (4.6.2)$$

(4.6.2) tənliyin həlli:

$$\Delta n = \beta k I \mu \tau (1 - e^{-t/\tau}) \quad (4.6.3)$$

burada Δn - qeyr-tarazlıqlı yükdaşıyıcıların konsentrasiyası, μ - yükdaşıyıcıların yürüklüyü, β -kvant çıxışı, I -ışığın intensivliyi, κ - ışığın udma əmsalıdır.

Yuxarıda deyildiyi kimi, həyəcanlaşdırıcı impulsun t müddəti yükdaşıyıcıların xarakterik yaşama müddətindən kiçik olduqda $\tau (t < \tau)$, fotokeçiriciliyin qiyməti yalnız generasiyanın tempi ilə müəyyən olunur.

$$\Delta n = k I t \quad (4.6.4)$$

Odur ki, Δn -nin I asılılığından yükdaşıyıcıların yaranma mexanizmini müəyyən edə bilərik. Birfotonlu udma prosesində udma əmsalı ışığın intensivliyindən asılı deyildir. Doğrudanda Buqer –Lampert qanununa əsasən

$$I = I_0 \exp(-kx) \quad (4.6.5)$$

Burada I_0 -nümuniyə düşən ışığın intensivliyi, k -udma əmsalı, x -nümunənin qalınlığı, I -isə nümunədən çıxan ışığın intensivliyidir. (4.6.5) düsturuna əsasən k udma əmsalı:

$$k = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I} \quad (4.6.6)$$

Göründüyü kimi k udma əmsalı lazer şüalarının intensivliyindən asılı deyildir, ancaq nümunəyə düşən və nümunədən çıxan şüaların intensivliklərinin nisbəti ilə təyin olunur, yəni sabit qalır. Çoxfotonlu udma prosesində:

$$k^n \sim I^n \quad (4.6.7)$$

burada n -fotonların sayıdır.

Onda ikifotonlu udma prosesində $\kappa \sim I$ olacaqdır. bu asılılığı (4.6.4) ifadəsində nəzərə alsaq :

$$\square n = k(I)I \square t = kI^2 \square t \quad (4.6.8)$$

Beləliklə qeyri-tarazlıqlı yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının lazer şüalarının intensivliyindən kvadratik asılılığı ($\square n \sim I^2$) nümunədə ikifotonlu fotokeçiriciliyin baş verdiyini söyləməyə imkan verir.

$\square n \sim I^2$ asılılığının ikifotonlu keçidləri birmənalı xarakterizə etmək üçün, $\square t < \tau$ şərtindən başqa, daha bir şərti də nəzərə almaq lazımdır. Bu şərt ondan ibarətdir ki, yükdaşıyıcıların yürüklüyü elektromaqnit sahəsinin təsiri ilə dəyişməməlidir. Bildiyimiz kimi yükdaşıyıcıların yürüklüyü çoxfotonlu keçidlərin baş verdiyi energetik zonalardan asılıdır. Məlumdur ki, 10^{-11} - 10^{-12} san müddətində termallaşma prosesi nəticəsində yükdaşıyıcılar valent və keçirici zonaların ekstremumlarında yerləşir. Amma yükdaşıyıcıların relaksasiya müddəti 10^{-8} san tərtibindədir. Odur ki, fotocərəyanın energetik zonaların ekstremumlarında yerləşən yükdaşıyıcılar tərəfindən yarandığını söyləyə bilərik. Odur ki, fotocərəyanın yürüklüyün dəyişməsi ilə deyil, məhz yükdaşıyıcıların konsentrasiyalarının dəyişməsi hesabına yarandığını söyləyə bilərik. Qeyd etmək lazımdır ki, elektromaqnit sahəsinin optik diapazonda həтта böyük yürüklüyə malik olan yarımkeçiricilərdə yürüklüyün dəyişməsi olduqca kiçik kəmiyyətdir. Yürüklüyü kiçik olan yarımkeçiricilərdə yürüklüyün dəyişməsini nəzərə almamaq olar.

Yüksək optik həyəcanlaşmada ($\sim 2 \cdot 10^{26}$ kV/sm²·san.) qeyri-tarazlıqlı keçiriciliyin relaksasiya müddəti lazer impulsunun qalxma müddəti ilə müqayisə oluna bilər. Bu zaman fotokeçiriciliyin relaksasiya əyrisində müşahidə olunan yavaş komponent aradan gedə bilər. Buna səbəb kimi yüksək optik həyəcanlaşma halında yapışma mərkəzlərinin yükdaşıyıcılarla dolmasını göstərə bilərik. Şəkil 4.6.5-də CdS nazik təbəqələrində fotokeçiriciliyin relaksasiya əyrisi verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi relaksasiya əyrisi iki komponentdən ibarətdir: sürətli və yavaş komponentlər. Yüksək optik həyəcanlaşma intensivliyində yapışma mərkəzlərinin yükdaşıyıcılarla dolması nəticəsində yavaş komponent demək olar ki, tamamilə aradan gedir.



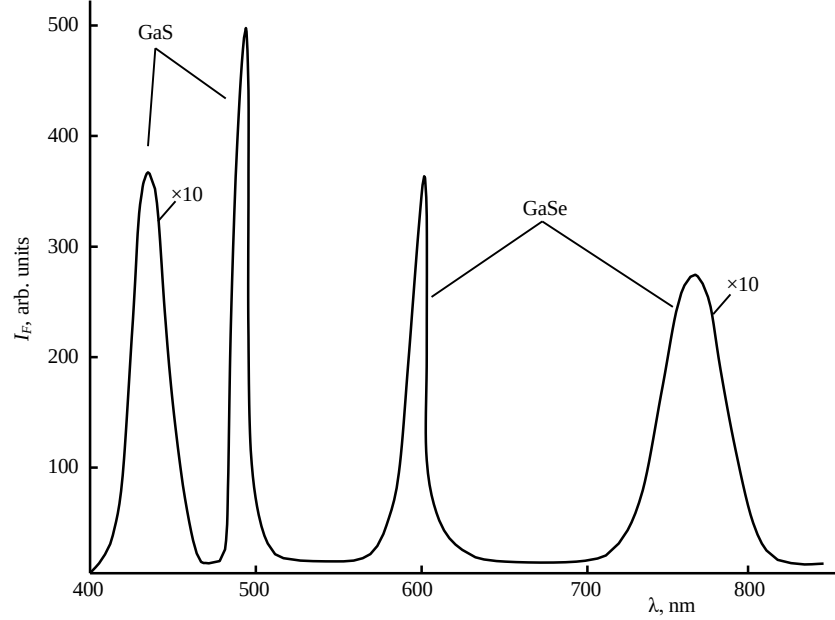
Şəkil 4.6.5. CdS nazik təbəqələrində fotokeçiriciliyin ossilloqramması.

4.7. GaS/GaSe heterostrukturlarının lazer şüalanması ilə iki və ilə üçfotonlu həyəcanlandırmasında fotolüminessensiya hadisəsi

GaS-GaSe heterostrukturunu GaSe və GaS kristallarının vakuumda InSe substratı üzərində diskret buxarlanması ilə əldə edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, InSe kristalları GaSe və GaS kimi laylı yarımkəçiricilərdir və təbii güzgü səthinə malikdirlər. Bundan əlavə, InSe-nin emissiya spektri yaxın IR bölgəsində yerləşir və spektrin görünən bölgəsində lüminesans olan GaSe və GaS emissiya bölgəsindən uzaqdır.

Şəkil 4.7.1-də Nd:YAG lazerinin ikinci harmonikası ($\hbar\omega=2.34$ eV) ilə həyəcanlandıqda GaS/GaSe heterostrukturunun emissiya spektrlərini göstərir. Şəkildən göründüyü kimi, dalğa uzunluqları 415 nm, 490 nm, 607 nm və 760 nm olan GaS/GaSe heterostrukturunun lüminessensiya spektrlərində dörd maksimum müşahidə edilir. Lazer şüalanmasının enerjisi GaS-in qadağan olunmuş zolağının enindən az olduğu üçün ($\hbar\omega < E_g$) 415 nm və 490 nm-də maksimumları olan emissiya xəttlərinin iki fotonlu həyəcanlanma ilə bağlı olduğunu iddia etmək olar. Nisbətən uzun dalğa oblastında yerləşən 607 nm və 760 nm maksimumları birfotonlu həyəcanlanması ilə əlaqədardır, çünki lazer şüalanma enerjisi GaSe –nin qadağan olunmuş zolağının enindən böyükdür ($\hbar\omega > E_g$). GaSe-nin udma spektrlərinin (bölmə 4.4, şəkil 4.4.2) lüminessensiya spektrləri ilə müqayisəsi onu deməyə əsas verir ki,

GaSe-də maksimumu $\lambda=607$ nm olan birfotonlu həyəcanlanma ilə aşkar edilən rekombinasiya şüalanması zona-zona optik keçidi ilə bağlıdır. Maksimumu $\lambda=760$ nm olan şüalanma xətti isə dərin aşqar səviyyələri ilə izah oluna bilər.



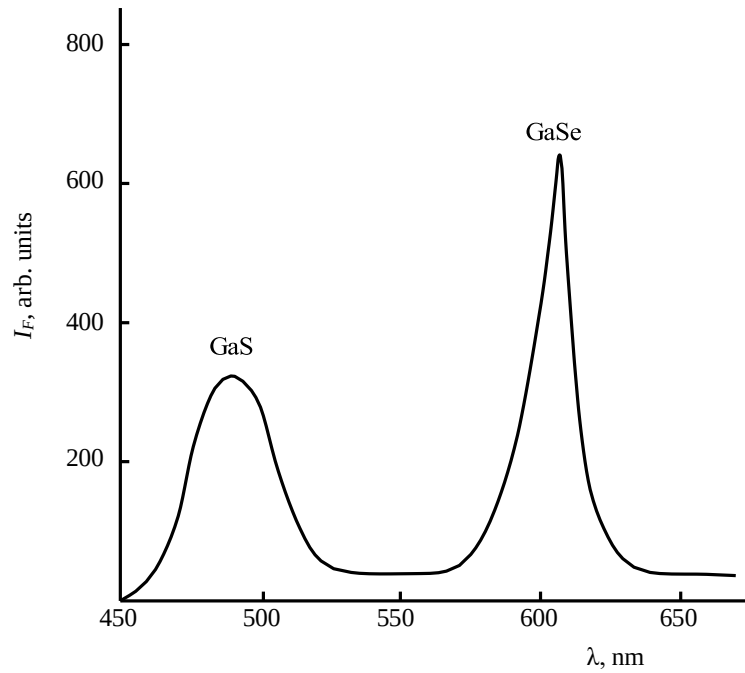
Şəkil 4.7.1. Nd:YAG-lazerinin 2-ci harmonikası ilə həyəcanlaşan ($\hbar\omega=2.34$ eV) GaS/GaSe heteroqecidinin lüminessensiya spektri.

Qeyd etmək lazımdır ki, dalğa uzunluğu $\lambda=490$ nm ($\hbar\omega=2.53$ eV) olan intensiv emissiya xətti fundamental udma kənarında çəp keçidlərlə əlaqələndirilir. Bunu GaS-nin udma spektrindən əldə etdiyimiz məlumatlar da sübut edir. Enerjisi $\hbar\omega=3.00$ eV olan zəif yüksək enerjili lüminessensiya xətti düz optik keçidlərlə bağlıdır [83].

Şəkildən göründüyü kimi, çəp optik keçidlərlə əlaqəli GaS lüminessensiya xəttlərinin intensivliyi düz optik keçidlərlə əlaqəli lüminessensiya xəttlərinin intensivliyindən bir tərtib yüksəkdir. Fikrimizcə, bu, çəp qadağan olunmuş zolağa malik olan yarımkeçiricilərdə tez-tez rast gəlinən özünüudma prosesi ilə əlaqədardır [18]. GaS çəp keçidə malik olan yarımkeçiricidir, bununla belə, onun keçirici zolağı ən aşağı vadinin dibindən 0,07 eV yuxarıda yerləşən düz keçidə malikdir. Elektronları hər iki vadiyə həyəcanlandırmaqla düz və çəp şüalanma rekombinasiyası əldə etmək mümkündür. Elektronların tez bir zamanda ən aşağı enerjilərə qədər relaksasiyasını və düz keçidlər zamanı yüksək enerjili fotonların güclü udulmasını baxmayaraq, bəzi

yüksək enerjili emissiyalar çox nazik nümunələrdə, xüsusən də lazer şüalarının təsiri ilə aşkar edilə bilər. Bu cür “əlverişsiz” şəraitdə birbaşa keçidləri müşahidə etmək yalnız onların yüksək ehtimala malik olmasına görə mümkündür.

Şəkil 4.7.2-də kvantın enerjisi $\hbar\omega=1,17$ eV olan Nd:YAG lazerinin birinci harmonikası ilə həyəcanlandırılan GaS/GaSe heterostrukturunun luminessensiya spektri göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, GaS-nin üçfotonlu həyəcanlanması ilə yalnız maksimumu $\lambda=490$ nm olan xarakterik şüalanma müşahidə olunur. Təəccüblü deyil ki, 2 və 3 fotonlu həyəcanlanmada maksimumu $\lambda=490$ nm olan eyni emissiya xətti müşahidə olunur. Bu onunla əlaqədardır ki, qeyri-tarazlıq yükdaşıyıcılarının əmələ gəlməsi prosesi yalnız lazer şüalanmasının tezliyindən və intensivliyindən asılıdırsa, onda yükdaşıyıcıların sonrakı hərəkət və rekombinasiya prosesləri əksər hallarda onları yaradan udma mexanizmlərindən asılı deyildir.



Şəkil 4.7.2. Nd:YAG-lazerinin 1-ci harmonikası ($\hbar\omega=1,17$ eV) ilə həyəcanlandırılmış GaS/GaSe heteroqeydinin luminessensiya spektrləri.

Məlumdur ki, birfluoton prosesin baş vermə ehtimalı lazer şüalanma intensivliyinin birinci dərəcəsi ilə mütənasibdir:

$$W^{(1)} = \sigma^{(1)}(x)I \quad (4.7.1)$$

burada $\sigma^{(1)}(x)$ -effektiv kəsik, I-lazer şüalarının intensivliyidir.

Birfotonlu proseslərdən fərqli olaraq, çoxfotonlu proseslərin ehtimalı radiasiya intensivliyindən qeyri-xətti asılıdır (üstlü funksiya ilə ifadə olunur):

$$W^{(k)} = \sigma^{(k)}(x) I^{(k)} \quad (4.7.2)$$

burada k – çoxfotonlu prosesdə iştirak edən fotonların sayıdır.

Buna görə də, üçfotonlu həyəcanlanma zamanı lüminessensiyanın intensivliyi ikifotonlu həyəcanlandırmadan xeyli aşağı olmalıdır ki, bu da təcrübədə müşahidə olunur. Bundan əlavə, üçfotonlu udma prosesində emissiya xəttinin yarımını ikifotonlu udma prosesində olduğundan 2 dəfə böyükdür və 60 nm-ə bərabərdir. Lüminesans intensivliyinin həyəcanlanma intensivliyindən asılılığı $I_{lum.} = I_{laz.}^3$ asılılığı ilə ifadə olunur.

Beləliklə, $\hbar\omega=1,17$ eV kvant enerjili lazer işığı ilə həyəcanlandıqda GaS-də udma prosesi nəticəsində lüminessensiyanın meydana gəlməsi, kvantın enerjisinin tədqiq olunan maddənin qadağan olunmuş zolağının enindən $\sim 2-3$ dəfə az olması və lüminessensiyanın həyəcanlanma intensivliyindən asılılığı ($I_{lum.} = I_{laz.}^3$) bu maddədə üçfotonlu prosesin mövcudluğundan xəbər verir.

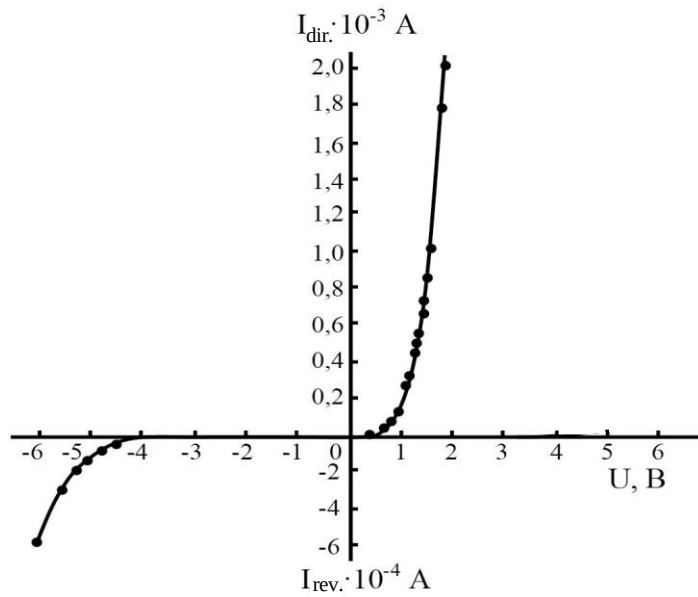
GaSe-də iki fotonlu həyəcanlanma zamanı maksimumu $\lambda=607$ nm olan emissiya xətti birfotonlu həyəcanlanma zamanı aşkar edilən emissiya xətti ilə eynidir. Bununla belə, emissiya intensivliyi birfotonlu həyəcanlanma ilə müqayisədə çox zəifdir. Lüminesans intensivliyinin həyəcanlanma intensivliyindən asılılığı GaS-nin ikifotonlu həyəcanlanması ilə eynidir və kvadratik xarakter daşıyır.

4.8. Lazer şüalarının təsiri ilə p-GaSe/n-InSe heteroqatının fotolüminessensiya spektrləri

GaSe nanohissəcikləri kimyəvi çökmə (M-CBD) üsulu ilə hazırlanmışdır. Substrat kimi şüşə və InSe kristalları seçilmişdir. Nanohissəciklərin alınması prosesi I fəsildə ətraflı təsvir edilmişdir. Şəkil 4.8.1-də nazik InSe təbəqəsinə çökdürülmüş GaSe nanohissəcikləri əsasında yaradılmış p-GaSe/n-InSe heteroqatının volt-ampere

xarakteristikası verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, bu asılılıq diod xarakteri daşıyır, xarici gərginliyin $U=1V$ qiymətində düzləndirmə əmsalı $\sim 10^2$ tərtibindədir.

p-GaSe/n-InSe heteroqeydinin Nd:YAG lazer impulslarının 1-ci və 2-ci harmonikaları ilə həyəcanlandırılmasında meydana gələn fotoluminessensiyanın təcrübi öyrənilməsi xüsusi maraq doğurur. Fakt budur ki, Nd:YAG lazerinin 1-ci harmonikası ilə həyəcanlandığında lazer şüalanma enerjisi ($\hbar\omega = 1.17$ eV) GaSe nanohissəciklərinin qadağan olunmuş zolağının enindən ($E_g = 2.02$ eV) kiçik olur. Odur ki, p-GaSe/n-InSe sistemini GaSe tərəfdən $\hbar\omega < E_g$ enerjili kvantlarla həyəcanlandırdıqda ikifotonlu optik udulma prosesi baş verə bilər. Məlumdur ki, GaSe kristalların fundamental udma kənarında birfotonlu udma əmsalı $\sim 10^3$ sm⁻¹, ikifotonlu udulma üçün isə bu rəqəm $\sim 10^{-2}$ sm⁻¹ tərtibindədir. Buna görə də, ikifotonlu udma əmsalının kiçik olması səbəbindən tədqiq olunan maddənin böyük həcmində elektron-deşik cütlərinin əhəmiyyətli konsentrasiyasını yaratmaq mümkündür.

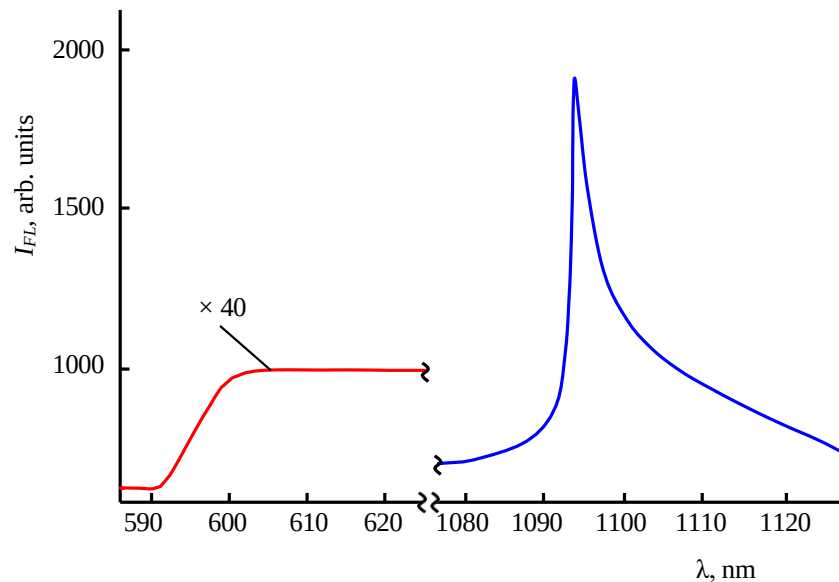


Şəkil 4.8.1. p-GaSe/n-InSe heteroqeydinin volt-ampere xarakteristikası.

Qeyri-tarazlıqlı yükdaşıyıcıların yaradılmasının bu üsulundan meydana gələn rekombinasiya radiasiyasının tədqiqi böyük maraq doğurur, çünki bu halda luminessensiya yarımkeçiricinin bütün həcmindən gəlir və səth hadisələri müşahidə olunan nümunələrə təsir etmir. Digər tərəfdən, bu həyəcanlandırma üsulu p-GaSe/n-

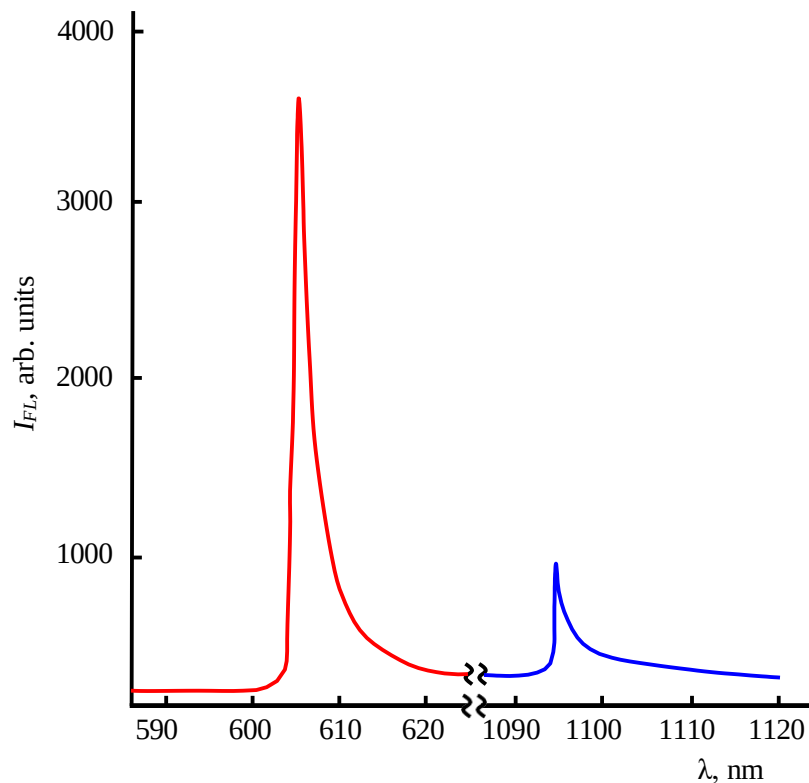
InSe heterokeçidin həcmində baş verən radiativ rekombinasiya proseslərini adekvat şəkildə əks etdirir. Şəkil 4.8.2-də Nd:YAG lazerinin 1-ci harmonikasası ilə həyəcanlanan ($\lambda = 1060$ nm) p-GaSe/n-InSe sisteminin fotolüminesans spektrini göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, emissiya spektri 590-1100 nm dalğa uzunluğunun kifayət qədər geniş diapazonunu əhatə edir. Fikrimizcə, $\lambda = 606$ nm dalğa uzunluğuna uyğun gələn maksimum şüalanma GaSe-də sərbəst eksitonların radiativ rekombinasiyası ilə əlaqədardır.

Bunu ensiz emissiya zolağının olması və bu emissiya xəttinin udma zolağının kənarından 0,02 eV-də aşağı enerjilərə doğru yerləşməsi sübut edir ki, bu da GaSe-də sərbəst eksitonların əlaqə enerjisinə uyğundur. Spektrin infraqırmızı bölgəsində maksimumu $\lambda = 1097$ nm olan intensiv şüalanmanın müşahidəsi, yəqin ki, InSe-də əlaqə enerjisi ~ 25 meV olan sərbəst eksitonların annigilyasiyası ilə əlaqədardır. GaSe ($\lambda = 606$ nm) və InSe ($\lambda = 1097$ nm) nanohissəcikləri ilə əlaqəli emissiya spektrlərinin müqayisəsi göstərir ki, GaSe-nin emissiya xəttinin intensivliyi InSe-nin emissiya intensivliyindən iki tərtib aşağıdır ki, bu da yüksək həyəcanlandırma səviyyələrində GaSe-də ikifotonlu udulma hadisəsinin mövcudluğuna birbaşa sübutudur.



Şəkil 4.8.2. Nd:YAG lazerinin 1-ci harmonikasası ilə həyəcanlanan ($\lambda = 1060$ nm) p-GaSe/n-InSe heterokeçidin lüminessensiya spektri.

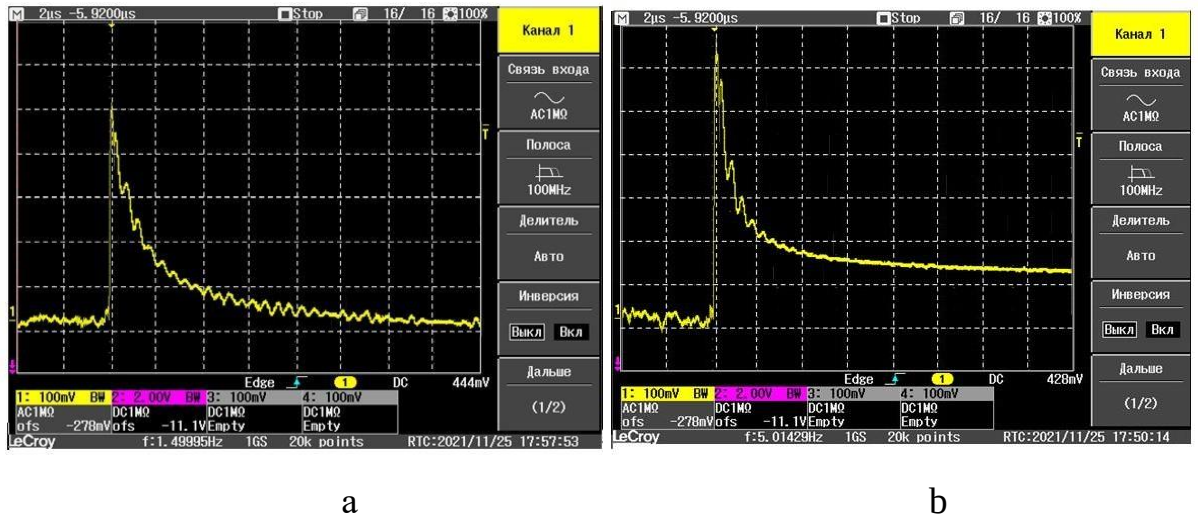
Şəkil 4.8.3-də Nd:YAG lazerinin 2-ci harmonikası ($\lambda = 535$ nm) ilə həyəcanlanan p-GaSe/n-InSe sisteminin fotoluminessensiya spektri göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, emissiya spektrində cüzi yerdəyişmə nəzərə alınmazsa, maksimumların mövqeyi Nd:YAG lazerinin 1-ci harmonikası ilə həyəcanlanma halında olduğu kimi qalır. Bununla belə, bu halda, GaSe bölgəsində güclü udma səbəbindən radiasiya intensivliyi InSe bölgəsindəki radiasiya ilə müqayisədə ~ 10 dəfə yüksək olur. Beləliklə, lazerin 1-ci və 2-ci harmonikləri ilə həyəcanlandırma üsullarından istifadə edərək, p-GaSe/n-InSe heteroqovuşmasının müxtəlif komponentlərinə aid olan şüalanmanın intensivliyini dəyişmək mümkündür. Aparılan təcrübələr göstərir ki, p-GaSe/n-InSe heteroqurulaşlarında, lazer şüalanmasının 1-ci harmonikası ilə həyəcanlandığında, eksiton emissiya şüalanmasından əlavə olaraq, geniş qadağan olunmuş zolağa malik yarımkeçiricilərdə adətən aşkar edilən defektlər, dislokasiyalar və ya digər qeyri-bircinsliliklə əlaqəli emissiyalar aşkar edilməmişdir.



Şəkil 4.8.3. Nd:YAG-lazerinin 2-ci harmonikası ilə həyəcanlanan p-GaSe/n-InSe heteroqurulaşında lüminessensiya spektri.

Lazerin 1-ci və 2-ci harmonikləri ilə həyəcanlandığında p-GaSe/n-InSe

sisteminin fotocərəyan relaksasiya ayriləri xarakterik xüsusiyyətlərə malikdir (şəkil 4.8.4). Lazer şüalanmasının ikinci harmonikası ilə həyəcanlandığında, relaksasiya müddəti 1,5 mks təşkil edir (şəkil 4.8.4,a). Fotocərəyanda belə sürətli azalma, görünür, GaSe-də sürətli rekombinasiya kanalının olması ilə əlaqədardır. Bununla belə, lazer şüalanmasının 1-ci harmonikası ilə həyəcanlandığında fotocərəyan relaksasiya ayriləri lazer şüalanmasının 2-ci harmonikası ilə həyəcanlandığında müşahidə edilən ayrılərdən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir (şək. 4.8.4,b). Bu halda, relaksasiya müddəti $\hbar x = 2.34$ eV enerjili birfotonlu şüalanması ilə həyəcanlandığında dəyərdən çox böyükdür.



Şəkil 4.8.4. Nd:YAG-lazerin 1-ci (a) və 2-ci harmonikaları ilə həyəcanlanmış p-GaSe/n-InSe heterokeçidinin relaksasiya ayriləri.

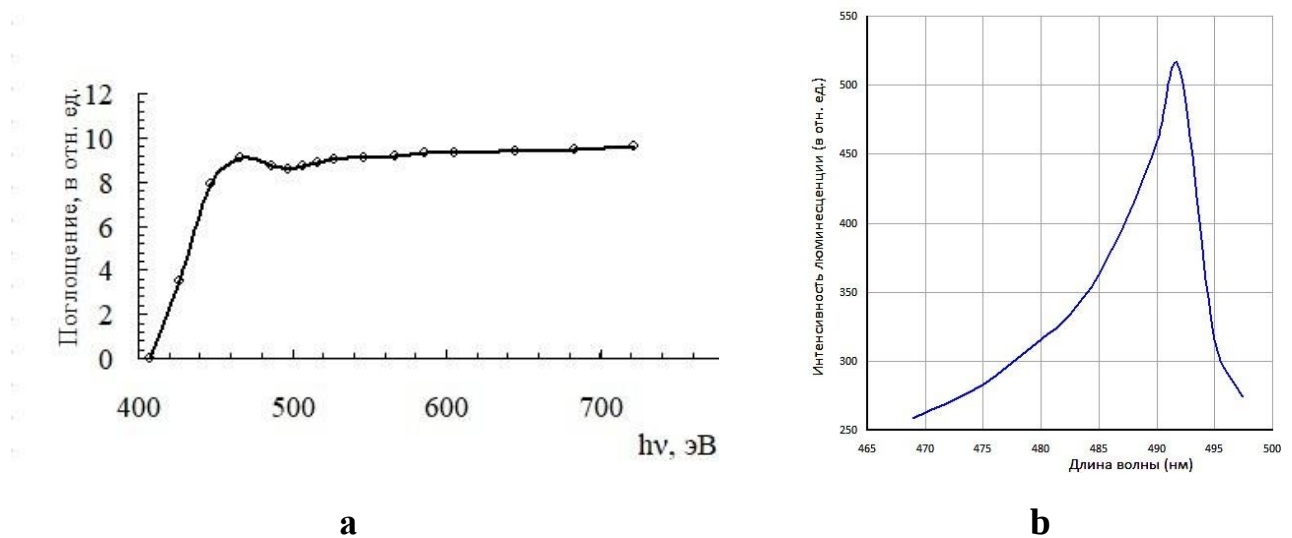
Fikrimizcə, bu davranış ilk növbədə tədqiq olunan sistemlərin həcmli həyəcanlanması ilə əlaqədardır. İkincisi, nəzərə almaq lazımdır ki, GaSe tipli kristallarda laylara perpendikulyar istiqamətdə lokalizə olunmuş çoxlu sayda Struktur defektləri vardır. Bu struktur defektlərin olması elektron dalğa funksiyalarının təbəqələrə perpendikulyar istiqamətdə lokallaşdırılmasına gətirib çıxarır. GaSe-də elektron dalğa funksiyalarının bu lokalizasiyası çox güman ki, valentl zolağının ən yüksək zirvəsində və keçirici zolağının ən aşağı hissəsində baş verir. Bu hal ona gətirib çıxarır ki, lazer şüalanması ilə yaranan yükdaşıyıcılar $\sim (50-100)$ meV hündürlüyündə olan potensial baryeri aşmalıdırlar.

4.9. $\text{CuInSe}_2/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ heteroqecidlərinin optik və fotoelektrik xüsusiyyətləri

Ucuz, sadə, sabit və yüksək səmərəli günəş çeviricilərinin axtarışı bir neçə yarımkeçirici nazik təbəqə sistemlərinin inkişafına gətirib çıxarır. $\text{CuInSe}_2/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ heterostrukturlarına əsaslanan günəş çeviriciləri bir sıra əlverişli xüsusiyyətlərə malik ən perspektivli sistemlərdən biri hesab olunur. Optik, fotoluminescent və fotohəssas xüsusiyyətlərinə görə, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlulları optoelektronik texnologiyada luminescent ekranlar, sintillyasiya sensorları, fotodetektorlar və lazer dizayn elementləri kimi geniş istifadə olunur. Bu düz keçidə malik yarımkeçiricilər, yüksək radiasiya səmərəliliyi ilə ultrabənövşəyidən infraqırmızıya qədər bütün spektral diapazonu əhatə edir. Bütün $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ birləşmələrindən kadmium sulfid (CdS) tətbiqi miqyasına görə seçilir. O, digər yarımkeçiricilərlə birlikdə müxtəlif heteroqecid cihazları, xüsusən kvant kaskad lazerləri, günəş elementləri və fotodetektorlar yaratmaq üçün geniş istifadə olunur. CdS monokristallarına əsaslanan qurğular elementar hissəcikləri və qamma radiasiyanı aşkar etmək üçün nəzərdə tutulmuşdur və nanoelektronikada geniş istifadə olunur. $\text{CuInSe}_2/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ heteroqecidlərin ikinci komponenti kimi tədqiq edilən CuInSe_2 monokristalları optik detektorlar, LED-lər və yüksək səmərəli enerji çeviriciləri yaratmaq üçün çox faydalı materialdır. CuInSe_2 düz qadağan olunmuş zolağa malik yarımkeçiricidir, günəş spektrinin maksimumu ilə üst-üstə düşən qadağan olunmuş zolağa ($E_g \sim 1,0$ eV), yüksək udma əmsalına malikdir ($h\nu > 1,0$ eV-də $\alpha = 10^5 \text{ sm}^{-1}$) və böyük sahəsi olan nazik təbəqə kimi əldə edilə bilər. Bu iş CdS , $\text{CuInSe}_2/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ heteroqecidlərin nazik təbəqələrinin alınmasına və onların optik və fotoelektrik xassələrinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir.

CdS -nin nazik təbəqələri və $\text{CuInSe}_2/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ bərk məhlulları kimyəvi çökmə üsulu ilə, sonra piroliz yolu ilə əldə edilmişdir. $\text{CuInSe}_2/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ heterostrukturları $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ nazik təbəqənin səthində polikristal CuInSe_2 tozunun vakuumda ($\sim 10^{-3}$ Pa) termal buxarlanması ilə əldə edilmişdir. $\text{CuInSe}_2/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ heterostrukturları 0 ilə 0,20 arasında dəyişən x kompozisiyaları üçün hazırlanmışdır. Şüalanma mənbəyi kimi dalğa uzunluğu 1064, 532 və 335 nm olan radiasiya yaratmaq üçün nəzərdə

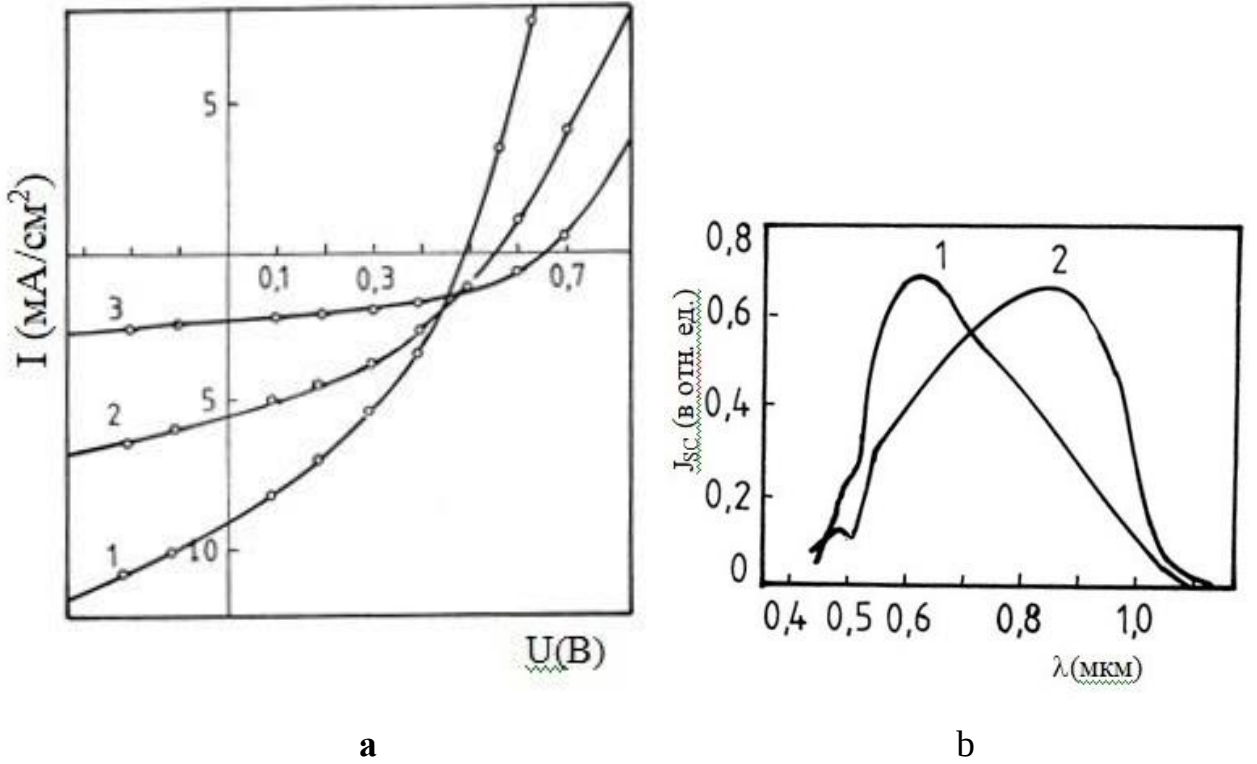
tutulmuş 2-ci və 3-cü harmoniklərin daxili generatorları olan impulsu Nd:YAG lazerindən istifadə edilmişdir. Lazer impulsunun müddəti ~ 12 MVt/sm² maksimum güclə 10 ns idi. Radiasiya intensivliyi kalibrlənmiş neytral işıq filtrlərindən istifadə etməklə dəyişdirildi. Nazik CdS plyonkalarının və CuInSe₂/Cd_{1-x}Zn_xS heteroqurşaqlarının udma və fotolüminessensiya spektrləri kompüter nəzarəti və 350-2000 nm dalğa uzunluğunda şüalanmanı qeydə alan fotodetektor ilə avtomatlaşdırılmış ikili dispersiyalı M833 monoxromatorundan istifadə etməklə tədqiq edilmişdir. Şəkil 4.9.1,a nazik CdS filmlərinin udma spektrini göstərir.



Şəkil 4.9.1. CdS nazik təbəqələrinin optik udma (a) və lüminessensiya (b) spektrləri.

Şəkildən göründüyü kimi, maksimum udma 490 nm (2,53 eV) dalğa uzunluğuna uyğundur. Fikrimizcə, bu qiymət fundamental udma zolağının kənarında olan eksiton keçidinə uyğun gəlir [49]. Bunu Nd:YAG lazerinin ikinci harmonikası ($h\nu = 2,34$ eV) ilə həyəcanlandırdığımız müşahidə etdiyimiz lüminessensiya spektri də sübut edir. Nazik CdS filmlərinin fotolüminessensiya maksimumu 492 nm dalğa uzunluğuna uyğundur (şəkil 4.9.1,b). Lüminessensiya spektrinin onun udma spektri ilə müqayisəsi göstərir ki, lazer həyəcanlanması zamanı müşahidə olunan lüminessensiya spektrləri sərbəst eksitonların radiativ rekombinasiyası nəticəsində yaranır. Şəkil 4.9.2,a-da CuInSe₂/Cd_{1-x}Zn_xS -in $x=0,10, 0,15$ və $0,20$ kompozisiyalar üçün $W=100$ mVt/sm² gücündə mənbə ilə işıqlandırıldıqda işıq cərəyanı-gərginlik

xüsusiyyətləri göstərilir. Şəkildən görüldüyü kimi, Zn konsentrasiyasının 10-dan 20%-ə qədər artması ilə cərəyan sıxlığı 8-dən 2,3 mA/sm²-ə qədər azalır və açıq dövrə gərginliyi U_{bq} 0,5-dən 0,65 V-ə qədər artır, lakin iş dövrü nisbətən dəyişməz qalır ($ff=0,4$).



Şəkil 4.9.2. a- CuInSe₂/Cd_{1-x}Zn_xS heterostrukturlarının volt-ampere xarakteristikaları: $x=0.10$ (1), 0.15 (2) və 0.3 (3); **b-** CuInSe₂/Cd_{1-x}Zn_xS heterostrukturlarının tablamadan əvvəl (əyri 1) və sonra (əyri 2) fotohəssaslıq spektrləri.

X-in 0-dan 0.20-ə qədər artması cərəyan sıxlığının artmasına gətirib çıxarır, heterostrukturların səmərəliliyinin 4-dən 0.6% -ə qədər azalmasına səbəb olur. X dəyərinin artması ilə nazik Cd_{1-x}Zn_xS filmlərində qadağan olunmuş zolağının artması CuInSe₂/Cd_{1-x}Zn_xS heterostrukturlarının enerji baryerinin artmasına gətirib çıxarır və nəticədə $x=0,2$ -də açıq dövrə gərginliyinin 0,65 V-ə qədər artmasına səbəb olur.

Digər tərəfdən, x-in artması ilə Cd_{1-x}Zn_xS müqavimətinin artması qısaqapanma cərəyanının (I_{qq}) azalmasına səbəb olur. I_{qq} dəyərlərini və səmərəliliyi artırmaq üçün biz aşağı müqavimətli Cd_{1-x}Zn_xS substratlarda CuInSe₂/Cd_{1-x}Zn_xS heterostrukturlarını

hazırladıq. Eyni zamanda, $W=100 \text{ mW/sm}^2$ güc mənbəyi ilə işıqlandırılmış nümunələrin səmərəliliyi təxminən 7,8 % dəyəərə çatdıra bildik.

Şəkil 4.9.2,b-də $\text{CuInSe}_2/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ heterostrukturlarının 10 dəqiqə ərzində 300°C -də vakuumda tablamadan əvvəl (əyri 1) və sonra (əyri 2) fotohəssaslıq spektrləri göstərilir. Şəkildən göründüyü kimi, tablamadan sonra fotohəssaslıq spektrinin maksimumu daha uzun dalğalara doğru dəyişir. Əgər tablama prosesinin p- CuInSe_2 -də akseptor konsentrasiyasının azalmasına gətirib çıxardığını və nəticədə həcmi yüklər oblastının eninin artırdığını fərz etsək, bunu izah etmək olar. Buna görə də CuInSe_2 -də yaranan fotodaşıyıcıların ayrılması tez baş verir ki, bu da spektrin uzun dalğalı bölgəsində heterostrukturun fotokeçiriciliyinin artmasına səbəb olur.

4.10. Lazer radiasiyasının təsiri altında GaSe nazik təbəqələrinin və nanostrukturlarının buraxma spektrlərinin xüsusiyyətləri

Giriş

GaSe yarımkeçirici kristalları laylı quruluşu, yüksək qeyri-xətti polyarlaşma qabiliyyətinə, optik bircinsliyə, eksitonların böyük əlaqə enerjisində ($\sim 20 \text{ meV}$) və təbii güzgü səthinin mövcudluğuna görə optoelektronikanın əsas elementlərindən birinə çevrilmişdir [59, 106, 125, 126]. Digər tərəfdən, məlumdur ki, laylardakı atomlar arasındakı ion-kovalent əlaqə və təbəqələr arasında zəif van der Waals qarşılıqlı təsiri təbəqələrə perpendikulyar istiqamətdə enerji baryerinin olmasını müəyyən edir. Mülahizə olunur ki, GaSe laylı birləşmələrində enerji baryerləri kristall strukturun pozulması nəticəsində yaranı bilər [102]. Fikrimizcə, struktur pozğunluğu nəticəsində yaranan qrup defektləri GaSe nanohissəciklərində olmamalıdır, çünki bu zaman işığın udulması kristalın böyük hissəsində deyil, qalınlığı bir qrup təbəqənin qalınlığına uyğun olan nanohissəciklərdə baş verir, $\sim 2\text{-}20 \text{ nm}$. Bu problemi araşdırmaq məqsədilə lazer ablasiyası üsulu ilə sintez edilmiş GaSe nazik təbəqələrin və nanohissəciklərinin buraxma spektrlərinin xüsusiyyətləri eksperimental olaraq tədqiq edilmişdir. Bu problemi araşdırmaq məqsədilə GaSe nazik təbəqələrinin və nanostrukturlarının buraxma spektrlərinin xüsusiyyətləri

təcrübi olaraq tədqiq edilmişdir.

Təcrübənin metodikası

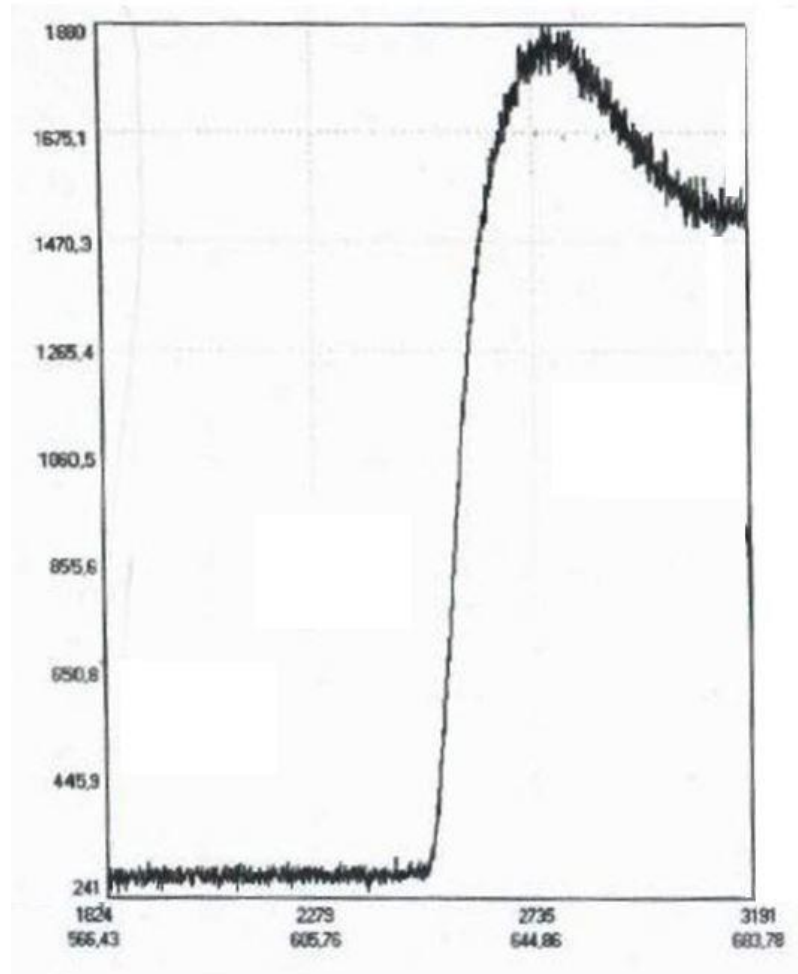
Tədqiqatlar Bridgman üsulu ilə yetişdirilmiş xüsusi aşqarlanmamış p-GaSe kristalları üzərində aparılmışdır. Qalınlığı $100 \div 300$ mkm və sahəsi ~ 1 sm² olan nümunələr “c” oxuna paralel istiqamətdə iri külçələrdən doğranaraq hazırlanmışdır. In elementindən hazırlanmış omik kontaktlar vakuumda termal buxarlanmadan istifadə edərək nümunənin təzəcə ayrılmış səthinə çökdürülmüşdür. Bu halda, kontaktlar iki konfigurasiyada, təbəqələr boyunca ($E \parallel c$) və təbəqələrə perpendikulyar ($E \perp c$), yəni “c” oxuna paralel olaraq tətbiq edilmişdir. Nümunələrə $1 \div 10^1 \div 3 \div 10^3$ V·sm⁻¹ intervalında sabit xarici sahə tətbiq edilmişdir. Bu gərginlik diapazonunda fotocərəyan xarici sahə ilə demək olar ki, xətti dəyişdi. Nümunələrin xüsusi müqaviməti $10^3 \div 10^5$ Om·sm diapazonunda dəyişirdi. Otaq temperaturunda ənənəvi üsullarla müəyyən edilən yükdaşıyıcıların yürüklüyü və konsentrasiyası müvafiq olaraq 20 sm²/V·s və $1 \div 10^{13} \div 4 \div 10^{14}$ sm⁻³ olmuşdur. Şüalanma mənbəyi kimi dalğa uzunluğu $\lambda = 1,06$ mkm olan impulsu Nd:YAG lazerindən istifadə edilmişdir. Lazer impulsunun müddəti 10 ns, gücü isə ~ 12 MVt/sm² olmuşdur. Radiasiya intensivliyi kalibrlənmiş neytral işıq filtrlərindən istifadə etməklə dəyişdirildi.

GaSe nazik təbəqələri mayedən lazer ablasiya üsulu ilə alınmışdır. X-şüalarının difraksiya nümunələri göstərir ki, sintez edilmiş nanohissəciklər massiv GaSe kristalları kimi heksaqonal quruluşa malikdir. Debay-Şerer düsturundan istifadə etməklə nanozərrəciklərin ölçülərinin 2-25 nm intervalında olduğu müəyyən edilmişdir.

Təcrübi nəticələr və onların izahı

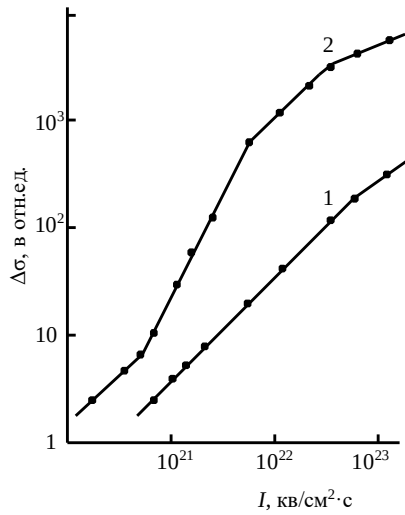
Şəkil 4.10.1-də tədqiq edilmiş nazik GaSe təbəqələrindən birinin buraxma spektri göstərilir. Şəkildən göründüyü kimi, optik udulmanın əsas kənarı $\sim 2,02$ eV-a bərabər enerjiyə uyğundur. Lazer radiasiyası ilə şüalanmadan sonra, intensivliyin ~ 5 dəfə dəyişməsi ilə nümunələrin buraxma spektrində ~ 35 % azalma müşahidə olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, buraxma spektrindəki xəttlərin vəziyyəti və eni demək olar

ki, dəyişməz olaraq qalır.



Şəkil 4.10.1. Nazik GaSe təbəqəsinin lazer şüalanmasından əvvəlki buraxma spektri .

Şəkil 4.10.2,a-da eyni nümunə üçün eninə (1) və uzununa (2) istiqamətlərdə fotokeçiriciliyin ($\square\sigma$) lazer şüalanma intensivliyindən (I) asılılığını göstərir. Şəkildən görüldüyü kimi, $E\square c$ (1) vəziyyətində geniş intensivlik diapazonunda $\square\sigma$ fotokeçiriciliyi lazer şüalarının I intensivliyindən xətti asılıdır, $E//c$ (2) vəziyyətində isə müəyyən intensivlik diapazonu $I_1 \square I \square I_2$ ($I_1 = 6.5 \square 10^{22}, I_2 = 6.5 \square 10^{23}$ kv/sm²·san), daha güclü asılılıq müşahidə olunur, $\square\sigma \sim I^2$. Şəkil 4.33,b-də $E//c$ istiqamətində tədqiq edilmiş GaSe nümunələrindən birinin fotocərəyanının tipik ossilloqramması göstərilir. Şəkildən görüldüyü kimi, ossilloqramma iki komponentdən ibarətdir: sürətli $\sim 10^{-6}$ s və yavaş $\sim 10^{-5}$ s.



a



b

Şəkil 4.10.2. a- GaSe kristallarının fotokeçiriciliyinin ($\Delta\sigma$) laer şüalarının I intensivliyindən asılılığı, **b-** Nd:YAG –lazerinin 2-ci harmonikası ($\hbar\omega = 2.34$ eV) ilə həyəcanlaşan GaSe kristallarının fotokeçiriciliyinin ossilloqramması.

Bizim fikrimizcə, udulma və fotokeçiricilik spektrlərində müşahidə olunan xüsusiyyətlər “c” optik oxa paralel istiqamətdə kristall strukturun pozulması ilə bağlıdır. Həqiqətən də, nazik GaSe filmləri qadağan olunmuş zolağın enindən kiçik kvantlarla həyəcanlandırdıqda ($\hbar\omega < E_g$) işığın udulmasının ən çox ehtimal olunan prosesləri aşqar udulma, ikifotonlu udulma və struktur defektlərində udulma mexanizmləridir. Aparılan tədqiqatlar göstərdi ki, GaSe nazik təbəqələrində udma spektrin uzundalğalı oblastında aşqar udulma ilə bağlı heç bir udma zolağı müşahidə olunmur. Kiçik udma əmsalına ($\alpha \sim 10^{-2} \text{ sm}^{-1}$) malik olan ikifotonlu udma hadisəsinin da ehtimalı olduqca azdır. Struktur defektləri olan laylı GaSe nazik təbəqələrində lazer şüalarının udulmasının ən çox ehtimal olunan mexanizmi struktur qüsurlarında udulma hesab edilə bilər.

Məlumdur ki, laylı kristallarda mövcud olan struktur defektləri onların fiziki xassələrinə güclü təsir göstərir və elektron dalğa funksiyalarının təbəqələrə perpendikulyar istiqamətdə lokallaşdırılmasına səbəb olur. Müəyyən edilmişdir ki, GaSe-də laylar arasındakı məsafə $\sim (3-4) A^0$ təşkil edir və struktur pozuntusu nəticəsində yaranan qrup qüsurları təxminən hər 16 təbəqədən bir baş verir. Fikrimizcə, yüksək güclü lazer şüalanması birbaşa struktur defektləri tərəfindən udulur və nəticədə

nümunələrin buraxma qabiliyyəti azalır. Məlumdur ki, GaSe kristallarında təbəqələrarası kimyəvi rabitənin zəifliyi səbəbindən yükdaşıyıcıların yürüklüyünün güclü anizotropluğu mövcuddur [90]:

$$\frac{\mu_{\parallel}}{\mu_{\perp}} = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (4.10.1)$$

burada $\mu_{\parallel}$ və $\mu_{\perp}$ - yükdaşıyıcıların “c)” oxuna paralel və perpendikulyar istiqamətlərdə yürüklükləri, A- $m_{\parallel}/m_{\perp}=4$ effektiv kütlələrinin nisbətidir.

Beləliklə, fotokeçiriciliyin lüks-ampere xarakteristikalarının müşahidə olunan xüsusiyyəti enerji baryerinin qeyri-tarazlıq cərəyan yükdaşıyıcılarının hərəkətliliyinə təsiri ilə dəqiq bağlıdır. Bu fərziyyə fotokeçiriciliyin relaksasiya əyrisində yavaş komponentin olması ilə də təsdiqlənir (bax. Şəkil 4.10.2,b).

Aparılan təcrübi tədqiqatlar göstərdi ki, GaSe nazik təbəqələrində struktur defektləri ilə bağlı olan optik udulma GaSe nanozərrəciklərində müşahidə olunmur. Möəyyən edilmişdir ki, GaSe nazik təbəqələrində laylar arasında məsafə $\sim (3-4) A^0$, struktur defektləri isə hər 15 laydan bir mövcud olur. GaSe nanozərrəciklərində struktur defektləri ilə bağlı optik udma prosesinin aşkar edilməməsinin əsas səbəbi kimi nanozərrəciklərdə udma prosesinin nazik təbəqələrdə olduğu kimi maddənin bütün həcmində deyil, ölçüləri 2 – 20 nm intervalında dəyişən nazik təbəqələrində udulması ilə izah oluna bilər.

Sonda qeyd etmək istərdik ki, bu işdə yüksək optik həyəcanlanma intensivliyində GaSe kristallarında optik udma və fotokeçiriciliyi öyrənmək üçün istifadə olunan üsullardan təkcə laylı kristalların elektrikkeçiriciliyinin anizotropiyasını müəyyən etmək üçün deyil, həm də lazer şüalarının kristalın struktur defektlərinə təsirini müəyyən etmək üçün istifadə etmək olar.

DISSERTASIYADA İŞİNDƏ ƏLDƏ EDİLƏN NƏTİCƏLƏR

1. Nd:YAG nanosaniyəli impuls lazeri vasitəsilə $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe, GaS) və $A^{II}B^{VI}$ (CdS, CdTe) yarımkeçirici birləşmələrin lazer ablasıya üsulu ilə nanozərrəcikləri sintez edilmişdir. Ənənəvi nanozərrəciklərin bir başa tədqiq olunan kristallardan ablasıya üsulu ilə sintez olunması ilə yanaşı, ilk dəfə olaraq InSe, GaSe və CdS nanohissəcikləri onların tərkib atomları olan, yüksək təmizliyə malik (99%) In, Ga və Cd istifadə edilməsi ilə alınmışdır.
2. $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe və GaS) və $A^{II}B^{VI}$ (CdTe və CdS) nanohissəciklərinin səth morfologiyası və strukturu müasir tədqiqat üsulları olan rentgen difraksiya analizi (XRD), skanedic electron mikroskop (SEM), atom qüvvəsi mikroskopu (AFM) və enerji dispersive roentgen spektroskopiyası (EDAX) vasitəsilə öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, alınan nanozərrəciklər istifadə olunan yarımkeçirici kristalların strukturunu və stoxiometriyasını tamamilə əks etdirir.
3. Lazer ablasıyası prosesində tədqiq olunan yarımkeçiricilərdə lazer işığının udulma mexanizmi və plazma temperaturu müəyyən edilmişdir. Güclü lazer şüalarının təsiri ilə yarımkeçirici kristallarda yaranan elektron-deşik cütlərinin qeyri-radiativ rekombinasiyası nəticəsində kristal qəfəsin $\sim 10^5$ K temperaturuna qədər qızması baş verir.
4. InSe, GaSe, GaS, CdS və CdTe nanohissəciklərinin optik və lüminessensiya parametrlərinin (udma əmsalı, qadağan olunmuş zolağın eni, eksitonun əlaqə enerjisi) təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, nanozərrəciklərin qadağan olunmuş zolağının eni tədqiq olunan yarımkeçiricilərin qadağan olunmuş zolağının enində 0.5-1.0 qədər böyükdür. Geniş qadağan olunmuş zolağa malik GaS kristalın ($E_g=2.52$ eV) nanozərrəciklərində qadağan olunmuş zolağın eni 4 eV-a bərabər olur.
5. Nd:YAG lazerinin ikinci harmonikası ($h\nu = 2,34$ eV) ilə həyəcanlanan InSe nanohissəciklərinin lüminessensiya spektrində maksimumu $\lambda = 592$ nm olan

fotoluminensensiya xətti aşkar edilmişdir. Yüksək optik həyəcanlanmada ($I_0=1,5 \times 10^{25}$ foton/sm²·san) fotoluminensensiya xəttinin yarım eninin bir neçə anqstrom tərtibində olması, luminensensiyanın intensivliyinin lazerin gücündən kvadratik asılılığı, lazer şüalarının yaratdığı elektron-deşik cütünün böyük konsentrasiyası ($n=4,5 \times 10^{19}$ cm⁻³) InSe nanozərrəciklərində məcburi şüalanma effektinin yarandığını göstərir.

6. Yüksək lazer şüalanma intensivliyində InSe nanohissəciklərində qeyri-xətti optik udma prosesinin aşkar edilmişdir. Lazer şüalarının həyəcanlanma intensivliyinin ~ 10 MVt/sm² gücündə InSe nanohissəciklərinin sındırma əmsalının dəyişməsi $\Delta n(\omega) \approx 0,24$ müşahidə olunmuşdur. Yüksək optik həyəcanlanmada eksiton-eksiton qarşılıqlı təsiri nəticəsində eksitonların annigilyasiyası baş verir və bu da eksitonoblastında optik udmanın azalaraq aradan getməsinə səbəb olur.
7. Çoxqatlı yarımkeçirici strukturun lazer şüaları ilə ikifotonlu həyəcanlandırma üsulu ilə əsas parametrləri olan qadağan olunmuş zolağının eni, layların qalınlığı, aşqarların konsentrasiyası, rekombinasiya proseslərinin mexanizmi müəyyən edilmişdir.
8. $A^{III}B^{VI}$ (InSe, GaSe, GaS və $GaSe_{1-x}S_x$) və $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdS və $Cd_{1-x}Zn_xS$) yarımkeçirici birləşmələrin nanohissəciklərinin lazer ablasiya üsulu ilə alınması, kompleks tədqiqat üsulları ilə struktur analizinin aparılması, optik, luminensensiya və qeyri-xətti optik hadisələrin aşkar edilməsi və öyrənilməsi, çoxfotonlu udma hadisəsilə çoxqatlı yarımkeçirici strukturların parametrlərinin müəyyən edilməsində əldə olunan nəticələr bu nanozərrəciklərin optoelektronikada geniş tətbiq olunması üçün geniş imkanlar açacağına şübhə doğurmur.

ƏDƏBIYYAT SIYAHISI

1. Əliyev, M.İ. GaSe nanozərrəciklərinin optik və lüminessensiya xassələri / M.İ.Əliyev, A.M. Əliyeva, H.B.İbrahimov [və baş.] // Physics, Fizika, – 2013. XIX, – p. 30-32.
2. Абдуллаев, Г.Б. GaSe – новой эффективной материал для нелинейной оптики / Г.Б.Абдуллаев, Л.А.Кулевский, А.Г. Прохоров [и др.] // Письма в ЖЭТФ, – 1972. 16(3), – с. 130-133.
3. Абдуллаев, Г.Б. Параметрическое преобразование ИК-излучения в кристаллах GaSe / Г.Б.Абдуллаев, К.Р.Аллахвердиев, Л.А.Кулевский [и др.] // Квантовая электроника, – 1975. 2, – с. 1228 -1235.
4. Агасиев, А.А. Край оптического поглощения монокристаллических пленок сульфида сурьмы / А.А.Агасиев, А.М.Зейналов, А.А.Мамедов [и др.] // ФТП, – 1975. 9, – с. 1170-1173.
5. Боброва, Е.А. Измерение двухфотонного поглощения в GaS_xSe_{1-x} / Е.А.Боброва, В.С.Вавилов, Г.Н. Галкин [и др.] // ФТП, – 1975. 11(1), – с. 132-134.
6. Васильев, Р.Б., Дирин Д.Н., Гасков А.М. Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы с пространственным разделением носителей заряда: рост и оптические свойства / Р.Б.Васильев, Д.Н.Дирин, А.М.Гасков // Успехи химии. – 2011. 80(12), – с. 1190-1207.
7. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И.Гусев, – М.: Физматлит, – 2007, – 414 с.
8. Гусейнов, А.Г. Оптические и фотоэлектрические свойства тонких пленок GaS и гетероструктуры GaS/InSe / А.Г.Гусейнов, В.М.Салманов, Р.М.Мамедов [и др.] // Оптика и спектроскопия, – 2019. 126(5), – p.538-543.
9. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В.Елецкий // УФН, – 2002. (172), – с. 401-438.

10. Киселюк, М.П. Оптические свойства тонких пленок GaSe/n-Si (111) / М.П.Киселюк, А.И.Власенко, П.А.Генцарь [и др.] // ФТП, – 2010. 44(8), – с. 1046-1049.
11. Ковалюк, З.Д. Моноселенид индия – революция в наноэлектронике / З.Д.Ковалюк // [www. 2 geek.ru/news/336](http://www.2geek.ru/news/336).
12. Кязым-заде, А.Г. Инверсия типа проводимости тонких пленок n-InSe под действием лазерного излучения / А.Г.Кязым-заде, В.М.Салманов, А.Г. Гусейнов [и др.] // ЖТФ, – 2019. 89(4), – с. 599-602.
13. Кязым-заде, А.Г. Структура, оптические и люминесцентные свойства наночастиц GaSe / А.Г.Кязым-заде, М.А.Джафаров, Р.М.Мамедов [и др.] // Российские нанотехнологии, – 2015. № 3, – с. 92-97.
14. Кязым-заде, А.Г. Электрические и оптические свойства наночастиц InSe / А.Г.Кязым-заде, М.Карабулур, А.Х.Динчер [и др.] // АМЕА Хəbərləri, Fizika- texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, – 2015. XXXV(5), – с. 100-108.
15. Кязым-заде, А.Г. Электронно-дырочное рассеяния в кремнии при лазерном возбуждении / А.Г.Кязым-заде, А.М.Алиева, В.М.Салманов [и др.] // АМЕА Хəbərlər, Fizika-Riyaziyyat və Texnika elmləri seriyası, – 2011. 5, – с. 53-58.
16. Макаров, Г.Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии / Г.Н.Макаров // УФН, – 2013. 183(7), – с. 673-718.
17. Макухин, В.Н., Лазерные методы получения и обработки тонких пленок / В.Н.Макухин, В.А.Савельев // Зарубежная радиоэлектроника, – 1977. 1, – с. 30-51.
18. Панков, Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Ж.Панков. – Москва: «Мир», – 1973. – 458 с.
19. Салманов, В.М. Влияние лазерного излучения на тонкие пленки InSe и GaSe, полученные методом лазерной абляции и химического осаждения / В.М.Салманов, А.Г.Гусейнов, Р.М.Мамедов [и др.] // Журнал физической химии, – 2018. (10), – с. 150-158.

20. Салманов, В.М. Нелинейное оптическое поглощение в GaSe при лазерном возбуждении / В.М.Салманов, А.Г.Гусейнов, Р.М.Мамедов [и др.] // Оптика и спектроскопия, – 2020. 128(4), – с. 513-516.
21. Салманов, В.М. Нелинейное поглощение в сульфиде галлия при лазерном возбуждении / А.Г.Гусейнов, Р.М.Мамедов [и др.] // АМЕА Хəбərлəri, – 2022, – № 5, – с. 74-78.
22. Салманов, В.М. Структура, оптические люминесцентные свойства наночастиц GaSe / В.М.Салманов, А.Г.Кязым-заде, М.А.Джафаров [и др.] // Журнал «Российские нанотехнологии», – 2015. 10(9-10), – с.794-801.
23. Салманов, В.М. Фотолюминесценция гетероструктур GaS-GaSe при двух- и трехфотонном возбуждении лазерным излучением / В.М.Салманов, А.Г.Гусейнов, Р.М.Мамедов [и др.] // Известия ВУЗ-ов, Физика, Томск, – 2022. 65(9), – с. 54-59.
24. Шик, А.Я. Физика низкоразмерных систем / А.Я.Шик, Л.Г.Бакуева, С.Ф.Мусихин [и др.]. – Санкт-Петербург: Изд. Наука, – 2001. – 154 с.
25. Abasova, A.Z. Luminescence and photoconductivity in GaSe/InSe heterostructures with laser excitation / A.Z.Abasova, L.G.Gasanova, A.G. Kyzym-zade [et al.] // BSU, – 2001. 4, – p. 18-22.
26. Abd, A.N. Characterization of CdS nanoparticles prepared by laser ablation in methanol / A.N.Abd, R.A.Ismail, N.F.Habubi // J. Mater. Sci.: Mater. Electron., – 2015. 26, – p. 9853-9858. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3660-5>.
27. Abd, A.N. Preparation of colloidal cadmium selenide nanoparticles by pulsed laser ablation in methanol and toluene / A.N.Abd, N.F.Habubi, R.A.Ismail // J. Mater.Sci.: Mater. Electron., – 2014. 25, – p. 3190-3194.
28. Abd, A.H., Ismail, R.A., Habubi, N.F. Emission spectrum of GaSe under strong optical excitation // Springer Science Business Media. New York : – 2015, – p. 1-7.
29. Abdinov, A.Sh. $Zn_{1-x}Cd_xS$ Nanoparticles Obtained by Laser Ablation / A.Sh.Abdinov, M.A.Jafarov, E.F.Nasirov [et al.] // Nanotechnol. Russia, –

2019. 14, – p. 185–189.
30. Abdullayev, Q.B. Fine structure of the luminescence line associated with the ground state $n = 0$ of excitons in GaSe / Q.B.Abdullayev, V.M.Salmanov, A.A.Agayeva [et al.] // FTP, – 1973. 7, – p. 1143-1147.
 31. Afanasiev, Y.V. Investigation of the Heating and Ejection Dynamics of a Plasma Produced by Focused High-Intensity Laser Irradiation of a Substance / Y.V.Afanasiev, O.N.Krokhin, G.V.Sklizkov // IEEE J. Quantum Electron., – 1966. 483, – p.157–215.
 32. Afanasyev, Y.V. Evaporation and heating of a substance due to laser radiation / Y.V.Afanasyev, O.N.Krokhin, G.V.Sklizkov // IEEE J. Quantum Electron, – 1966. 129(2), – p. 483-486.
 33. Ahamad, T. Green Synthesis and Characterization of Gallium (III) Sulphide (α -Ga₂S₃) Nanoparticles at Room Temperature / T.Ahamad, S.M.Alshehri // Nano Hybrids – 2014. 6, – p.37-46.
 34. Akash, R. Anisotropic thermal conductivity of layered indium selenide / R.Akash, K.Vinod, J.Sangwan [et al.] // Appl. Phys. Lett., – 2021. 118, – p. 073101.
 35. Albert, A.R. Generation of CdSe and CdTe nanoparticles by laser ablation in liquids / A.R.Albert, A.Y.John // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects . – 2006. 279(1-3), – p. 121-127.
 36. Al-Douri, Y. Analytical investigations of CdS nanostructures for optoelectronic applications / Y.Al-Douri, A.H.Reshak // Optik., – 2015. 126, – p. 5109–5114.
 37. Al-Mamoori, M.H.K., Mahdi D.K., Alshrefi S.M. Synthesis and spectroscopic study of CdS nanoparticles using hydrothermal method // AIP Conf. Proc., – 2018, – p. 030011(1-8).
 38. Anikeeva, P.O. Electroluminescence from a Mixed Red–Green–Blue Colloidal Quantum Dot Monolayer / P.O.Anikeeva, J.E.Halpert, M.G.Bawendi [et al.] // Nano Lett., – 2007. 7(8), – p. 2196-2200.
 39. Anikin, K. Formation of ZnSe and CdS quantum dots via laser ablation in liquids / K.Anikin, N.Melnik, A.Simakin [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2002.

- 366, – p. 357-360.
40. Anisimov, S.I. Selected problems of the theory of laser ablation / S.I.Anisimov, B.S.Lukyanchuk // *Advances in the physical sciences*, – 2002. 172, – p. 301-333.
 41. Ashfold, M.N.R. Pulser Laser Ablation and Deposition of Thin Films / M.N.R.Ashfold, F.Claeysens, G.M.Fuge [et al.] // *J. Chem. Soc. Rev.*, – 2004. 33(1), – p. 23-31.
 42. Ashkinadze, B.M., Bobrysheva, A.I., Moscowenko, S.A., Pyshkin, S.L., Radautsan, S.I. Some of them nonlinear optical effects in gallium phosphide // *Tr. XX Inter. Conf. On Semiconductor Physics*, – Moscow: – 1968, – c. 17-19.
 43. Aulich, E. Indirect Energy Gap in GaSe and GaS / E.Aulich, J.L.Brebner, E.Mooser// *Phys. Status Solidi B*, – 1969. 31, – p. 129– 131.
 44. Bakhtinov, A.P. Formation of nanostructure on the surface of layered InSe semiconductor caused by oxidation under heating / A.P.Bakhtinov, Z.D.Kovalyuk, O.N.Sidor [et al.] // *Phys. Solid State*, – 2007. 49, – p.1572-1572.
 45. Bakumenko, V.L. Compact infrared laser source based on a fieldemission electron tube / V.L.Bakumenko, V.F.Chishko // *FTP*, – 1977. 11(10), – p. 2000-2002.
 46. Bakumenko, V.L. Optical Properties of InSe Single Crystals in the Region of the Fundamental Absorption Edge / V.L.Bakumenko, Z.D.Kovalyuk, L.N.Kurbatov [et al.] // *FTP*, – 1976. 10(6), – p. 1045-1051.
 47. Balakrishnan, N. Engineering p-n junctions and bandgap tuning of InSe nanolayers by controlled oxidation / N.Balakrishnan, E.F.Smith, M.W.Fay [et al.] // *2D Materials*, – 2017. 4(2), – p. 025043- 0250047.
 48. Bandurin, D.A. High electron mobility, quantum Hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe / D.A.Bandurin, S.V.Morozov, A.V.Tyurnina [et al.] // *Nature Nanotechnology*, – 2016. 3, – p. 223-227.
 49. Banerjee, R. Effect of the size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles / R.Banerjee, R.Jayakrishnan, P.Ayyub. // *J.Phys.*

- Condens. Matter. – 2000. 12, – p. 328-332.
50. Barchikowski, S. Impact and structure of literature on nanoparticle generation by laser ablation in liquids / S.Barchikowski, F.Devesa, K.Moldenhauer // J. Nanopart. Res. – 2009. 11, – p.1883–1893.
 51. Barman, J. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles by chemical growth technique / J.Barman, J.P.Borah, K.C.Sarma // Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun., – 2008. 2, – p. 770.
 52. Batyrev, A.S. The influence of laser irradiation on photoconductivity spectra of CdS crystals / A.S.Batyrev, R.A.Bisengaliev, N.K.Shividov // Vestnik Kalmytskogo universiteta, – 2013. 4 (20), – p. 30-34.
 53. Berthe, L. The generation of laser shock waves in a water-confinement regime with 50 ns and 150 ns XeCl excimer laser pulses / L.Berthe, A.Sollier, P.Peyre [et al.] // J. Phys. D Appl. Phys., – 2000. 33, – p. 2142.
 54. Bonse, J. Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses / J.Bonse, M.Munz, H.J.Sturm // Appl. Phys., – 2005. 97, – p. 013538(1-9).
 55. Bulgakov, A.V. Pulsed laser ablation of binary semiconductors: mechanisms of vaporisation and cluster formation / A.V.Bulgakov, A.B.Evtushenko, Y.G.Shukhov [et al.] // Quantum Electron., – 2010. 40, – p.1021-1033.
 56. Bulgakov, A.V. Silicon clusters produced by femtosecond laser ablation: non-thermal emission and gas-phase condensation / A.V.Bulgakov, I.Ozerov, W.Marine // Appl. Phys. A, – 2004. 79, – p. 1591-1594.
 57. Bushunov, A.A. Effect of antireflection microstructures on the optical properties of GaSe / A.A.Bushunov, A.A.Teslenko, M.K.Tarabrin [et al.] // Optics Letters, – 2020. 45(21), – p. 5994-5997.
 58. Cai, M.H. Synthesis and emerging properties of 2D layered III–VI metal chalcogenides / M.H. Cai, Y. Gu, Y.C. Lin [et al.] // Appl. Phys. Rev., – 2019. 6, – p. 041312.
 59. Chikan, V. Synthesis of highly luminescent GaSe nanoparticle / V.Chikan, D.F.Kelley // Nano Letters. – 2002. 2, – p.141-153.

60. Costi, R. Visible Light-Induced Charge Retention and Photocatalysis with Hybrid CdSe–Au Nanodumbbells / R.Costi, A.E.Saunders, E.Elmalem [et al.] // Nano Lett., – 2009. 8(2), –p. 637-641.
61. Creighton, J.R. Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD) / J.R.Creighton, P.Ho // ASM International, Materials Park, Ohio, USA, – 2001. – p. 1-11.
62. Cui, Y. Two-dimensional few-layer group-III metal monochalcogenides as effective photocatalysts for overall water splitting in the visible range / Y.Cui, L.Peng, L.Sun [et al.] // J. Mater. Chem. A, – 2018. 6, – p. 22768– 22777.
63. Dance, G. Syntheses, properties, and molecular and crystal structures of (Me₄N)₄[E₄M₁₀(SPh)₁₆] (E = sulfur or selenium; M = zinc or cadmium): molecular supertetrahedral fragments of the cubic metal chalcogenide lattice / G.Dance, A.Choy, M.L.Scudder // J. Am. Chem. Soc., – 1984. 106, – p. 6285-6295.
64. De Blasi, C. Optical absorption and structure of thermally annealed gallium selenide thin films / C.deBlasi, D.Manno, G.Micocci // J. Appl. Phys., – 1989. 65, – p. 1164-1167.
65. Di Giulio, M. Photoelectronic and optical properties of amorphous gallium-selenide thin films / M.diGiulio, G.Micocci, P.Siciliano [et al.] // J. Appl. Phys., – 1987. 62, – p. 4231–4235.
66. Donega, C.M. Size Dependence of the Spontaneous Emission Rate and Absorption Cross Section of CdSe and CdTe Quantum Dots / C.M.Donega, R.Koole // J. Phys. Chem., – 2009.113(16), – p. 6511-6520.
67. Drapak, S.I. Effect of the buffer layer of GaSe intrinsic oxide with nanometer thickness on electrical, photoelectric, and emissive properties of ITO-GaSe heterostructures / S.I.Drapak, Z.D.Kovalyuk // Semiconductors, – 2007. 41, – p. 301-306.
68. Drapak, S.I. Features of the injection of minority charge carriers in an anisotropic PTDC structure / S.I.Drapak, V.N.Katerinchuk, Z.D.Kovalyuk // Phys. Electr., – 1988. 41, – p. 92-95.

69. Drapak, S.I. Photostimulated Synthesis of Noble Metals Nanoparticles / S.I.Drapak, M.O.Vorobets, Z.D.Kovalyuk // FTP, – 2005. 39(5), – p. 633-635.
70. Drapak, S.I. The electrical and photoelectrical properties of n-InSe-p-GaSe heterostructures / S.I.Drapak, V.B.Orletskiy, Z.D.Kovalyuk [et al.] // FTP – 2004. 38(5), – p. 566-569.
71. Dutta, D.P. Gallium sulfide and indium sulfide nanoparticles from complex precursors: synthesis and characterization / D.P.Dutta, G.Sharma, A.K.Tyagi [et al.] // Materials Science and Engineering: B, – 2007. 138, – p. 60-64.
72. Frova, A. Anisotropic thermal conductivity of layered indium selenide / A.Frova, Ph. Schmid, A.Grisel [et al.] // Sol.Stat. Commun., – 1977. 23, – p. 45-51.
73. Gao, M. Strongly photoluminescent CdTe nanocrystals by proper surface modification / M.Gao, S.Kirstein, H.Möhwald [et al.] // J. Phys. Chem. B, – 1998. 102, – p. 8360-8363.
74. Gillan, E.G. Chemical vapor deposition of hexagonal gallium selenide and telluride films from cubane precursors: understanding the envelope of molecular control / E.G.Gillan, A.R.Barron // Chem. Mater., – 1997. 9, – p. 3037-3042.
75. Guo, K. Synthesis of Hexagonal Structured GaS Nanosheets for Robust Femtosecond Pulse Generation / K.Guo, Q.Yu [et al.] // Nanomaterials (Basel), – 2022. 12(3), – p.1-12.
76. Gutiérrez, Y. Layered gallium sulfide optical properties from monolayer to CVD crystalline thin films / Y.Gutiérrez, D.Juan, S.Dicorato [et al.] // Optics Express Vol. – 2022. 30(15), – p. 27609-27622.
77. Harvey, A. Preparation of Gallium Sulfide Nanosheets by Liquid Exfoliation and Their Application As Hydrogen Evolution Catalysts / A.Harvey, C.Backes, Z.Gholamvand [et al.] // Chem. Mater., – 2015. 27(9), – p. 3483–3493.
78. Haug, H. Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors / H.Haug, S.W.Koch // Physics Today, – 1994. 47(2), – p. 106–108.

79. Ho, C.H. Optical Properties of the Interband Transitions of Layered Gallium Sulfide / C.H.Ho, S.L.Lin // J. Appl. Phys., – 2006. 100, – p. 083508.
80. Ho, C.H. Visible Luminescence and Structural Property of $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) Series Layered Crystals / C.H.Ho, K.W.Huang // Solid State Commun., – 2005. 136, – p. 591– 594.
81. Hsu, Y.J. One-step preparation of coaxial CdS-ZnS and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ -ZnS nanowires / Y.J.Hsu, S.Y.Lu, Y.F.Lin // Advanced Functional Materials, – 2005. 15(8), – p. 1350-1357.
82. Hu, P. Highly Responsive Ultrathin GaS Nanosheet Photodetectors on Rigid and Flexible Substrates / P.Hu, L.Wang, M.Yoon // NanoLett., – 2013. 13, – p. 1649– 1654.
83. Isik, G.M. Characteristic features of thermoluminescence in neodymium-doped gallium sulfide / G.M.Isik, F.Ahmedova, A.Guseinov [et al.] // J. Luminescence, – 2018. – p. 759-763.
84. Johnston, R.L. Atomic and Molecular Clusters / R.L. – Johnston, London: CRC Press, – 2002. – 256 p.
85. Kalafi, M. Photoelectrical properties of thin film CuS - CdS solar cells / M.Kalafi, H.Bidadi, A.I.Bairamov [et al.] // Indian J. Phys., – 1994. 68A(5), – p. 503-505.
86. Kalafi, M. Nonlinear light absorption in GaSe crystals at the fundamental absorption edge / M.Kalafi, H.Bidadi, H.Tajalli [et al.] // Optical Materials, – 1996. 6, – p. 117-120.
87. Kalish, L.B. Unrelaxed State in Heterostructures Based on Lead Selenide / L.B. Kalish // JETP, – 1964. 47(3), – p. 1945-1957.
88. Kato, K. Sellmeier equations for GaS and GaSe and their applications to the nonlinear optics in $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ / K.Kato, N.Umemura // Opt. Lett., – 2011. 36, – p. 746-747.
89. Katz, E. Chemically Functionalized Metal Nanoparticles / E.Katz, A.N.Shipway, I.Willner // Nanoscale Materials, – 2003. – p. 5-78.
90. Kuznicki, Z.T. Influence of stacking disorder on the photoconductivity of GaSe

- / Z.T.Kuznicki, K.Maschke, Ph.Schmid // J. Phys. C: Sol. Stat. Phys., –1979. 12, – p. 3749-3755.
91. Kyazym-zade, A.G. Current passing mechanism and electrical parameters of InSe / A.G.Kyazym-zade, V.M.Salmanov, E.T.Mursalov [et al.] // Fizika, – 1999. 1, – p. 70-73.
 92. Kyazym-zade, A.G. High-energy radiation in the continuous spectrum region of thin GaSe films under the action of laser radiation / A.G.Kyazym-zade, V.M.Salmanov, A.Q.Mokhtari [et al.] // FTP, – 2008. 42(5), – p. 532-535.
 93. Kyazym-zade, A.G. Optical detectors on GaSe and InSe layered crystals / A.G.Kyazym-zade, A.A.Agaeva, V.M.Salmanov [et al.] // Tech. Phys., – 2007. 52, – p. 1611-1613.
 94. Levin, M.N. Photovoltaic converters based on $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{Cu}_2\text{S}$ variband heterostructures / M.N.Levin, V.N.Semenov, O.V.Ostapenko // Technical Physics Letters, – 2002. 28(10), – p. 409-410.
 95. Li, H. One-dimensional CdS nanostructures: A promising candidate for optoelectronics / H.Li, X.Wang, J.Xu [et al.] // Advanced Materials, – 2013. 25(22), – p. 3017-3037.
 96. Li, X. Graphene and related two-dimensional materials: Structure-property relationships for electronics and optoelectronics / X. Li, L. Tao, Z. Chen [et al.] // Appl. Phys. Rev., – 2017. 4, – p. 021306.
 97. Lu, X.Z. Photoluminescence due to exciton-exciton scattering in GaSe under picosecond laser excitations / X.Z.Lu, R.Rao, B.Willman [et al.] // Phys. Rev. B, – 1987. 36, – p. 1140-1145.
 98. Lu, Y. Controlling Defects in Continuous 2D GaS Films for High-Performance Wavelength-Tunable UV-Discriminating Photodetectors / Y.Lu, J.Chen, T.Chen // Adv.Mater., – 2020. 32, – p. 1906958.
 99. Lukyanchuk, B. On the delay time in photoluminescence of Si-nanoclusters, produced by laser ablation / B.Lukyanchuk, W.Marine // Appl. Surf. Sci., – 2000. 314, – p. 154-155.
 100. Luo, Y. Ligand-Induced Nucleation Growth Kinetics of CdTe QDs:

- Implications for White-Light-Emitting Diodes / Y.Luo, T.Tan, S.Wang [et al.] // ACS Applied Nano Materials., – 2022. 5 (1), – p. 401-410.
- 101.** Mao, S.S. Nanolasers: lasing from nanoscale quantum wires / S.S.Mao // Int. J. of Nanotechnology, – 2004. 1, – p. 42-85.
 - 102.** Maschke, K. Influence of stacking disorder on the electronic properties of layered semiconductors / K.Maschke, Ph.Schmid // Phys. Rev. B, – 1975. 12(10), – p. 4312-4315.
 - 103.** Maßmeyer, O. Synthesis of 2D Gallium Sulfide with Ultraviolet Emission by MOCVD / O.Maßmeyer, R.Günkel, J.Glowatzki [et al.] // Nano-micro Small, – 2024. 20, – p. 2402155 (1-12) <https://doi.org/10.1002/sml.202402155>.
 - 104.** Micocci, G. Deep level transient spectroscopy measurements in InSe single crystals / G.Micocci, A.Rizzo, P.Siciliano [et al.] // Phys. Stat. Sol (a), – 1989. 114, – p. 253-257.
 - 105.** Mirzade, F.Kh. Self-organization of nanometer periodic structures of clusters in solids / F.Kh.Mirzade, K.R.Allakhverdiev, Z.Yu.Salayeva // Nanoscience and Nanotechnology, – 2008. 8, – p. 764-774.
 - 106.** Mogyrosi, K. Superradiance in GaSe nanoparticle aggregates / K.Mogyrosi, D.F.Kelley // J.Phys.Chem., – 2007. 111, – p. 579-586.
 - 107.** Morales-Acevedo, A. Thin film CdS/CdTe solar cells: research perspectives / A.Morales-Acevedo // Solar Energy, – 2006. 80, – p. 675-681.
 - 108.** Muradov, M.B. Eyvazova, G.M., Yolchiev, Y.M., Darvishov, N.G. Growth and some optical properties of nanoparticles GaSe, formed in the volume of glass matrix // Int. Conf. Technical and Physical Problems in Power Engineering. – Ankara: – 2006. – p. 665-668.
 - 109.** Neretina, S. Evolution of wurtzite CdTe through the formation of cluster assembled films / S.Neretina, P.Mascher, R.A.Hughes [et al.] // Appl. Phys. Lett., – 2006. 89, – p. 133101.
 - 110.** Ortuno-Lopez, M.B. Optical band gap tuning and study of strain in CdS thin films / M.B.Ortuno-Lopez, M.Sotelo-Lerma, A.Mendoza-Galvan [et al.] // Vacuum, – 2004. 76 (2-3), – p. 181-184.

111. Ozerov, I. Synthesis and laser processing of ZnO nanocrystalline thin films / I.Ozerov, D.Nelson, A.V.Bulgakov [et al.] // Appl. Surf. Sci., – 2003. 212, – p. 349-352.
112. Pashayev, A., Tunaboylu, B., Allahverdiyev, K., Salayev, E., Tagiyev, B. Linear and NLO spectroscopy of GaSe and InSe nanoparticles formed via laser ablation // Proc. of SPIE, – 2015. 9810, – p. 981017(1-12).
113. Pavesi, L. Mott transition of the excitons in GaSe / L.Pavesi, J.L.Staehli, V.Capozzi // Phys. Rev. B, – 1989. 39, – p. 10982-10987.
114. Pokutniy, S.I. Exciton states in nanosystems / S.I.Pokutniy, A.P.Shpak, V.N.Uvarov [et al.] // Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies, – 2009. 7, – p. 941-949.
115. Popova, T.B. Cathodoluminescence methods for studying laser heterostructures based on ZnSe / T.B.Popova, L.A.Bakaleynikov, E.Y.Fleqontova [et al.] // FTP, – 2011. 45(2), – p. 263-267.
116. Popova, T.B. Cathodoluminescence of wide-gap materials and nanoheterostructures based on them / T.B.Popova, L.A.Bakaleynikov, M.B. Zamoryanskaya // FTP, – 2008. 42(6), – p. 686-691.
117. Preuss, S. Sub-picosecond UV laser ablation of metals / S.Preuss, A.Demchuk, M.Stuke // Appl. Phys. A, – 1995. 61(1), – p.33-37.
118. Prokhorov, A.M. Laser Heating of Metals / A.M.Prokhorov. Bristol: CRC Press, – 1990. – 259 p. <https://doi.org/10.1201/9781351073943>
119. Renn, O. Nanotechnology and the need for risk governance / O.Renn, M.C.Roco // J. Nanoparticle Research, –2006. 8(2), – p.153–191.
120. Rogach, L. Nanocrystalline CdTe and CdTe(S) particles: Wet chemical preparation, sizedependent optical properties and perspectives of optoelectronic applications / L.Rogach // Mater. Sci. Eng. B, – 2000. 69, – p. 435-440.
121. Ruffino, F. Nanostructuration of Thin Metal Films by Pulsed Laser Irradiations: A Review / F.Ruffino, M.G.Grimaldi // Nanomaterials, –2019. 9, – p. 1133-1206.

122. Rybkovskiy, D.V. Transition from parabolic to ring-shaped valence band maximum in few-layer GaS, GaSe, and InSe / D.V.Rybkovskiy, A.V.Osadchy, E.D.Obraztsova // *Phys. Rev.B.*, – 2014. 90(23), – p. 235302.
123. Saito, K. Observation of the light emitting region produced by pulsed laser irradiation to a solid–liquid interface / K.Saito, T.Kazuhiro, S.Tetsuo [et al.] // *Appl. Surf. Sci.*, – 2002. 197–198(30), – p. 56-60.
124. Salmanov, V.M. Current passing mechanism and electrical parameters of InSe / V.M.Salmanov, A.G.Guseinov, R.M.Mamedov [et al.] // *Journal of Baku Engineering university –physics*, – 2018. 2(2), – p. 106-110.
125. Salmanov, V.M. Nonlinear optical absorption in GaSe under laser excitation / V.M.Salmanov, A.G.Huseynov, R.M.Mamedov [et al.] // *Optics and spectroscopy*, – 2020. 128 (4), – p. 513-516.
126. Salmanov, V.M. Thermal nonlinearities in GaSe / V.M.Salmanov, A.G.Guseinov, R.M.Mamedov [et al.] // *Chalcogenide Letters*, – 2021.18(4), – p. 155-159.
127. Salmanov, V.M. Using two-photon absorption to investigate multilayer semiconductor structures $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ / V.M.Salmanov, N.Hasanli, A.Guseinov [et al.] // *Baku State University. Journal of Physics*, – 2024. 1(1), – p. 65-72.
128. Sanz, C. Influence of the synthesis conditions on gallium sulfide thin films prepared by modulated flux deposition / C.Sanz, C.Guillén, M.T.Gutiérrez // *Journal of Physics D: Applied Physics*, – 2009. 42(8), – p. 085108.
129. Schmid, G. Nanoparticles: From Theory to Application. / G.Schmid, Weinheim: Wiley-VCH, – 2006.– p. 444.
130. Semaltianos, N.G. CdTe nanoparticles synthesized by laser ablation / N.G.Semaltianos, S.Logothetidis, W.Petrie [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2009. 95, – p. 033301-033306.
131. Semaltianos, N.G. II–VI semiconductor nanoparticles synthesized by laserablation / N.G.Semaltianos, S.Logothetidis, W.Petrie [et al.] // *Journal of Applied Physics A*, – 2009. 94(3), – p. 641–647.
132. Semaltianos, N.G. Nanoparticles by Laser Ablation / N.G.Semaltianos // *Critic. Rev. Solid State Mater. Sci.*, – 2010. 35(2), – p. 105-124.

133. Senthil, K. Structural and optical properties of CdS thin films / K.Senthil, D.Mangalaraj, S.K.Narayandass // *Applied Surface Science*, – 2001. 169, – p. 476-479.
134. Shawn, J.Tan. Building plasmonic nanostructures with DNA / Shawn J. Tan, Michael J.Campolongo, Dan Luo [et al.] // *Nature Nanotechnol.*, – 2011. 6, – p. 268–276.
135. Shoute, L.C.T. Spatial organization of GaSe quantum dots: organic/semiconductor liquid crystals / L.C.T.Shoute, D.F.Kelley // *J. Phys. Chem. C*, – 2007. 111, – p. 10233-10238.
136. Siegel, R.W. Nanostructure Science and Technology A Worldwide Study / R.W.Siegel, E.Hu, M.C.Roco. WTEC Panel on Nanostructure Science and Technology. R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., – 1999, – p. 336.
137. Singh, V. Structural and optical characterization of CdS nanoparticles prepared by chemical precipitation method / V.Singh, P.Chauhan // *J. Phys. Chem. Solids*, – 2009. 70, – p.1074-1079.
138. Slack, G.A. Crystallography and Domain Walls in Antiferromagnetic NiO Crystals / G.A.Slack // *Journal of Applied Physics*, – 2022. 65(2), – p.188.
139. Smirnov, B.M. Generation of cluster beams / B.M.Smirnov // *Phys. Usp.*, – 2003. 46, – p. 589–628.
140. Somma, F. The growth, structure and optical properties of CsI-PbI₂ co-evaporated thin films / F.Somma, M.Nikl, K.Nitsch [et al.] // *Surf. Sci.*, – 1999. 9, – p. 62-64.
141. Swihart, M.T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles / M.T. Swihart // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, – 2003. 8, – p. 127–133.
142. Thakur, S. Solvent-induced diversification of CdS nanostructures for photocatalytic degradation of methylene blue / S.Thakur, P.Das, S.K.Mandal // *ACS Applied Nano Materials*, – 2020. 3(6), – p. 5645-5655.
143. Tu, H. Spectroscopy of GaSe nanoparticle aggregates / H.Tu, S.Yang, V.Chikan [et al.] // *J. Phys Chem. B*, – 2004. 108, – p. 4701-4708.

144. Ummartyotin, S. Synthesis and luminescence properties of ZnS and metal (Mn, Cu)-doped-ZnS ceramic powder / S.Ummartyotin, N.Bunnak, J.Juntaro [et al.] // Solid State Sciences, – 2012. 14(3), – p. 299-304.
145. Ukhanov, Yu.I. Optical properties of semiconductors / Yu.I.Ukhanov. – Moscow: Nauka Publishing House, – 1977. – 366 p.
146. Watkins, K.G. CdTe nanoparticles synthesized by laser ablation / K.G.Watkins // Applied physics letters., – 2009. 95, – p. 033301-033306.
147. Xu, K. Synthesis, properties and applications of 2D layered $M^{III}X^{VI}$ ($M = Ga, In$; $X = S, Se, Te$) materials / K.Xu, L.Yin, Y. Huang [et al.] // J. Materials. Nanoscale, – 2016.8, – p. 16802– 16818.
148. Xu, S. Rapid synthesis of highly luminescent InP and InP/ZnS nanocrystals / S.Xu, J.Ziegler, T.J.Nann // Mater. Chem., – 2008. 18, – p. 2653-2656.
149. Yang, G.W. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals / G.W.Yang // Prog. Mater. Sci., – 2007. 52(4), – p. 648-698.
150. Yu, W.W. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe and CdS Nano-crystals. / W.W.Yu, L.Qu, W.Guo [et al.] // Chem. Mater., – 2004. 16, – p.560-567.
151. Zappia, M.I. Two-Dimensional Gallium Sulfide Nanoflakes for UV-Selective Photoelectrochemical-type Photodetectors / M.I.Zappia, G.Bianca, S.Bellani [et al.] // J. Phys. Chem. C, – 2021. 125(22), – p. 11857-11866.