## AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

# KİMYƏVİ ÇÖKDÜRMƏ YOLU İLƏ ALINMIŞ PbS(Se) NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNDƏ ELEKTRON VƏ FONON PROSESLƏRİ

İxtisas: Yarımkeçiricilər fizikası

Elm sahəsi: Fizika

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş DİSSERTASİYA

İddiaçı: \_\_\_\_\_Sara Nadir qızı Yasinova

Elmi rəhbər: \_\_\_\_\_ AMEA-nın müxbir üzvü, fikiza- riyaziyyat

elmləri doktoru., professor

Səlimə İbrahim qızı Mehdiyeva

## MÜNDƏRİCAT

GİRİŞ					
I FƏSİ	L. QURĞUŞUN XALKOGENİDLƏRİ ƏSASINDA DARZOLAQLI				
YARIMKEÇİRİCİ SİSTEMLƏRİN SİNTEZ ÜSULLARI, OPTOELEKTRON					
VƏ QUI	RULUŞ XASSƏLƏRİ 17				
1.1. PbS	S(Se) nümunələrinin alınma texnologiyası 17				
1.2. PbS	Se, PbS və PbSe <sub>0.5</sub> S <sub>0.5</sub> yarımkeçirici sistemlərinin quruluş xüsusiyyətləri 20				
1.3. PbS	Se, PbS vəPbSe <sub>0.5</sub> S <sub>0.5</sub> yarımkeçirici sistemlərinin optik xassələri				
1.4. PbS	se, PbS və PbSe <sub>0.5</sub> S <sub>0.5</sub> nümunələrində Raman səpilməsi				
1.5. PbS	Se, PbS və PbSe $_{0.5}$ S $_{0.5}$ nazik təbəqələrində optik parametrlərin ellipsometriya				
met	odu ilə təyini				

Π	FƏSİL.	PbS,	PbSe	VƏ	PbS0,5Se0,5	NAZİK	TƏBƏQƏLƏRİNİN	VƏ
TO	ZLARIN	IN SİN	TEZİ V	VƏÖ	LÇÜ METO	DLARI		42
2.1	. PbS, PbS	e və Pt	S <sub>0,5</sub> Se <sub>0,</sub>	5 nazil	k təbəqələrini	n və tozlar	rının alınma texnologiya	.s142
2.2	. Ölçü met	odların	ın təsvi	ri				59

## 

# 

V FƏSİL. PbS, PbSe VƏ PbS0,5Se0,5 NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN	ОРТІК
XASSƏLƏRİ	
5.1. Optik buraxma spektrlərinin tədqiqi	
5.2. Ellipsometriya metodu ilə optik parametrlərin tədqiqi	105
5.2.1. PbSe nazik təbəqəsi üçün ellipsometrik ölçmələr	107
5.2.2. PbS <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub> nazik təbəqəsi üçün ellipsometrik ölçmələr	110

ƏSAS NƏTİCƏLƏR	
ŞƏRTİ İŞARƏLƏR	
İSTİFADƏ OLUNAN ƏDƏBİYYAT SİYAHISI	

### GİRİŞ

Mövzünun aktuallığı: Son zamanlar qurğuşun xalkogenidləri əsasında yeni nanoquruluşlu yarımkeçirici funksional materialların alınmasına və tədqiqinə maraq intensiv şəkildə artmaqdadır. Bunun başlıca səbəbi müxtəlif innovativ metodlarla alınan qurğuşun xalkogenidlərinin qeyri-xətti optik xassələrə, kimyəvi sensorlar üçün selektiv və passiv fiber ötürücü xüsusiyyətlərə, spektrin infraqırmızı oblastında yüksək fotohəssaslığa malik olması ilə əlaqədardır.

İnfraqırmızı texnikanın sürətli inkişafı spektrin bu oblastına həssas yarımkeçirici materialların sintezi və alınma texnologiyasının təkmilləşdirilməsi ilə sıx bağlıdır. Odur ki, funksional yarımkeçirici birləşmələr və onların nazik təbəqələri elektron və optik xassələrinə görə müxtəlif cihaz və qurğuların hazırlanmasında xüsusi əhəmiyyət daşıyır. Nazik təbəqələrin və nanostrukturların İQ texnikada geniş tətbiqi son zamanlar bu sahədə elmi tədqiqatlara diqqəti artırmış, spektrin İQ oblastına həssas olan yeni yarımkeçirici nazik təbəqələrin alınması, struktur və fiziki xassələrinin öyrənilməsi yarımkeçiricilər fizikasının ən aktual məsələlərindən olmuşdur.

A<sup>4</sup>B<sup>6</sup> qrupuna məxsus darzolaqlı yarımkeçiricilər İQ optika üçün ən qiymətli materiallardır. Bu da həmin materiallar əsasında hazırlanan çeviricilərin çoxfunksiyalı olmaları ilə bağlıdır.

Darzolaqlı qurğuşun xalkogenidləri (PbX, X=S, Se, Te) özlərinin geniş tətbiqinə, maraqlı fiziki xassələrinə görə son illər ən çox öyrənilən birləşmələrdəndir. Bu birləşmələrin nazik təbəqələri İQ oblastda işləyən detektorların, qaz sensorlarının, fotodiodların, günəş elementlərinin, İQ-lazerlərin, termoelektrik çeviricilərinin hazırlanmasında istifadəsinə görə böyük marağa səbəb olur. [29 c.79]

Qurğuşun xalkogenidləri eksitonun bor radiusunun böyük olmasına görə (8nm) bu birləşmələrin nanohissəciklərində kifayət qədər nəzərə çarpacaq dərəcədə kvant ölçü effektlərini həyata keçirmək mümkün olur[26 c.47].

Son vaxtlar kvant nöqtələrinin, kvant məftillərinin və digər aşağıölçülü obyektlərin yaradılmasına marağın artması onların opto- və nanoelektronika qurğularında termoelektrik və alternativ enerji sistemlərində tətbiqi ilə də bağlıdır. Yarımkeçiricilər fizikası və texnikasının müasir mərhələsində polikristallik strukturlardan nanostrukturlara keçdikdə ölçülərdən asılı olaraq fiziki xassələrin dəyişiməsinə xüsusi diqqət verilir.

Nanostrukturlu qurğuşun xalkogenidlərinə artan marağın səbəblərindən biri də onların İQ oblastda işləyən çevik, kompakt və aşağı enerji sərfiyyatlı olmasıdır.

Məsələn: PbSe oksigen atmosferində saxlamaqla oksidləşən nümunələr qaz sensorlarında İQ diapazonda işləyən optik şüa qəbuledicilərində istifadə oluna bilir.

Müasir dövrdə qurğuşun xalkogenidlərinin nazik təbəqələrinin alınma metodları çoxdur. Prosesin başlanğıc şəraitini dəyişməklə ( məsələn: reagentlərin konsentrasiyası, onları qarışdırmağın sırası, temperatur və s. ) müxtəlif qalınlıqlı, tərkibli, strukturlu, fiziki xassələrə malik təbəqələr almaq olur.

Deyilənləri nəzərə alsaq daha səmərəli üsulla alınmış yüksək keyfiyyətli, ucuz başa gələn, geniş tətbiq imkanlarına malik, qalınlğı nanometr tərtibində olan PbS(Se), PbSSe nazik təbəqələrinin alınması, fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi məsələlərinin aktuallığı aydın olur.

Elmi ədəbiyyatda kvant nöqtələrinə malik darzolaqlı yarımkeçiricilərin optik xassələrinin tədqiqinə aid materiallar geniş təhlil olunur. Araşdırmalar göstərir ki, bu yarımkeçiricilərdə kvant nöqtələrinin olmasını və xüsusiyyətlərini bilmək üçün spektrin İQ oblastında qeyri-xətti optik xassələrin tədqiqi əhəmiyyətlidir. Məlum olmuşdur ki, IV-VI qrupa aid darzolaqlı yarımkeçiricilər olan PbS, PbSe, PbSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> qeyri-xətti optik xassələrə malik və spektrin yaxın və orta İQ oblastında ikifononlu udma xüsusiyyətlərinə malik olub aşağı maliyyə dəyərli optik qurğularda uğurla tətbiq oluna bilir[14 c.46].

Bu qəbildən olan tədqiqatların nəticələrinin təhlili göstərir ki, tərkibində nanoçubuqlar olan qurğuşun xalkogenidlərinin sintezi, optik və quruluş xassələrinin öyrənilməsi elmi-praktiki aktuallıq kəsb edir.

Müasir dövrdə kolloidal kvant nöqtələrinə malik darzolaqlı yarımkeçiricilərin optik xassələrinə həsr olunan elmi tədqiqatlar intensiv surətdə artmaqdadır. Bu yarımkeçiricilərdə kolloidal kvant nöqtələrinin varlığını və onların xüsusiyyətlərini aşkar etmək üçün spektrin infraqırmızı oblastında qeyri-xətti optik xassələrin tədqiqi olduqca əhəmiyyətlidir. Bu baxımdan müxtəlif müəlliflər [17 c.683] PbS və PbSe maddələrində mühüm tətbiq əhəmiyyətli kolloidal kvant nöqtələrinin olduğunu müəyyən etmək üçün tənzimlənən femtosaniyə lazer sisteminin və Z-skanedici texnika sahəsində spektrin yaxın infraqırmızı oblastında (1-ci eksiton udulma zonasına yaxın) optik tədqiqatlar yerinə yetirmişlər.

Qeyd olunmuşdur ki, A<sup>4</sup>B<sup>6</sup> tipli IV-VI qrupuna aid darzolaqlı yarımkeçiricilər spektrin yaxın və orta infraqırmızı oblastında ikifotonlu udma xüsusiyyətinə malik olub optik qurğularda uğurla tətbiq oluna bilir.

Digər şəraitdə [30 c.56] vakuumda buxarlanma yolu ilə alınmış qurğuşun xalkogenidləri nümunələrinin qalınlığından( d=8-170 nm) asılı olaraq kinetik xassələri ( Zeebek effekti, elektrikkeçiricilik  $\sigma$ , Holl əmsalı R, yükdaşıyıcıların yürüklüyü  $\mu$ ) tədqiq olunmuşdur.

Müəyyən olunmuşdur ki, qalınlıqdan asılı olaraq nümunələrdə keçiriciliyin tipi dəyişir. Bunun səbəbini kristallarla müqayisədə nazik təbəqələrdə termodinamik tarazlığın pozulması, həmçinin texnoloji prosesdə materialın buxarlanması və kondensasiyası ilə izah edirlər. Qurğuşun xalkogenidlərinin tədqiqinə həsr olunmuş digər işlərdə [30 c.56] göstərilir ki, nanofizika və nanotexnologiyanın əsas məsələlərindən biri aşağıölçülü materialların alınma metodlarının işlənib hazırlanmasıdır ( kvant çuxurları, kvant nöqtələri, kvant çubuqları).

Qeyd olunur ki, nazik təbəqələrdə köçürmə hadisələrində klassik ölçü effektləri o vaxt müşahidə olunur ki, yükdaşıyıcıların sərbəst yolunun orta uzunluğu nümunənin eni ilə eyni tərtibli, kvant ölçü effekti isə o vaxt baş verir ki, təbəqənin qalınlığı de-Broyl dalğasının uzunluğu ilə eyni tərtibdə olsun.

Yarımkeçirici materiallar içərisində metal sulfidləri və onlar əsasında bərk məhlullara onların çoxfunksiyalı xassələrinə görə tələbat yüksək səviyyədədir. Bu materiallar İQ detektorların, kimyəvi sensorların, işıq diodlarının, fototranzistorların hazırlanması üçün nadir elektrofiziki xassələrə malikdirlər.

Qurğuşun sulfid əsasında hazırlanan fotoqəbuledicilər 50 ildən artıq bir müddətdə məlum olmalarına baxmayaraq bu gün də öz aktuallığını saxlayır. Qurğuşun xalkogenidləri əsasında fotoqəbuledicilərin hazırlanma texnikası XX yüzilliyin 30-cu illərinə təsadüf edir. İlk dəfə Almaniyada qurğuşun duzları (PbS, PbSe, PbTe) foto həssas təbəqələr almaq məqsədilə tədqiq olunmağa başlamışdır. Bu tədqiqatların nəticəsi olaraq PbS-in təbii kristallarında ilk olaraq fotokeçiricilik hadisəsi kəşf olunaraq bu kristalların spektrin yaxın İQ oblastında yüksək həssaslığa malik olması göstərilmişdir. Bundan sonra vakuumda buxarlandırma və kimyəvi çökdürülmə yolu ilə ilk sənaye fotorezistorları hazırlandı.

Ədəbiyyat materiallarının araşdırılması göstərir ki, Pb(S, Se, Te) sisteminin həcmi və nanostrukturlu nümunələrinin tədqiqində işığın Raman səpilməsi metodundan geniş istifadə olunur. Sonuncu isə sistemdə fononların enerjisini təsvir etməyə və onların materialın kimyəvi tərkibi və strukturu ilə əlaqəsini aşkara çıxarmağa imkan verir. Bu halda (PbS) PbSe-nə məxsus bu və ya digər zolaqların identifikasiyası vaxtı müxtəlif işlərdə fikir ayrılığı müşahidə olunur ki, bu da Raman səpilmə spektrlərinin qeydiyyatı zamanı baş verən güclü fotoksidləşmə və lazer şüalarının təsiri ilə baş verən termik proseslərlə bağlı olur[27 c.41].

Müəlliflər əksər hallarda işığın Raman səpilməsi zamanı müşahidə olunan daha intensiv zolaqları eninə (TO) və uzununa (LO) fononlara aid edirlər. Qurğuşun xalkogenidlərində PbSe, Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se fotooksidləşmə prosesləri o vaxt minimuma çatdırılar ki, həyəcanlaşma səviyyəsi azalsın.

Hər halda nəticələrin düzgün indefikasiyası əlavə məlumatların olmasını tələb edir. Bu qəbildən olan tədqiqatların təhlili göstərir ki, tərkibində nanoçubuqlar olan qurğuşun xalkogenid birləşmələrinin sintezi, optik və quruluş xassələrinin öyrənilməsi elmi-praktiki aktuallıq kəsb edir.[87 p.122156]

**Dissertasiya işinin məqsədi:** Kimyəvi çökdürmə üsulu ilə müxtəlif temperaturlarda nanostrukturlu PbS(Se), PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin və tozların alınması, strukturdan asılı olaraq elektron xassələrinin dəyişmə qanunauyğunluqlarının və infraqırmızı texnikada tətbiq imkanlarının müəyyənləşdirilməsindən ibarətdir.

Qoyulan məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı işlər görülmüşdür:

- Kimyəvi çökdürmə yolu ilə 60 °C və otaq temperaturlarında PbSe nazik təbəqəsi və tozu alınmış, trietanolamin komponentinin reaksiyanın gedişatına təsiri müəyyən edilmişdir;

- 40°C temperaturda və otaq temperaturunda PbS nazik təbəqəsi və tozu alınmışdır;

- Otaq temperaturunda və 50°C temperaturda  $PbS_{0,5}Se_{0,5}$ .nin nazik təbəqələri və tozu alınmışdır ;

- Müxtəlif temperaturlarda alınmış PbS, PbSe, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin, tozlarının Rentgen və Raman spektrləri çəkilmişdir;

- Skanedici atom qüvvə mikroskopunda PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin və tozlarının səth morfologiyası öyrənilmişdir;

- PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı öyrənilmişdir;

- PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin Ellipsometriya metodu ilə optik parametrləri tədqiq edilmiş və nəticələr "Graphycal analysis" proqramı vasitəsilə araşdırılmışdır;

- PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin spektrin infraqırmızı oblastında optik udulma əmsalları ölçülmüşdür;

- Rentgen difraksiya səpilməsindən nanohissəciklərin optimal ölçüləri təyin olunmuş və onların Raman səpilməsinə təsirləri analiz olunmuşdur;

- PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> tozlarının 20-800°C temperatur intervalında termoqravimetrik analizləri aparılmışdır.

#### Tədqiqatın obyekti və predmeti:

Tədqiqatın obyekti otaq temperatururunda alınmış PbS, PbSe, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələri və tozları, 40°C temperaturda trietanolamin komponenti olan və olmayan məhlulda alınmş PbS nazik təbəqələri və tozları, 60 °C temperaturda trietanolamin komponenti olan və olmayan mühitdə alınmış PbSe nazik təbəqələri və tozları, otaq temperaturunda trietanolamin komponenti olan və olmayan mühitdə alınmış PbSe nazik təbəqələri və tozları, 60 °C temperaturunda trietanolamin komponenti olan və olmayan mühitdə alınmış PbSe nazik təbəqələri və tozları, otaq temperaturunda trietanolamin komponenti olan və olmayan mühitdə alınmış PbSe nazik təbəqələri və tozları, otaq temperaturunda trietanolamin komponenti olan və olmayan mühitdə alınmış PbSe nazik təbəqələri və tozları.

#### Müdafiəyə çıxarılan əsas elmi müddəalar:

1. Müxtəlif temperaturlarda kimyəvi çökdürmə yolu ilə qurğuşun xalkogenidlərinin (PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>) nazik təbəqələrinin alınma texnologiyasının işlənib hazırlanması və sintezi;

2. Sintez zamanı qarışıq məhlulda trietanolamin komponentinin miqdarı artdıqca
PbS nazik təbəqəsinin qadağan zonasının kiçilməsi və trietanolaminin olmadığı halda
maksimum qiymət alması;

3. Məhlula trietanolamin komponeneti əlavə olunmadan alınan PbSe tozunda eni 376 nm, uzunluğu 3-4 mkm, əlavə olunduqda isə uzunluğu 5-6 mkm, eni 150 nm olan nanoçubuqların aşkar olunması;

4. Nanostrukturlu PbSe nazik təbəqəsinin dielektrik funksiyasının həqiqi və xəyali hissələrinin spektral asılılıqlarından alınan ən yaxşı fittinq halının 2D formalı kritik nöqtə halına uyğun olması;

5. PbSe nazik təbəqəsi üçün tapılan E=2,5 eV qiymətinin nəzəri hesablanmış E=2,3 eV qiymətinə yaxın olub kritik nöqtənin m=0 ikiölçülü (2D) halına və  $L_4 \rightarrow L_6$  keçidinə uyğunluğu;

6. PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nümunələrinin Raman səpilmə spektrlərində müşahidə olunan piklərin eninə və uzununa optik fononlarla əlaqədar olması;

7. PbS, PbSe və  $PbS_{0,5}Se_{0,5}$  nümunələrinin buraxma spektrlərinin infraqırmızı oblastında müşahidə olunan müxtəlif tezlikləri piklərin aid olduqları funksional qrupların müəyyən edilməsi qadağan zonanın eninin 0,35÷0,39 eV arasında dəyişməsi;

#### Tədqiqatın elmi yeniliyi:

**1.** Müxtəlif temperaturlarda kimyəvi çökdürmə yolu ilə qarışıq məhlulda qurğuşun xalkogenidlərinin (PbS, PbSe və  $PbS_{0,5}Se_{0,5}$ ) nazik təbəqələrinin və tozlarının alınma texnologiyası işlənib hazırlanmış, qalınlıqları  $\approx 200$  nm olan nazik təbəqələr və narın tozları alınmışdır.

**2.** Məhlula trietanolamin komponenti əlavə olunmadan alınan PbSe tozunda eni 376 nm, uzunluğu 3-4 mkm, əlavə olunduqda isə uzunluğu 5-6 mkm, eni 150 nm olan nanoçubuqlar müşahidə olunmuşdur.

**3.** PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin ellipsometrik ölçmələrinin nəticələri "Graphical analisys" proqramı ilə araşdırılmış və PbSe üçün tapılan E=2,5 eV qiymətinin nəzəri hesablanmış E=2,3 eV qiymətinə yaxın olub m=0 ikiölçülü (2D) halına və Brüllen zonasının L<sub>4</sub> $\rightarrow$ L<sub>6</sub>-a, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> üçün isə E=3,5 eV olub L<sub>5</sub> $\rightarrow$  L<sub>6</sub> keçidinə uyğunluqları göstərilmişdir. **4.** Rentgen difraksiya spektrlərində PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> –də 20 bucaqları üst-üstə düşür, PbS-də isə bu nisbətən kiçik bucaqlara tərəf yerini dəyişir. PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> və PbS-də (111) müstəvilərindən əksolmaya uyğun piklərin bucaqları arasındakı fərq 20 $\approx$ 0,9° olduğu halda, bucaqlar böyüdükcə bu fərq tədricən arataraq (422) müstəvilərindən əksolma üçün 20 $\approx$ 3° olmuşdur.

5. Selenin kükürdlə yarı əvəzlənməsi nəticəsində Raman səpilmə spektrində müşahidə olunan piklərin nisbətən böyük tezliklərə (70 sm<sup>-1</sup>) doğru sürüşməsinin (111) müstəvisində səpilməyə zəmin yaradan nanohissəciklərin kristallit ölçülərinin artması ilə bağlılığı göstərilmişdir. Spektrin ~ 254 sm<sup>-1</sup> –də müşahidə olunan maksimumu elmi ədəbiyyatda Se<sub>8</sub> halqalarının mövcudluğu ilə əlaqələndirilir. 120÷122 sm<sup>-1</sup> –də müşahidə olunan piklər isə həm eninə, həm də uzununa fononların birgə iştirakı olduğu haldakı səpilməni göstərir.

**6.** PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nümunələrində spektrin infraqırmızı oblastında müşahidə olunan müxtəlif tezliklərə uyğun piklərin aid olduğu funksional qruplar identifikasiya olunmuş və həmin təbəqələr üçün Taus formuluna əsasən təyin olunan qadağan zonanın eninin qiymətlərinin 0,3÷0,39 eV arasında dəyişməsi və ədəbiyyatda göstərilən qiymətlərlə uyğunluğu müəyyən edilmişdir. Qarışıq məhlulda trietanolaminin miqdarı artdıqca alınan PbS nazik təbəqəsinin qadağan zonası azalır trietanolaminin iştirak etmədiyi halda bu kəmiyyət özünün maksimum qiymətini alır.

#### Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti:

Təqdim olunan dissertasiyada kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin optik udulma spektrlərinin analizi göstərir ki, fundamental udulma kənarı və o cümlədən optik qadağan zonalarının eni Eg~0,347÷0,392 eV intervalında dəyişərək spektrin infraqırmızı oblastına düşür. Bu nəticələr göstərir ki, tədqiq olunan nümunələr dar zolaqlı yarımkeçirici olub, sadə alınma texnologiyası ilə yanaşı, infraqırmızı detektorlarda perspektiv tətbiq imkanlarına malikdir. Aparılan tədqiqatlar göstərir ki, qeyd olunan metodla alınan PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nanohissəciklərinin effektiv ölçülərini məqsədyönlü idarə etməklə tələb olunan qeyri-xətti optik xassələrə, ion selektiv sensor xüsusiyyətlərinə malik optik çeviricilərin və sensorların aktiv işçi elementlərini almaq mümkündür. Kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan PbS, PbSe və  $PbS_{0,5}Se_{0,5}$  nanohissəcikli nazik təbəqələr spektrin orta infraqırmızı oblastında nisbətən zəif udulma əmsalına malik olduğundan passiv fiber ötürücülərdə tətbiq oluna bilər.

İşin aprobasiyası. Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı konfranslarda məruzə edilmişdir: 15th International Conference on "Technical and Physical Problems of Electrical Engineering" (ICTPE-2019), İstanbul, Turkey, 14-15 October 2019; 16 th International Conference on "Technical and Physical Problems of Electrical Engineering" (ICTPE-2020) İstanbul, Turkey, 12-13 October 2020; "Technical and Physical Problems of Electrical Engineering" (ICTPE-2023), İstanbul, Turkey, 31 October 2023; Naxçıvan Muxtar Respublikasının 100 illiyi və Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutu alimlərinin yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Konfrans, Naxçıvan, 5-8 iyun 2024; İnternetional Conference Advanced Laser Technologies, ALT24, Vladivostok, Russia, 23-27 September 2024.

**Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.** Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutu və Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Təbii Ehtiyatlar İnstitutu.

**Dissertasiyanın strukturu və həcmi.** Dissertasiya işi giriş, V fəsil, nəticələr və 124 adda istinad edilmiş ədəbiyyatın biblioqrafik siyahısından ibarət olmaqla, 132 səhifədə şərh olunmuşdur. Dissertasiya işində 59 şəkil, 7 cədvəl vardır. Giriş – 24204 işarə sayı, I fəsil – 48381 işarə sayı, II fəsil – 30235 işarə sayı, III fəsil –22870 işarə sayı, IV fəsil – 9608 işarə sayı, V fəsil –23859, Nəticə – 3742 işarə sayından ibarətdir.

Dissertasiya işinin ümümi həcmi cədvəl, şəkil, ədəbiyyat siyahısı istisna olunmaqla 162899 işarədən ibarətdir.

Nəşrlər. Dissertasiyanın işinin məzmunu 15 elmi əsərdə, 9 məqalə və 6 konfrans materialı şəklində nəşr edilmişdir. Məqalələrdən dördü xaricdə, beynəlxalq bazalara daxil olan jurnallarda, ikisi isə təkmüəllifli olmaqla respublikada çap edilmişdir.

**Girişdə** dissertasiya işinin aktuallığı, elmi ədəbiyyatda öyrənilmə səviyyəsi və texnikada tətbiq sahələrindən bəhs edilmişdir. Dissertasiya nanostrukturlu materialların fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi və onların müasir texnologiyalarda istifadəsinin artırılması məsələlərini əhatə edir. Bu materialların spesifik xassələrinin elmi tədqiqatlara inteqrasiya edilməsini və onların texniki tətbiq sahələrində daha effektiv istifadəsi araşdırılmışdır. Elmi yeniliyi, nanoölçülü materialların yeni sintez metodları və onların xassələrinin tənzimlənməsi üzrə təklif edilən yanaşmalarda özünü göstərir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar, nanomaterialların hazırlanması, xarakterizasiyası və onların müxtəlif sahələrdə istifadəsi ilə bağlı tədqiqat nəticələrini əhatə edir. Dissertasiya işinin aprobasiya dərəcəsi verilmişdir.

Birinci fəsildə PbS, PbSe və PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqələrinin tədqiqi ilə bağlı ədəbiyyat icmalı araşdırılır. Kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınmış PbS, PbSe və PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqələrinin və tozlarının texnikada geniş tətbiq imkanlarından xalkogenidlərinin (PbS, PbSe,  $PbS_{0.5}Se_{0.5}$ ) qurğuşun strukturu ədəbiyyat materiallarından əldə edilən məlumat əsasında müqayisəli təhlil edilmişdir. Kimyəvi çökdürmə üsulunun tətbiq baxımından daha keyfiyyətli və əlverişli üsul olmasından geniş bəhs edilmişdir. Ədəbiyyat materiallarının araşdırmasından belə bir nəticəyə gəlmək mümkündür ki, kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbX(S,Se,Te) yarımkeçirici nazik təbəqələri elektrotexnikada daha geniş tətbiq olunur. Qeyd edilir ki, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0.5</sub> yarımkeçirici nazik təbəqələrinin optik xassələri lazımınca öyrənilməmişdir.

Raman ölçmələrində eninə və səth fonon modları adətən simmetriya məhdudiyyətləri ucbatından müşahidə olunmur. Bu qəbildən olan tədqiqatlar göstərir ki, PbS, PbSe, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqələrində səth layları və laylarla bağlı yaranan defektlər fiziki parametrlərin də idarə olunmasında mühüm rol oynayır. Həmçinin ədəbiyyat materiallarından məlum olur ki, PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqələrinin kvant məhdudlanma effektləri aşağı ölçülü yarımkeçiricilərin dielektrik funksiyasına ciddi təsir edir.

**İkinci fəsildə** Ədəbiyyat materiallarına istinadən PbS, PbSe, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0.5</sub> alınma texnologiyası, bu metodun üstünlüklərindən qısaca bəhs edilir. Sonra isə dissertasiya işində istifadə olunan materialların (PbS, PbSe, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0.5</sub>) nazik təbəqələrinin alınma texnologiyası haqqında nəticələr şərh olunur. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə 40°C temperaturda PbS nazik təbəqəsinin və tozunun alınması üçün trietanolamin

komponentinin miqdarına əsasən nazik təbəqənin alınma keyfiyyəti araşdırılmışdır. Məhlulda qurğuşun asetat komponentinə əsasən PbS birləşməsinin çıxımı təyin olunmuşdur.

PbSe tozuna uyğun ədəbiyyat materiallarından götürülmüş əmələgəlmə entalpiyası, entropiyası və Gibbs enerjisi kimi termodinamik parametrlərin qiymətlərindən istifadə etməklə aparılmış reaksiyanın yekun tənliyinə əsasən reaksiyanın termodinamik parametrləri hesablanmışdır. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə PbSe, PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqələri və tozları həm otaq, həm də 60°C temperaturda alınmışdır. PbSe nazik təbəqəsinin alınmasında məhlulda trietanolamin komponentinin reaksiyanın gedişatına təsiri qeyd olunmuşdur. PbSe tozunun kimyəvi və mineroloji tərkibi göstərilmiş, bu həmçinin qurğuşun yodametrik metodla da təyin edilmişdir.

Kimyəvi çökdürmə yolu ilə otaq temperaturunda PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0.5</sub> bərk məhlulun nazik təbəqəsi və tozunun alınma texnologiyasından bəhs edilmiş, ölçü metodları təsvir edilmişdir. Reaksiyanın gedişatına trietanolamin komponentinin təsiri öyrənilmişdir. PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqə və tozlarının element analizləri çəkilmiş, enerjidispersiya spektrləri verilmişdir. Trietanolamin komponentli (dördkomponentli) və trietanolamin komponentsiz (üçkomponentli) məhlulda alınmış PbSe tozunun morfoloji və mikroskopik quruluşları çəkilmişdir. Üçkomponentli və dördkomponentli məhlulda 60°C temperaturda alınmış PbSe nazik təbəqələri və tozlarının nanoquruluşunda nanoçubuqlar müşahidə olunmuşdur.

Dissertasiyanın Üçüncü fəslində kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərinə (PbS, PbSe və  $PbS_{0.5}Se_{0.5}$ ) məxsus nazik təbəqələrin quruluş xüsusiyyətlərində baş verən dəyişikliklər və Raman səpilməsinə təsir mexanizmləri detallı şəkildə aydınlaşdırılmışdır.

Bu araşdırmalar zamanı PbS, PbSe və PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqələrinin tərkibindəki kristallitlərin ölçüləri Debye-Scherrer düsturu vasitəsilə müəyyən edilmişdir. Bu düstur materialın kristal quruluşunu müəyyən edərək, nanomaterialların xüsusiyyətlərini başa düşməyə kömək edir. Kristallitlərin ölçüsü, nanomaterialların optik, elektrik və mexaniki xüsusiyyətlərinə birbaşa təsir göstərir.

Hesablamalardan əldə olunan nəticələr cədvəl şəklində təqdim olunmuşdur ki, bu

da müxtəlif nümunələrdən alınan nəticələr arasında müqayisəli təhlillər aparmağı asanlaşdırır.

Həmçinin təbəqələrin keyfiyyətini və onların müvafiq materialların tətbiqinə uyğunluğunu qiymətləndirmək məqsədilə, Raman spektrlərinin intensivliyi və genişliyi kimi parametrlər də nəzərdən keçirilmişdir.

Bu tədqiqat kimyəvi çökdürmə üsulu ilə əldə edilən qurğuşun xalkogenidlərinin struktur xüsusiyyətlərini anlamaqla yanaşı, yeni nanomaterialların inkişafı üçün vacib məlumatlar təqdim edir. Eyni zamanda bu tədqiqat, optoelektronika və enerji saxlama sahələrində potensial tətbiqlər üçün də perspektivlər açır.

Dissertasiyanın **Dördüncü fəslində** əsas məqsəd kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərinin (PbS, PbSe, PbSSe) nazik təbəqələrinin elektrik keçiricilik xüsusiyyətlərinin nanoölçülü kristallitlərin ölçülərindən və xalkogenidlərin miqdarından asılı olaraq  $\sigma$  –nın dəyişmə mexanizmlərinin araşdırılmasıdır. Bu tədqiqatın əsas mahiyyəti yarımkeçirici materialların xüsusiyyətlərini başa düşmək və onların tətbiq potensialını öyrənmək məqsədini güdür.

Bu məqsədə çatmaq üçün kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərinin nazik təbəqələrinin elektrik keçiriciliyinin  $\sigma(T)$  temperaturdan asılılığı T = 177 ÷ 311 K temperatur intervalında ölçülmüşdür. Elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı materialların termik və elektrik xüsusiyyətləri arasında əlaqəni ortaya qoyur. Tədqiqatda Lno-nın 1000/T-dən asılılığının meyl bucağının tgα-nın təyin edilməsi tədqiq olunan maddələrin qadağan zonalarının eninin (Eg) təcrübi olaraq müəyyən edilməsinə imkanvermişdir.

Alınan nəticələr cədvəl şəklində təqdim edilmişdir ki, bu isə müvafiq xalkogenidlərin qadağan zonalarının eninin müxtəlif tərkiblərə görə dəyişməsini asanlıqla müqayisə etməyə imkan yaratmışdır. Qadağan zonalarının eninin qiymətinin dəyişməsi yarımkeçirici materialların optik və elektrik xüsusiyyətlərinə birbaşa təsir edir.

Kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərinin nazik təbəqələrinə məxsus nanoölçülü kristallitlərin ölçülərindən asılı olaraq qadağan zonalarının eninin (Eg) təcrübi qiymətlərinin dəyişmə mexanizmlərinin müqayisəli təhlili Fəsil 1-də uyğun tərkiblərin Rentgen difraksiya səpilmə əyrilərindən hesablanan nanoölçülü kristallitlərin ölçüləri ilə uzlaşır. Rentgen difraksiya analizi materialın kristal quruluşunu, simmetriyasını və növbəti tədqiqatlarda onun fiziki-kimyəvi xassələrini anlamağa kömək edir.

Bu müqayisəli təhlil nəticəsində nanoölçülü kristallitlərin ölçülərinin onların elektrik və optik xüsusiyyətləri ilə necə əlaqəli olduğu aydınlaşdırılmışdır. Nanoölçülü kristallitlərin ölçülərinin, materialın enerji səviyyələrinin strukturuna, qadağan zonasının eninə və onun keçiricilik xüsusiyyətlərinə birbaşa təsiri müəyyən edilmişdir.

Dissertasiyanın **Beşinci fəslində** PbS, PbSe və PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>nazik təbəqələrinin udma spektrləri ətraflı şəkildə tədqiq edilmişdir. Bu tədqiqatın əsas məqsədi yarımkeçirici materialların optik xassələrinin anlaşılmasını və qadağan zonalarının eni kimi mühüm parametrlərin müəyyənləşdirilməsini təmin etməkdir. Tədqiqatın bir hissəsində kimyəvi çökdürmə prosesi zamanı trietanolaminin (TEA) məhluldakı miqdarını dəyişdirmək yolu ilə alınan PbS nazik təbəqələrinin optik xassələri müqayisəli şəkildə təhlil edilmişdir. TEA-nın miqdarı, çökdürmə prosesinin dinamikasına və nəticədə əldə olunan nanomaterialların struktur və optik Müxtəlif xüsusiyyətlərinə əhəmiyyətli təsir göstərir. Trietanolamin konsentrasiyalarında PbS nazik təbəqələrinin optik xassələrinin dəyişiklikləri araşdırılmışdır. Eyni zamanda PbS, PbSe və PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqələrinin Taus düsturu vasitəsilə qadağan zonalarının eninin müəyyən edilməsi ilə bağlı asılılıqlar qurulmuşdur. Bu düstur materialların udma spektrinin analizində istifadə olunur və qadağan zonasının eni ilə bağlı mühüm məlumatlar təqdim edir. Nəticələr materialların enerjiləri arasındakı boşluğun ölçülməsi üçün dəyərli göstəricilər vermişdir.

PbSe və PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqələrinin optik ölçmələri həyata keçirilmişdir. Zonalararası keçidlərin strukturlarını daha dəqiq ayırd etmək və kritik nöqtələri müəyyənləşdirmək məqsədilə dielektrik funksiyasının eksperimental qiymətlərinin diferensiallanmasından istifadə edilmişdir. Bu yanaşma materialın optik xassələrinin daha dərindən anlaşılıb, onların enerji səviyyələri arasında olan əlaqələrin daha dəqiq təhlilinə imkan yaratmışdır.

Nəzəri fittinq prosesi "Graphical Analysis" proqramı vasitəsilə həyata

keçirilmişdir. Bu proqram alınan eksperimental məlumatların analizi üçün təsirli bir vasitədir. Hər iki nazik təbəqə üçün kompleks dielektrik funksiyanın həqiqi və xəyalı hissələrinin birinci və ikinci tərtib törəmələrinin spektral asılılıqları qurulmuşdur.

PbSe və PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqələri üçün fittinq prosesi edilərək ədəbiyyatlara uyğun kritik nöqtələr də təyin edilmişdir. Bu kritik nöqtələr materialların enerji səviyyələrindəki əhəmiyyətli keçidləri göstərir və yarımkeçiricilərin optik xüsusiyyətlərini qiymətləndirmək üçün vacibdir.

Eyni zamanda PbS, PbSe və PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nümunələrində spektrin infraqırmızı oblastında müşahidə olunan müxtəlif tezliklərə uyğun piklərin aid olduğu funksional tiplər tapılmışdır. Bu piklərin analizi materialların elektromaqnit spektri ilə qarşılıqlı təsirini öyrənməyə və onların optik xüsusiyyətlərinin fundamental aspektlərini anlamağa imkan yaradır. Həmin təbəqələr üçün qadağan zonaların eni Taus düsturu vasitəsilə dəqiq hesablanmışdır.

Bu tədqiqatın nəticələri PbS, PbSe və PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqələrinin optik xassələrinin başa düşülməsi və onların gələcəkdəki tətbiqləri üçün geniş perspektivlər açır. Əldə edilən məlumatlar, yarımkeçirici nanomaterialların optoelektronika, fotonika və digər sahələrdə istifadəsi üçün dəyərli əsas yaradır.

# I FƏSİL QURĞUŞUN XALKOGENİDLƏRİ ƏSASINDA DAR ZOLAQLI YARIMKEÇİRİCİ SİSTEMLƏRİN SİNTEZ ÜSULLARI OPTOELEKTRON VƏ QURULUŞ XASSƏLƏRİ HAQQINDA MƏLUMAT

#### 1.1. PbS(Se) nümunələrinin alınma texnologiyası

PbSe nazik təbəqələri ucuz başa gələn və yarımkeçirici xassələrə malik olduqları üçün bir çox tədqiqatçıların diqqətini cəlb edir [107 p.1, 43 p.103]. PbSe nazik təbəqəsinin alınmasında bir çox metodlardan istifadə olunur. Bunlara misal olaraq elektroçökmə üsulu[48 p.910], kimyəvi çökdürmə üsulu[112 p.447], elektrokimyəvi atom təbəqəsinin epitaksiyası üsulu [124 p.1169], impulslu lazer çökdürmə üsulu [65 p.118], fotokimyəvi üsul [110 p.230], molekulyar şüa epitaksiyası üsulu [53 p.5156] və impulslu lazer çökdürmə üsullarını [110 p.230] göstərmək olar. Son dövrlər qurğuşun xalkogenidləri nazik təbəqələr və nanostrukturlar halında geniş tətbiq olunur [32 c. 474]. Xüsusi olaraq PbS hissəcikləri arasındakı məsafənin ölçülərini bir neçə nanometrə qədər azaltdıqda onun quruluşunda və digər xassələrində əhəmiyyətli dəyişikliklər baş verir [41 p.131]. Qurğuşun xalkogenidlərinin elektrofiziki xassələri stexiometrik tərkib dərəcəsindən güclü asılı olur: qurğuşun atomlarının tərkibdə nisbi artıqlığı n - tip keçiriciliyə, kükürd atomlarının artıqlığı isə p - tip keçiriciliyə səbəb olur. Müasir dövrdə qurğuşun sulfid əsasında nazik təbəqələrin və nanostrukturların alınmasında iki əsas istiqamət üstünlük təşkil edir: birinci-vakuumda termik çiləmə və məhluldan kimyəvi çökdürmə. Vakuumda termik çiləmə metodu barəsində [23 c.113, 28 c.1256] işlərdə ətraflı məlumat verilmişdir. PbS nazik təbəqəsinin alınmasının məlum metodlarından öz sadələyi və effektivliyi ilə daha çox diqqət cəlb edəni xalkogenizator qismində tiamidlərdən, ilk növbədə tiomoçevinadan istifadə etməklə məhluldan kimyəvi çökdürmə texnologiyasıdır [118 p.104]. PbX(X=S,Se,Te) nazik təbəqələrinin alınmasında kimyəvi çökdürmə [100 p.10, 72 p.139], elektrolitik yolla çökdürmə [117 p.1321], atom epitaksiyası [124 p.1169], fotokimyəvi [105 p.185], impuls lazer çökdürmə [72 p.139] vakuum tozlandırma[85 p.48]

və s. üsullardan istifadə olunur. Bunlardan kimyəvi çökdürmə üsulu daha geniş istifadə olunur, çünki bu üsul ucuz və texnoloji cəhətdən əlverişli olmaqla yanaşı, həm də bu üsulla alınan təbəqələr keyfiyyətliliyi ilə seçilir. Həmçinin kimyəvi çökdürmə üsulunun otaq temperaturunda və otaq temperaturuna yaxın temperaturda aparılması, materialın resorbsiya sürətinin dəqiq olaraq tənzimlənməsi, materialı təşkil edən komponentlərin konsentrasiyalarının nisbətlərinin məqsədyönlü tərzdə seçilə bilinməsi və ən əsası isə maddənin stexiometrik tərkibinin saxlanılması da kimyəvi çökdürmə üsulunun hərtərəfli əlverişli olmasının sübutudur. Əvvəllər elektroçökmə (Molin və Dikusar, 1995), kimyəvi çökdürmə üsulu(Qrozdanov və başqaları, 1999), elektrokimyəvi atom təbəqəsi epitaksiyası üsulu(Vaidyanathan və digərləri, 2004), fotokimyəvi (Zhu və digərləri, 2001) kimi bir neçə üsul var idi. Molekulyar şüa epitaksiyası (Gautier 1998) və impuls lazer çöküntüsü (Rumianowski 2003) metodu PbSe nazik təbəqələrinin çökdürülməsində istifadə edilirdi. Son illərdə yarımkeçiricilərin nazik təbəqələri günəş elementləri (Ristov və digərləri, 2001; Messina və digərləri, 2007; Anuar və digərləri, 2008), optoelektronik cihazlar, fotokeçiricilər, sensor və infraqırmızı detektorlar sahəsində geniş maraq oyatmışdır [14 c.46]. Hər bir nazik təbəqə çöküntü texnikasının öz üstünlükləri və mənfi cəhətləri var. Lakin sadə, mürəkkəb alətlər tələb olunmayan, minimum material itkisi və böyük sahələrdə çöküntünün qənaətli üsulu olan kimyəvi çökdürmə texnikası tədqiqatçıları maraqlandırır. Ədəbiyyat materiallarına nəzər saldıqda [66 p.113 ] PbSe nazik təbəqəsi, tərkibində qurğuşun nitrat və natrium selenat olan sulu məhluldan şüşə substratın üzərinə kimyəvi olaraq çökdürüldüyünün şahidi oluruq. Trietanolamin çökmə zamanı kompleksləşdirici argent kimi istifadə olunur. Elektrokimyəvi çökdürmədə tiomoçevinanın sulu məhlulunda metalın anod həllolunması aparılır. Sulfid təbəqəsinin əmələgəlmə prosesi iki mərhələdə baş verir: anodda metal ionlarının yaranması və metal ionlarının xalkogenizatorla qarşılıqlı təsiri. Prosesin bir çox müsbət cəhətlərinin olmasına baxmayaraq elektrik cərəyanından istifadə olunduğuna görə bu üsul iqtisadi cəhətdən sərfəli deyildir. Bundan başqa prosesin gedişində amorf və nahamar təbəqələr alındığına görə geniş praktiki tətbiqində bir çox maneələr yaranır. Kimyəvi çökdürmə prosesi iqtisadi cəhətdən səmərəlidir və sənayedə geniş miqyasda istifadə edilmişdir. Kimyəvi çökdürmə üsulu maye məhlullardan mürəkkəb yarımkeçiricilərin hazırlanması üçün faydalı olan

üsullardan biridir [68 p.2575, 112 p.447, 61 p.1528]. Kimyəvi çökdürmə üsulu, metal xalkogenidlərin nazik təbəqələrinin istehsalında geniş istifadə olunmasının bir sıra səbəbləri var. Bu metodun əsas üstünlükləri arasında idarə olunan şərtlər, yüksək keyfiyyətli təbəqələr, iqtisadi effektivlik və böyük miqyasda istehsal da var. Məhlulun pH, temperatur və konsentrasiyasını dəyişdirərək, çöküntü prosesini dəqiq idarə etmək mümkündür. Bu istənilən qalınlıqda və keyfiyyətdə nazik təbəqələrin əldə olunmasına imkan yaradır. Buxar fazalı sintetik yollarla müqayisədə, kimyəvi çökdürmə üsulu daha az enerji istehlak edir və daha az material itkisi ilə nəticələnir. Həmçinin bu üsul böyük miqyasda tətbiq oluna bildiyindən sənaye istehsalı üçün əlverişlidir. Müxtəlif metal xalkogenidlərin sintezini təmin edə bilir, bu da müxtəlif tətbiq sahələrində istifadəni asanlaşdırır.

Bununla yanaşı, bu metodun bəzi çətinlikləri də mövcuddur, çöküntü prosesinin optimallaşdırılması üçün tələb olunan dəqiqlik və çeviklik. Lakin düzgün idarə edildikdə kimyəvi çökdürmə üsulu müasir materialların istehsalı üçün effektiv və sərfəli bir seçimdir [19 c.30]. Kimyəvi çökdürmə üsulu yüksək gərginlikli avadanlıq tələb etmir və otaq temperaturunda işləyir. Elə buna görə də kimyəvi çökdürmə üsulu digər üsullardan ucuz başa gəlir. Bunun üçün yeganə tələb bir neçə ümumi kimyəvi maddədən ibarət məhlulu seçmək və üzərinə çökdürüləcək mikraskopik şüşənin olmasıdır. Kimyəvi çökdürmə üsulunda komponentlər həm toz şəklində laboratoriya stəkanının dibində, həm də nazik təbəqə şəklində mikroskopik şüşəsinin üzərində birləşmə əmələ gətirir. Kimyəvi çökdürmə üsulu adətən metal xalkogenidlərdən (əsasən oksidlər, sulfidlər və selenidlər) və daha az yayılmış ion birləşmələrindən ibarət bircins nazik təbəqələrin alınması üçün heterogen nüvələşmədən (sulu ionların bərk səthə çökməsi və ya adsorbsiyasından) istifadə edərək alınır [81 p.938]. Kimyəvi çökdürmə üsulu standart istehsal üsuludur [78 p.1]. O, 1960-cı illərdə ABŞ-da işlənib hazırlanmışdır və selenourea, qurğuşun asetat, kalium yod və digər birləşmələrin təsiri ilə su hamamında yuyulmuş substrat üzərində aktiv maddənin çökməsinə əsaslanır. Kimyəvi çökdürmə üsulu son onilliklərdə geniş şəkildə istifadə edilmiş və hələ də infraqırmızı detektorlarda istifadə olunan PbSe nazik təbəqəsinin alınmasında ən geniş yayılmış üsuldur. Çünki bu emal üsulu ilə əlaqəli texnoloji məhdudiyyətlərə görə, hazırda kommersiyalaşdırılan ən böyük PbSe detektor formatı 1x256 elementdən ibarət xətti massivdir [49 p.477]. [1 s.126] – də qeyd olunduğu kimi son 20-30 ildə məhluldan kimyəvi çökdürmə metodu Q. A. Kitayev və onun yetirmələrinin Ural Dövlət Universitetində (Rusiya) [118 p.104], K. Çopranın rəhbərliyi altında tədqiqatçılar qrupunun Hindistan Texnoloji İnstitutunda (Hindistan), Y. A. Ugay tərəfindən Voronej Dövlət Universitetində (Rusiya), həmçinin D. E. Bode tərəfindən elmi-tədqiqat mərkəzində Santa Barbara (ABŞ) və bir sıra digər tədqiqatçılar tərəfindən yerinə yetirilmişdir. Nazik təbəqələrin məhluldan kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınması texnologiyasının başqa metodlarla müqayisədə üstünlüyünü qiymətləndirərkən, onun yüksək istehsal qabiliyyətli və iqtisadi cəhətdən sərfəli olmasını, texnoloji cəhətdən sadəliyi, nazik təbəqələrin mürəkkəb formalı və müxtəlif təbiətli altlıqlarda alınmasını, həmçinin yüksəktemperaturlu qızdırılma tələb etməyən, təbəqənin üzvi ionlar və molekullarla aşqarlanması mümkünlüyünü xüsusi qeyd etmək lazımdır.

#### 1.2. PbSe, PbS və PbSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> yarımkeçirici sistemlərinin quruluş xüsusiyyətləri

Son illər qurğuşun xalkogenidləri üzərində aparılan elmi tədqiqatlar, bu maddələrdə gedən proseslərin fiziki mexanizmlərini anlamaq üçün quruluş tədqiqatlarının mühüm əhəmiyyət kəsb etdiyini göstərir. Bu kontekstdə təqdim olunan məqalədə [24 c.925] toz halında olan PbS və PbSe maddələri qaynar injeksiya metodu ilə hazırlanmışdır. Bu metod, yüksək temperaturda materialların sintezini təmin edərək, daha keyfiyyətli və homogen tozların əldə olunmasına imkan tanıyır.

Hazırlanan toz halındakı nümunələrdən vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə nazik təbəqələr alınmışdır. Bu təbəqələrin quruluş, optik və elektrik xassələri ətraflı şəkildə tədqiq olunmuşdur. Rentgen difraksiya analizləri, termik buxarlandırma üsulu ilə alınan nazik təbəqələrin kubik quruluşa malik olduğunu göstərir [102 p.1]. Bu materialların kristal quruluşunun və müvafiq xassələrinin daha dərindən başa düşülməsinə kömək edir.

Enerji dispersiv Rentgen analizi (EDX) nəticələrinə əsasən Pb-S sistemində kükürd artıqlığı və Pb-Se sistemində isə qurğuşun artıqlığı aşkar edilmişdir. Bu artıqlıqlar materialların kimyəvi tərkibini və onların fiziki-kimyəvi xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişdirən mühüm faktorlardır. Kükürd artıqlığı Pb-S sistemində kükürdün konsentrasiyasının artmasına səbəb olur ki, bu da materialın optik, elektrik və termal xassələrini birbaşa təsir edir. Kükürdün miqdarının artması yarımkeçirici xüsusiyyətlərin inkişafına və materialın enerji zonasının genişlənməsinə gətirib çıxara bilər. Eyni zamanda, Pb-Se sistemindəki qurğuşun artıqlığı qurğuşunun konsentrasiyasının yüksək olması ilə bağlıdır ki, bu da materialın elektrik keçiriciliyini və digər fiziki xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Qurğuşunun artması materialın elektrik keçiriciliyini artıraraq onun yarımkeçirici xüsusiyyətlərini daha da inkişaf etdirə bilər. Hər iki sistemdəki artıqlıqlar, yalnız kimyəvi tərkibin deyil, həm də materialların tətbiq sahələrindəki xüsusiyyətlərinin təhlilində vacib bir rol oynayır. Bu artıqlıqların anlaşılması və yeni materialların hazırlanması, onların effektivliyinin artırılması və spesifik tətbiq sahələrindəki pxassələrinin optimallaşdırılması üçün vacibdir.

Texnoloji rejimdən asılı olaraq, PbS və PbSe-ə məxsus nanohissəciklərin ölçüləri 1.32–2.26 nm və 1.28–2.48 nm intervallarında dəyişir.

Quruluş və səht morfologiyası müəllif tərəfindən [42 p.606, 54 p.465703] araşdırılmışdır. Məlumdur ki, kiçik ölçülərə və bu ölçülərə görə paylama imkanına malik olmaq nanostrukturlu materialların fiziki-kimyəvi xassələrinin təyin edilməsində vacib rol oynayır [9 s.50]. [52 p.1]-də PbSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> tozunda diametri 2 nm ilə 4,5 nm və uzunluğu 12 nm ilə 24 nm arasında dəyişən nanoçubuqlar müşahidə olunmuşdur. PbSe nanostrukturlarını qurğuşun təbəqələrinin kimyəvi buxar çökmə qurğusunda (CVDchemical vapor deposition) selenlə zənginləşdirilməsi üsulu ilə sintez etmişdir. Tədqiqat zamanı qurğuşun təbəqələr t=300÷450°C intervalmı əhatə edən müxtəlif temperatur zonalarına yerləşdirilmişdir. Skanlayıcı elektron mikroskopiyasının (SEM) nəticələri [42 p.606] göstərir ki, alınan PbSe təbəqələri fərqli səht morfologiyasına malikdir. Müəyyən olunmuşdur ki, aşağı temperaturlar oblastında yerləşdirilən qurğuşun təbəqələri üzərində alınan PbSe nanostrukturları təpəciklər şəklində, daha yüksək temperaturlu qurğuşun təbəqələri üzərində yetişdirilən PbSe nanokristalları isə nanokublar və nanoçubuqlar şəklində olur. Alınan maddələrin faza və tərkibi Rentgen difraksiya və fotoelektron Rentgen spektroskopiyası metodları ilə identifikasiya olunmuşdur. Bu tədqiqatların nəticələri göstərir ki, PbSe-nin ilkin fazası 300°C-dən formalaşmağa başlayır və 450°Cdə tamamlanır. Fotoelektron Rentgen spektroskopiya eksperimentlərinin nəticələri göstərir ki, alınan tərkiblərdə selen(Se) fərqli konsentrasiyaya malik olur. Bu istiqamətdə anoloji tədqiqatların [88 p.1480] müəllifləri tərəfindən sintez olunmuş bərk fazalı Pb-Se sistemlərinin nazik təbəqələri Rentgen difraksiya, Rentgen fotoelektron spektroskopiya və Oje-spektroskopiya metodları ilə tədqiq olunmuşdur. Rentgen şüalarının difraksiyası (XRD), UV-Vis spektrofotometri, skan edən elektron mikroskopiyası, enerji dispersiv rentgen şüalarının difraksiyası, ötürücü elektron mikroskopiyası (TEM) kimi nazik təbəqənin xarakteristikasını əldə etməyə imkan verən metodlardır [121 p.82]. Rentgen şüalarının difraksiyası (XRD) kristal materialın fazasını, kristal quruluşu, kristal oriyentasiyası və kristal ölçüsü haqqında məlumatları öyrənmək üçün istifadə olunan sürətli və güclü bir texniki metoddur [78 p.1]. Rentgenfaza analizlərinin nəticələri göstərir ki, tədqiq olunan nümunələr əsasən iki fazadan (PbSe və PbSeO<sub>3</sub>) ibarətdir. Müəyyən olunmuşdur ki, Pb-Se sistemlərinin nazik təbəqələri quruluşuna və tərkibinə görə qeyribircinsdir. Alınan nazik təbəqələrin qalınlığı boyunca qeyri-bircinsliliyin artması defektlərin yaranmasına gətirir [88 p.1480]. Elmi ədəbiyyatda PbSe-nin Rentgen fotoelektron spektroskopiyası metodu ilə tədqiqi maraqlı nəticələr əldə etməyə imkan vermişdir. Bu tədqiqatlar göstərir ki, PbSe-də ~530,5 eV rabitə enerjisinə malik komponentlər PbO (qurğuşun oksid) və ya PbSeO (qurğuşun selen oksid) məxsus valent hallarının mövcüdluğu ilə bağlı ola bilər [123 p.3040]. Qeyd edək ki, bu istiqamətdə daha dolğun məlumatların əldə olunması üçün əlavə eksperimentlərin aparılmasına zərurət vardır. Skanedici elektron mikroskopiyası tədqiqatlarının nəticələri göstərir ki, PbSe-nin nazik təbəqələrinin səthində yaranan mikrokristallik oblastların ölçüləri 0,2-0,25 mkm intervalında dəyişir [35 c.99]. Tədqiq olunan məqalədə həmin mikrokristallik oblastlar daxilindəki nanoölçülü kristallitlər haqqında əsaslı dəlillər mövcüd deyildir.

Son onilliklərdə aparılan tədqiqatların müqayisəli təhlili göstərir ki, qurğuşun selenid (PbSe) əsasında hazırlanan fotokeçirici detektorların işini əsasən sensibilizasiya prosesi müəyyən edir [108 p.190]. Buna görə də, sensibilizasiya prosesinin mexanizmilərinin hərtərəfli izahı üçün quruluş xassələrində mikro səviyyədə baş verən dəyişikliklərə dair təsdiqedici təcrübi nəticələrin olması mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Qeyd olunan nəticələrə nail olmaq üçün, yəni sensibilizasiya müddətində qurğuşun selenidin (PbSe) quruluş xassələrində baş verən dəyişikliklərin inkişaf istiqamətlərini müəyyən etmək üçün işdə Rentgen, fotoelektron spektroskopiyası (XPS) və Rentgen şüalarının difraksiyası (XRD) metodları tətbiq edilmişdir. Yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik olan elektron mikroskopu vasitəsilə sensibilizasiya prosesinin mexanizmiləri mikrosəviyyədə izah edilərək mikroquruluşda baş verən dəyişikliklər dəqiq identifikasiya olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, qurğuşun selenidin (PbSe) fotokeçiricilik xarakteristikaları yük ayrılma modeli ilə daha uğurlu izah oluna bilər [108 p.190].

#### 1.3. PbSe, PbS vəPbSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> yarımkeçirici sistemlərinin optik xassələri

Dar qadağan zonalı yarımkeçiricilərdə kolloidal kvant nöqtələrinin varlığını və onların xüsusiyyətlərini aşkar etmək üçün spektrin infraqırmızı oblastında qeyri-xətti optik xassələrin tədqiqi olduqca əhəmiyyətlidir. Bu cür tədqiqatlar, kvant nöqtələrinin unikal xüsusiyyətlərini anlamaq və onların potensial tətbiq sahələrini müəyyən etmək baxımından kritik rol oynayır.

Kolloidal kvant nöqtələri öz ölçülərinə görə elektromaqnit spektrinin müxtəlif hissələrində fərqli optik xüsusiyyətlər göstərirlər. İnfraqırmızı oblastda qeyri-xətti optik xassələrin tədqiqi, bu nöqtələrin enerji səviyyələrinin və elektron keçidlərinin başa düşülməsi üçün əhəmiyyətlidir. Bu tədqiqatlar vasitəsilə kvant nöqtələrinin enerji səviyyələrinin tənzimlənməsi və fotonlarla qarşılıqlı əlaqəsi araşdırıla bilər ki, bu da onların istifadə sahələrini daha da genişləndirir.

Eyni zamanda bu tədqiqatlar yarımkeçiricilərin tətbiqi xüsusiyyətlərini aşkar etməklə daha effektiv elektron cihazlarının hazırlanmasına kömək edir. Tədqiq olunan maddələrin müasir elektronika və informasiya texnologiyaları sahəsində mühüm rol oynaması onların elektrik keçiriciliyi, istilik və digər fiziki xüsusiyyətlərinin tənzimlənə bilməsi ilə bağlıdır.

Bu sahədəki yeniliklər, yeni funksional materialların yaradılması və onların praktiki tətbiqlərinin artırılması baxımından perspektivli imkanlar təqdim edir. Yeni

nanomaterialların, 2D materialların və yarımkeçiricilərin alınması, daha yüngül, miniatür və çevik elektron cihazlarının istehsalını mümkün edir. Bu yeniliklər yalnız mobil qurğularda deyil, həm də enerji saxlama sistemlərində, günəş panellərində və hətta tibbi cihazlarda istifadə oluna bilər.

Bu baxımdan müxtəlif müəlliflər tərəfindən [120 p.21939] PbS və PbSe birləşmələrində mühüm tətbiq əhəmiyyəti olan kolloidal kvant nöqtələrinin hesabına tənzimlənən femtosaniyə lazer sisteminin və Z-scanedici texnikanın sayəsində spektrin yaxın infraqırmızı oblastında (1-ci eksiton udulma zonasına yaxın) optik tədqiqatlar yerinə yetirilmişdir. Göstərilmişdir ki, tədqiq olunan maddələr qeyri-xətti optik xüsusiyyətlərə malikdir və PbS-ə məxsus kvant nöqtələri olduğundan infraqırmızı həyəcanlaşma zamanı induksiya olunmuş iki fotonlu şüalanma baş verir [120 p.21939, 114 p.1398]. Qeyd olunan tədqiqatların nəticələri göstərir ki, IV-VI qrupa uyğun darzolaqlı yarımkeçiricilər spektrin yaxın və orta infraqırmızı oblastında iki-fotonlu udma xüsusiyyətinə malik olub aşağı maliyyə dəyərli optik qurğularda uğurla tətbiq oluna bilər.

Tədqiqatlar [87 p.122156] göstərir ki, qurğuşun xalkogenidlərində kvant nöqtələri kvant məhdudlanma effektləri ilə bağlı olaraq səciyyəvi optoelektron xüsusiyyətlərə malik olub, spektrin infraqırmızı oblastında potensial olaraq tətbiq imkanlarına şərait yaradır. Müəyyən olunmuşdur ki, qurğuşun xalkogenidlərində kvant nöqtələrinə məxsus optoelektron xassələrin modulyasiyası, termik emaldan asılıdır. PbSe və PbS-nin konsentrasiya nisbətləri, kvant nöqtələrinin diametral ölçülərini 8.1 ilə 16.1 nm intervalında tənzimləməyə imkan verir. Bu materialın optik və elektrik xassələrinin dəyişməsində əhəmiyyətli rol oynayır.

Kvant nöqtələrinin ölçüsü onların enerji səviyyələrini və fotonlarla qarşılıqlı əlaqəsini birbaşa təsir edir. Daha kiçik kvant nöqtələri daha yüksək enerji səviyyələrini göstərərək, görünən işıqdan infraqırmızı oblasta qədər müxtəlif spektral xassələrə malik ola bilərlər. Bu xüsusiyyət optoelektron cihazlarının inkişafında, xüsusilə sensorlar, lazerlər və fotovoltaik cihazlarda geniş tətbiq imkanları yaradır. Eyni zamanda PbSe və PbS-nin konsentrasiya nisbətləri ilə kvant nöqtələrinin ölçüsünü tənzimləmə imkanı bu materialların tədqiqatını və tətbiqini daha da maraqlı edir. Termik emal prosesləri materialların xassələrini optimal şəkildə dəyişmək üçün istifadə olunur[87 p.122156]. Kvant nöqtələrinin diametral

ölçülərdən asılı olaraq optik udulma pikinin 724-2497 nm dalğa uzunluqları intervalında, fotolüminessensiya spektrinə məxsus zolağın 1016–2165 nm və fotolüminessensiya maksimumunun yarımeninin isə 167-517 nm intervalında tənzimləməyin mümkünlüyü təcrübi nəticələr əsasında sübut olunmuşdur. Bu gəbildən olan tədqiqatların təhlili göstərir ki, tərkibində nanoçubuqlar olan qurğuşun xalkogenidli birləşmələrin sintezi, optik və quruluş xassələrinin öyrənilməsi elmi- praktiki aktuallıq kəsb edir [58 p.262, 20 c.442]. Qeyd olunan tədqiqatların müəllifləri tərəfindən 2 – 24 nm diametr intervalında dəyişən nanoçubuqlara malik PbSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>maddələrinin fotolüminessensiya spektrləri tədqiq edilərək eksiton zolağı kənarının genişlənməsi müəyyənləşdirilmişdir. Müəllif nəzəri modellər əsasında göstərilmişdir ki, PbSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> -ə məxsus olan cırlaşmış və cırlaşmamış səviyyələrdən elektron keçidləri baş verir. Nanoçubuqlara malik tərkiblər nisbətən kiçik enerjili qadağan zonaya malik olur [44 p.1]. Bu qəbildən olan çoxlu tədqiqatlarda müxtəlif temperaturlarda (22, 36 и 50 °C) məhluldan kimyəvi çökdürmə üsulu ilə PbS-in nazik təbəqələri alınaraq optik xassələri tədqiq olunmuşdur [64 p.1416]. Alınan nəticələr sübut edir ki, nazik təbəqələrin temperaturunun (22-dən 50°C-ə qədər) və aktiv kimyəvi çökdürülmə mexanizminin dəyişdirilməsi səth morfologiyasının və optik xassələrin idarə olunmasında mühüm rol oynayır. Optik udulma və sındırma əmsallarının tədqiqi spektrin  $\lambda$ =200-2500 nm dalğa uzunluqları oblastında aparılaraq göstərilmişdir ki, PbS və PbSe nazik təbəqələrində optik qadağan zonanın eni Eg= 3,25 və 2,20 eV təşkil edir [64 p.1125]. Müəyyən olunmuşdur ki, PbS və PbSe-in otaq temperaturunda xüsusi müqaviməti, konsentrasiyası və yürüklüyü 0.55 Om·cm, 1.79 ·10<sup>16</sup> sm<sup>-3</sup>, 656 sm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup>· s<sup>-1</sup>, 0.4 Om·sm, 9 9 ·10<sup>15</sup> sm<sup>-3</sup> və 1735 s5m<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> ·s<sup>-1</sup> <sup>1</sup> qiymətləri tərtibində olub temperaturun funksiyasıdır. Optik xassələrin tədqiqi göstərir ki, PbSe-ə məxsus optik qadağan zonanın eni spektrin infraqırmızı oblastına uyğun gəlir [42 p.606]. PbSe-nin optik udulma spektri tədqiq olunaraq müəyyən olunmuşdur ki, dalğa uzunluğunun  $\lambda$ =2050 nm qiymətində udulma əmsalının azalması valent zonadan keçirici zonaya fundamental elektron keçidləri ilə bağlıdır [42 p.606]. Bu tədqiqatların nəticələri göstərir ki, 400 °C- də nanokristallarla müqayisədə 450 °C-də yetişdirilən nanokristallarda optik udulma kənarının qısa dalğalar oblastına sürüşməsi baş verir. Optik udulma spektrində müşahidə olunan belə sürüşmə hər iki nümunədə fərqli nanostruktur ölçülərin olması ilə bağlıdır. Bu tədqiqatların nəticələri göstərir ki, PbSe nanokristallarının optik qadağan zonasının eni spektrin infraqırmızı oblastında yerləşir. Yuxarıda qeyd olunan nəticələrdən belə qənaətə gəlinir ki, PbSe nanokristalları infraqırmızı detektorlarda aktiv elemenet kimi tətbiq oluna bilər [42 p.606]. Sistemli şəkildə optik tədqiqatların aparılması üçün [81 p.938] işində PbSe əsaslı nanokristalların alınması üçün yeni sintetik metod işlənib hazırlanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, spektrin yaxın infraqırmızı oblastında aktivliyi və güclü kvant-ölçü effekti səyəsində PbSe və PbSe maddələri ciddi elmi maraq kəsb edir. Göstərilmişdir ki, qeyd olunan metod əsasında alınan nanokristallarda kvant effektivliyi 30–60 % olan fotolüminessensiya müşahidə olunur. Digər tərəfdən alınan nümunələrin qalınlığının artması nəticəsində energetik zona (30–120 meV) kənarının qırmızı sürüşməsi müşahidə olunur. Energetik zona kənarı sərhəddinin qırmızı sürüşməsi  $E_{c,PbSe}$  və  $E_{v,PbS}$  arasında 2-ci növ keçidlərlə əlaqədardır.

Məqalə qurğuşun xalkogenidlərində (PbS, PbSe) qadağan zona eninin temperaturdan asılılıq xüsusiyyətlərinin araşdırılmasına həsr olunmuşdur [67 p.1]. Bu araşdırma materialların optoelektron xassələrinin başa düşülməsi və onların tətbiq sahələrindəki potensialının artırılması baxımından mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Qadağan zonanın eni yarımkeçiricinin elektrik və optik xüsusiyyətlərini müəyyən edən əsas parametrdir. Temperaturun artması ilə bu zonanın eni dəyişir, bu da materialın elektrik keçiriciliyi, foton absorbsiya və işıq emissiya xassələrinə təsir edir. PbS və PbSe-nin qadağan zona eninin temperaturdan asılılığı materialların xüsusiyyətlərinin araşdırılması və tətbiq sahələrinin genişləndirilməsi üçün vacibdir. Həmçinin məqalədə temperaturun qadağan zona eninə təsirini araşdıran eksperimentlər, elmi analizlər və nəzəri modellər təqdim olunur. Əldə olunan nəticələr yarımkeçirici materialların spesifik tətbiqlərdə daha effektiv istifadə edilməsi üçün əsas yaradır[67 p.1]. Aparılan müqayisəli elmi təhlillər göstərir ki, qurğuşun xalkogenidlərində kvant nöqtələrinin diametrindən asılı olaraq energetik zona qurluşunun araşdırılması mühüm məlumat əldə etməyə imkan verir. Müəyyən olunmuşdur ki, kvant nöqtələrinin diametrindən asılı olaraq bu maddələrin nanokristallarında qadağan zona eninin temperaturdan asılılığı çəp və düz zona quruluşuna malik yarımkeçiricilərdə olan asılılıqlardan fərqlənir [60 p.49]. Qeyd olunan maddələrdə temperaturun azalması ilə qadağan zonanın eni azalır. Göstərilmişdir ki, daha kiçik diametrli kvant nöqtələrə malik nanokristallarda kvant nöqtələrinin diametrindən

asılı olaraq qadağan zona eninin dəyişməsi tədricən baş verir. Çox kiçik ölçülü kvant nöqtələrə malik nanokristallarda fonon rəqsləri lokallaşır və zəif dispersiya müşahidə olunur.

#### 1.4. PbSe, PbS və PbSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub>nümunələrində Raman səpilməsi

Raman spektroskopiya metodu müxtəlif yarımkeçirici materiallarda, o cümlədən qurğuşun xalkogenidlərində (PbSe, PbTe, PbS) quruluşun identifikasiyası üçün effektiv bir vasitədir. Bu metod, materialın atom strukturu və enerji səviyyələri haqqında qiymətli məlumatlar təqdim edir. Raman spektroskopiya materialın kristal quruluşunun və fazalarının dəqiq identifikasiyası üçün istifadə edilir. Qurğuşun xalkogenidlərinin struktur xassələrini əks etdirir, bu da materialın tərkibi və simmetriyası haqqında məlumat verir. Raman spektroskopiya materialdakı defektlərin və qüsurların təhlili üçün də istifadə edilir. Defektlər Raman spektrində spesifik piklərin görünməsinə səbəb ola bilər, bu da onların miqdarı və təsirini müəyyən etməyə kömək edir. Raman spektroskopiya metodu ilə tədqiqatlar göstərilmişdir ki, alınan nanostrukturlar üçün PbSe- fazasına məxsus üç Raman aktiv modu mövcuddur [42 p.606]. Məlumdur ki, kristal quruluşa malik yarımkeçiricilərdə üç müxtəlif mod fononlar müşahidə olunur: 1. uzununa optik fononlar, 2.-eninə optik fononlar 3-səthi fononlar. Eninə və səth fonon modları adətən quruluş simmetriyası məhdudiyyətləri ucbatından müşahidə olunmur. Qrup nəzəriyyəsinə görə PbSe monokristalı Fm<sub>3</sub>m simmetriya qrupuna məxsusdur. İşdə 400  $^\circ C$  – 450  $^\circ C$ temperatur intervalında yetişdirilmiş PbSe nanostrukturlarının Raman spektrləri tədqiq olunaraq göstərilmişdir ki, Brülyen zonasının Γ-nöqtəsində müşahidə olunan uzununa optik fonon modlarına məxsus Raman səpilmə piki tezliyin 138 sm<sup>-1</sup> qiymətində müşahidə olunur [42 p.606]. Raman səpilmə spektrində tezliyin 274 sm<sup>-1</sup> qiymətində müşahidə olunan genişlənmiş pik ikifononlu səpilmə ilə bağlıdır. Müəyyən olunmuşdur ki, 400 °C temperaturda səth fonon modlarına məxsus Raman səpilməsi daha intensiv müşahidə olunur. Alınan nəticənin nanokristalların səthində Pb-O-Pb gərilmə rabitələrinə məxsus rəqsi modlarla əlaqədar olduğu bildirilir [42 p.606]. Raman səpilməsindən alınan nəticələr

birmənalı sübut edir ki, alınan təbəqələr PbSe nanoquruluşuna məxsusdur. Müxtəlif müəlliflər tərəfindən temperaturun təsiri ilə PbSe nazik təbəqələrinin quruluş xüsusiyyətlərində baş verən dəyişiklikləri analiz etmək üçün temperaturun 300 və 373 K qiymətlərində nümunələrin Raman səpilmə spektrləri araşdırılmışdır. Aşkar olunmuşdur ki, nümunələrin 373 K-ə qədər qızdırılması zamanı spektral xarakteristikaların dəyişməsi baş verir ki, bu da zona və yükdaşınma parametrlərinin dəyişməsinə gətirir. Bu dəyişikliklər, materialın elektrik və optik xüsusiyyətlərinə birbaşa təsir göstərir, eyni zamanda onun mikrostrukturunu da əks etdirir.

Qızdırma prosesi zamanı, atomların termal hərəkətliliyi artır və bu kristal quruluşdakı defektlərin, qüsurların və yükdaşınma mexanizmlərinin daha yaxşı başa düşülməsinə imkan tanıyır. 373 K-dən başlayaraq materialın elektrik keçiriciliyində müşahidə olunan dəyişikliklər yük daşınma mexanizmlərinin dəyişməsi ilə bağlıdır. Yüksələn temperatur yarımkeçirici materialın enerji zonasının genişlənməsinə, nəticədə elektronların daha asan şəkildə keçiricilik zonasına keçməsinə səbəb olur. Otaq temperaturunda Pb-Se sistemlərinin nazik təbəqələrinə məxsus Raman spektrinin nisbətən aşağı tezliklərində (94,6; 113; 132,7 və 275 cm<sup>-1</sup>) müşahidə olunan piklər əsasən qurğuşun oksid birləşmələrinə aid olunur. Bu qəbildən olan tədqiqatlarda digər müəlliflər göstərir ki, Raman səpilmmə spektrinin yuxarıda qeyd olunan tezliklərdə müşahidə olunan pikləri Pb-O rabitələrinin rəqsi ilə əlaqədardır [30 c.56, 14 c.46]. Nisbətən yüksək tezliklərdə (790 cm<sup>-1</sup>) müşahidə olunan pik isə SeO<sub>2</sub> rabitələri rəqsinin rabitələri ilə əlaqələndirilir [35 c.99, 34 c.92]. Tədqiqatlar göstərirr ki, temperaturun artması (373 K -ə qədər) ilə Raman spektrinin xarakteri dəyişir. Xüsusilə, Pb-O rəqsi rabitələrinin ilə bağlı olan aşağı tezlikli piklərin vəziyyəti və forması tamamilə dəyişir. Bu halda v=94,6; 113 və 275 cm<sup>-1</sup> tezlikləri ətrafında müşahidə olunan səpilmə zolaqlarının tamamilə yox olmasına baxmayaraq v=139 cm<sup>-1</sup> tezlikli pikin intensivliyi əksinə artır. 132 cm<sup>-1</sup> və 790 cm<sup>-1</sup> tezlikli rəqsi modlara məxsus piklərin isə 7 cm<sup>-1</sup> və 5 cm<sup>-1</sup> tərtibində spektrin yüksək tezlikli oblastına doğru sürüşməsi baş verir. Müşahidə olunan təcrübi nəticələr nazik təbəqələrin quruluşu, dinamik xarakteristikaları və elektron-rəqsi qarşılıqlı təsir xüsusiyyətlərində baş verən dəyişikliklərlə izah olunur. Bu nəticələr müxtəlif temperatur və mühit şərtlərində həyata keçirilən tədqiqatlarla dəstəklənir. Belə ki, nazik təbəqələrin mikrostrukturunda meydana

gələn dəyişikliklər onların elektrik, optik və mexaniki xüsusiyyətlərini əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Aparılan təhlillər göstərir ki, bu tədqiqatlarda quruluşu araşdırmağa imkan verən müxtəlif metodların tətbiqinə baxmayaraq, alınan nəticələri tam mükəmməl anlamağa imkan verən model və mexanizmlərin təklif olunmaması bir boşluq yaradır. Raman spektroskopiyası, elektron mikroskopiya və digər analitik texnikalar istifadə edilsə də, bu metodların birgə tətbiqi nəticəsində əldə olunan məlumatların bütün aspektlərini əhatə edən kompleks bir modelin olmaması, materialların xassələrini daha dəqiq aydınlaşdırmağı çətinləşdirir. Qeyd olunan tədqiqatların nəticələri, nazik təbəqələrdə səth laylarının və həmin laylarla bağlı yaranan defektlərin fiziki parametrlərin idarə olunmasında əhəmiyyətli rol oynadığını sübut edir. Səth layları materialın elektrik keçiriciliyi, optik xüsusiyyətləri və mexaniki dayanıqlığı kimi parametrləri təsir edir. Eyni zamanda bu defektlərin idarə olunması materialların keyfiyyətini artırmaq və tətbiq sahələrində daha effektiv istifadə etmək üçün vacibdir. Temperaturun artması ilə səth səviyyələrinin konsentrasiyasının artması keçirici zonanın yaxın ətrafından energetik səviyyələrin yaranmasına səbəb olur. Bu səbəbdən temperaturun artması nəticəsində qadağan zonanın eni əhəmiyyətli dərəcədə azalır [31 c.129]. Beləliklə, temperaturun  $T_k=343$  K-ə bərabər kritik qiymətində qadağan zona kifayət qədər kiçildiyindən metallar üçün xarakterik olan keçiricilik müşahidə olunur ki, bu da yarımkeçirici metal faza keçidinin baş verməsi ilə nəticələnir.

# **1.5. PbS, PbSe və PbSe**<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub>nazik təbəqələrində optik parametrlərin ellipsometriya metodu ilə təyini

Spektroskopik ellipsometriya metodu, yarımkeçirici nazik təbəqələrin optik parametrlərinin dəqiq tədqiqi üçün müasir elmi araşdırmalarda mühüm rol oynayır. Bu metod, materialların optik xüsusiyyətlərini təhlil edərək, onların struktur və kompozisiyasını anlamağa imkan verir. Yarımkeçiricilər, xüsusilə də nanomateriallar, müasir elektron və optoelektron cihazlarının istehsalında geniş istifadə olunur. Buna görə də, onların xüsusiyyətlərinin dəqiq öyrənilməsi, yeni nəsil texnologiyaların inkişafi üçün vacibdir.

Müəlliflər [71 p.026804] tərəfindən aparılan tədqiqatlarda, qalınlığı bir neçə nanometr olan qurğuşun selenid (PbSe) nanokristallarının monolayları qızıl altlıq üzərində (111) istigaməti üzrə elektrolitik çökdürmə üsulu ilə alınmışdır. Bu üsul, nanomaterialların yüksək keyfiyyətli və homogen təbəqələrinin alınmasına imkan tanıyır. Alınan PbSe təbəqələrinin dielektrik funksiyaları spektroskopik ellipsometriya metodu ilə ölçülmüşdür. Bu metod, işığın səpilmə və əks olma xüsusiyyətlərinə əsaslanaraq, materialın dielektrik xüsusiyyətlərini dəqiq müəyyən etməyə imkan verir. Tədqiqat nəticələri göstərmişdir ki, alınan PbSe təbəqələrinin qalınlığı, onların dielektrik funksiyasının qiymətinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Bu, nanomaterialların optik xassələrinin onların struktur xüsusiyyətləri ilə əlaqəli olduğunu sübut edir. PbSe laylarının qalınlığı, materialın dielektrik funksiyasını müəyyən edən bir faktor olaraq onların optik və elektrik xassələrinə təsir edir. Qalınlıq artırdıqca dielektrik funksiyasında yaranan dəyişikliklər, materialın işığa qarşı reaksiyalarını və bu reaksiyaların effektivliyini dəyişdirir. Tədqiqatların nəticələrinə əsaslanaraq belə qənaətə gəlinir ki, bu dəyişikliklər optik xassələrə təsir edir ki, bu da tətbiqi imkanların aşkar edilməsinə səbəb olur. PbSe layları üçün dielektrik funksiyasının təyini, materialın qalınlığına bağlı olaraq dəyişir. Nazik təbəqələrin qalınlığı, onların işıq udma, işıq yayma və digər optik xüsusiyyətlərinə təsir edərək, fotovoltaik sistemlərdə, lazerlərdə və sensorlarda istifadə imkanlarını genişləndirir. Belə tədqiqatlar nanomaterialların tətbiqi üçün mühüm məlumatlar əldə etməyə imkan verir. Buna görə ki, dielektrik funksiyası yalnız optik xüsusiyyətləri deyil, eyni zamanda materialın elektrik xüsusiyyətlərinə də təsir edir. PbSe və digər xalkogenidlərin inkişafı, daha effektiv optoelektron cihazların yaradılması üçün yeni perspektivlər açır. Enerji intervalları 1,5 - 3,5 eV arasında olan Lorens ossilyatorları ilə uyğunlaşdırılaraq, PbSe təbəqələrinin dielektrik funksiyalarının müqayisəli təhlilləri aparılmışdır. Bu analizlər, yarımkeçirici materialların optik parametrlərinin daha da dərinləşdirilmiş tədqiqatına, o cümlədən onların enerjinin diferensial strukturlarına təsirini anlamağa imkan verir. Əldə edilmiş nəticələr, PbSe-nin optik xüsusiyyətlərinin müxtəlif tətbiqlərdə, məsələn, fotonika, optoelektronika və sensor texnologiyalarında istifadəsi üçün geniş potensialını nümayiş etdirir.

Ümumiyyətlə, spektroskopik ellipsometriya metodu, PbSe kimi yarımkeçirici nanomaterialların tədqiqi üçün güclü bir metod olaraq, onların optik parametrlərinin daha dəqiq müəyyənləşdirilməsinə, strukturlarının başa düşülməsinə və yeni texnologiyaların inkişafında əhəmiyyətli irəliləyişlərə imkan yaradır. Bu istiqamətdə aparılan araşdırmalar, gələcəkdə daha mürəkkəb nanostrukturların və onların tətbiqlərinin inkişafına da şərait yarada bilər.Bu tədqiqatların nəticəsində belə qənaətə gəlinir ki, kvant məhdudlaşma effektləri aşağı ölçülü yarımkeçiricilərin dielektrik funksiyasına ciddi təsir edir. Bu istiqamətdə müxtəlif tədqiqatçılar spektroskopik ellipsometriya metodundan istifadə edərək qurğuşun xalkogenidlərinin nazik təbəqələrinin səthində baş verən müxtəlif dərəcəli oksidləşmə proseslərinin optik parametrlərə təsirlərini araşdırmağa səy göstərilmişdir [36 c.511]. Qeyd olunan təqqiqatlar göstərir ki, qurğuşun selenidin optik sındırma və ekstinksiya əmsalı oksidləşmə dərəcəsindən asılı olaraq monoton şəkildə azalır. Məqalədə optik parametrlərin hesablanması birlaylı model əsasında həyata keçirilmişdir [36 c.511]. Bunun üçün müxtəlif modellər tətbiq olunur. Qurğuşun xalkogenidlərində (PbSe, PbS və PbSe<sub>1-x</sub> S<sub>x</sub>) spektroskopik ellipsometriya metodu ilə optik xassələrin araşdırılması üçün istifadə edilən metodlardan biri tam potensial və xəttiləşdirilmiş müstəvi dalğa metodunun təməl prinsipləridir [46 p.23]. Bu tədqiqatların aparılması üçün ümümiləşmiş qradient yaxınlaşması ilə bərabər funksional sıxlıq nəzəriyyəsi tətbiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, qeyd olunan metodun tətbiq olunması sındırma əmsalının molyar tərkibdən asılılığını daha yaxşı təsvir etməyə imkan verir. Qeyd olunan məqalədə dielektrik funksiyasının həqiqi və xəyali hissələri, sındırma əmsalı, itki enerjisi fotonların enerjisinin ~45 eV həddinə kimi hesablanmışdır [46 p.23]. Təqdim olunan məqalədə [77 p.153]bərk altlıqlar üzərində alınan PbSe-nin nazik təbəqələrinin optik sabitlərini təcrübi təyin etmək üçün infraqırmızı əksolma, udulma və buraxma spektrləri ölçülmüşdür. Müəyyən edilmişdir ki, alınan nazik təbəqələrin əksolma, udulma və buraxma spektrlərində interferensiya zolaqları müşahidə olunur ki, bu da nazik təbəqələrin qalınlığını təyin etməyə imkan verir. Qeyd edək ki, bu tədqiqatlar şüanın nazik təbəqə üzərinə iki müxtəlif düşmə bucağı ( $20^{\circ}$  və  $55^{\circ}$ ) altında yerinə yetirilmişdir. PbSe nazik təbəqələrinin optik sabitlərini təyin etmək üçün udulma- əksolma spektrlərinin dispersiya analizi aparılmışdır. Göstərilmişdir ki, udulma- əksolma spektrlərinin

dispersiya analizi sayəsində daha böyük həcmli təcrübi məlumatları dəqiq təhlil etmək mümkündür. Bu tədqiqatlar göstərir ki, PbSe yarımkeçirici maddəsi infraqırmızı detektorlarda və günəş elementlərində anti əksetdirici örtüklər kimi uğurlu tətbiq edilə bilər. Sübut edilmişdir ki, proqramlaşdırma (RefFIT) vasitəsilə udulma- əksolma spektrlərinin dispersiya analizi Kramers-Kronig analizindən daha ehtibarlı və sadədir. Qurğuşun xalkogenidlərinin (PbS) optik xassələrinə dair müasir tədqiqatların əksər hissəsi onların kompleks dielektrik funksiyasının nanohissəciklərin diametrindən asılı olaraq modelləşdirilməsinə və o cümlədən tətbiq olunan modelləşdirmələr əsasında optik sındırma (n) və ekstinksiya (k) əmsallarının hesablanmasına həsr edilmişdir. Bu nəticələrə həcmi PbS-in enerji diaqramının (E(k)) böhran nöqtəsində mərkəzi enerjinin dəyişdirilməsi ilə nail olunmuşdur. Enerji diaqramında(E(k)) yeni mərkəzi enerji qiymətlərinin və kompleks dielektrik funksiyasının spektral asılılığının müəyyən edilməsi üçün Lorens ossilyator modeli (LOM) tətbiq edilmişdir. Maksvell münasibətlərindən istifadə edilərək kompleks dielektrik funksiyasının ifadəsindən modelləşdirmə nəticəsində kompleks sındırma əmsalının qiymətləri hesablanmışdır. [69 p.122]- də göstərilmişdir ki, alınan nəticələr qeyd olunan istiqamətdə aparılan ilkin tədqiqatların nəticələri ilə uyğunluq təşkil edir və tətbiq edilən metodologiya əsasən nanohissəciklər sistemindən ibarət qurğuşun xalkogenidlərində (PbS) kompleks dielektrik funksiyanın hesablanması üçün yeni imkanlar yaradır. Başqa sözlə, qurğuşun xalkogenidlərində (PbS) kvant nöqtələrindən alınan yekun kompleks dielektrik funksiyasının modelləşdirilməsi məqsədi ilə qeyd olunan metodologiyanın tətbiqi enerji diaqramında (E(k)) olan bütün böhran nöqtələrə və Brullen zonasın bütün elektron keçidlərinə kvant məhdudiyyətlərinin təsirlərini nəzərə almağa imkan verəcəkdir.

Qurğuşun xalkogenidlərinin məxsusi udma sərhəddi bir sıra işlərdə tədqiq edilmişdir. Udma əmsalının fotonun enerjisindən asılılığına əsaslanaraq (şəkil 1.5.1.) qurğuşun selenid üçün qadağan olunmuş zonanın eninin T = 300 K-də 0,29 eV olduğu müəyyən edilmişdir. Əksər yarımkeçiricilərdən fərqli olaraq qurğuşun duzlarında qadağan olunmuş zonanın eni temperaturun artması ilə artır [26 c.47].

Qurğuşun xalkogenidlərinin qadağan zonasının artmasının bir xüsusiyyəti onun monoton şəkildə artmamasıdır. Belə ki, 50-400 K temperatur intervalında bu asılılıq xəttidir, temperatur əmsalı  $dE_g/dT=4\cdot10^{-4}$  eV/dərəcəyə bərabərdir.400 K-dən yuxarı temperaturlarda temperaturdan asılılığın xəttiliyi pozulur və qadağan olunmuş zonanın eni sabit qiymətə yaxınlaşır.  $E_g(T)$  asılılığının qeyri-xəttiliyini izah etmək üçün ikivalentli zona modeli təqdim edilmişdir (şəkil 1.5.1.). Şəkildən göründüyü kimi, temperatur artdıqca əsas valent zonanın (yüngül deşiklərdən ibarət) maksimumu keçiricilik zonasının dibindən uzaqlaşır və ikinci valent zonanın (ağır deşıklərdən ibarət) maksimumuna yaxınlaşır.

400 K-dən yuxarı temperaturlarda əsas valent zona ikinci valent zonaya nisbətən keçiricilik zonasından daha uzaqda yerləşir və bu temperaturlarda optik keçidlər əsasən ikinci valent zona ilə keçiricilik zonası arasında olur.

300 K temperaturda qurğuşun selenid üçün yükdaşıyıcıların məxsusi konsentrasiyası  $3 \cdot 10^{16} \text{ sm}^{-3}$  təşkil edir. Yüksək temperaturlarda yüngül və ağır deşiklərlərdən ibarət valent zonaların sərbəst yükdaşıyıcıların məxsusi konsentrasiyasına təsiri additiv xarakter daşıyır, yəni ni=niL+niT, burada niL və niT müvafiq olaraq yüngül və ağır deşiklərdən ibarət zonalar hesabına yükdaşıyıcıların məxsusi konsentrasiyasına edilən əlavələrdir.



Şəkil 1.5.1. A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> yarımkeçirici birləşmələrinin zona quruluşunun sxemi (T<sub>1</sub><T<sub>2</sub><T<sub>3</sub>) [26 c.47]

Yükdaşıyıcılarının məxsusi konsentrasiyasından əlavə, yarımkeçiricinin elektrik xassələrinə təsir edən vacib kəmiyyətlərdən biri də yükdaşıyıcıların yürüklüyüdür. Yürüklük yükdaşıyıcıların (elektronlar və boşluqlar) elektrik sahəsindəki hərəkət qabiliyyətini müəyyən edir və bu, materialın elektrik keçiriciliyini, optik xüsusiyyətlərini və digər funksional xassələrini birbaşa təsir edir. Yürüklük əsasən yükdaşıyıcıların səpilmə mexanizmləri ilə müəyyən edilir. Səpilmə isə yükdaşıyıcıların hərəkətini məhdudlaşdıran faktorları əhatə edir. Bu mexanizmlər arasında termal, ionik və dislokasiya səpilmələri mövcuddur. Hər bir səpilmə mexanizmi, yükdaşıyıcıların sürətini azaldır və nəticədə yürüklüyü aşağı sala bilər. Yükdaşıyıcıların yürüklüyü materialın sıxlığına və temperaturuna da bağlıdır. Temperatur artdıqca atomların termal hərəkətliliyi artır və bu, yükdaşıyıcıların daha çox səpilməsinə səbəb olur. Yürüklük temperaturun artması ilə azalır. Yarımkeçiricinin tərkibi onun yürüklüyünə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Yürüklük yarımkeçirici materialların optoelektronik cihazların inkişafında əhəmiyyətli rol oynayır. Yükdaşıyıcıların yürüklüyünün fotovoltaik hüceyrələrin, lazerlərin optimallaşdırılması, sensorların və xsusiyyətləriniartırmaq üçün vacibdir. Yükdaşıyıcıların yürüklüyü yarımkeçirici materialların elektrik xassələrinin başa düşülməsi və inkişafı üçün mühüm bir amildir. Səpilmə mexanizmləri, temperatur və materialın tərkibi kimi faktorlar, yürüklüyə təsir edir və bu, cihazların effektivliyinin artırılmasında əsas rol oynayır.

Qurğuşun selenid (PbSe) kimi birləşmələrdə müəyyən temperaturlarda yükdaşıyıcıların yürüklüyü akustik fononlarla səpilmə və optik fononlarla səpilmə mexanizmləri tərəfindən təsirlənir. Akustik fononlarla səpilmə yükdaşıyıcıların sərbəst hərəkətini azaldaraq yürüklüyü aşağı sala bilər. Eyni zamanda optik fononlarla səpilmə yükdaşıyıcıların enerjisini artıraraq daha yüksək yürüklük təmin edə bilər.

Bu birləşmələrdə aşqarların təsiri dielektrik sabitinin yüksək olması səbəbindən Kulon səpilməsinin çox aşağı olması ilə nəticələnir. Bu hətta defektlərin və ya aşqarların konsentrasiyasının 10~18 sm<sup>-3</sup> olduğu nümunələrdə belə yükdaşıyıcıların yüksək yürüklüyə malik olmasına imkan tanıyır. Bu cür yüksək yürüklük qurğuşun selenidin elektrik xassələrinin optimallaşdırılması və tətbiqi üçün mühüm üstünlükdür, çünki bu yüksək keyfiyyətli yarımkeçiricilərin inkişafına şərait yaradır. [26 c.47]. Nazik təbəqə texnologiyasının və yarımkeçiricilər sənayesinin müasir inkişaf istiqaməti yaradılan strukturların xarakterik ölçülərinin kiçildilməsinə yönəlmişdir [13 c.97]. Bu hazırlanma prosesi laylı strukturların parametrlərinin analitik nəzarət üsullarına yüksək tələblər qoyur: təbəqələrin tərkibinə, materialların kristallik mükəmməlliyinə və ilk növbədə alınan təbəqələrin qalınlıqlarına. Belə nəzarətin həyata keçirilməsi üçün çoxlu üsullar vardır: oje spektroskopiya, yavaş və sürətli elektronların difraksiyası, rentgen fotoelektron spektroskopiyası, atom qüvvə mikroskopiyası və s. Bu sırada ellipsometriyanın xüsusi yeri vardır [33 c.424]. Bu optik üsul nümunədən əks olunmuş işığın polyarizasiya halının analizinə əsaslanır. Bu üsul səthin fiziki-kimyəvi xassələrinin, onun morfologiyasının tədqiqində, çoxtəbəqəli strukturların qalınlıqlarının ölçülməsində və nazik təbəqələrin optik xassələrinin öyrənilməsində istifadə olunur. Bu üsulun bir sıra üstünlükləri diqqəti xüsusilə cəlb edir.

Ellipsometrik ölçmələrin əsas üstünlüklərindən biri onun universallığıdır. Bu metod, optik sabitləri—sındırma əmsalı (n) və ekstinksiya əmsalı (k)—maddənin fundamental xarakteristikaları kimi müəyyən edir. Bu sabitlər materialın optik xassələrini, xüsusilə işıqla qarşılıqlı təsirini anlamaq üçün əhəmiyyətlidir.

Sındırma əmsalı, materialın işıq dalğalarının yayılma sürətini necə dəyişdirdiyini göstərir, bu da onun optik şəffaflığı və işığın refraksiyasına təsir edir. Ekstinksiya əmsalı isə, işığın materiala daxil olarkən nə qədər itki verildiyini (məsələn, udulma və səpilmə) təsvir edir. Bu iki parametr birləşərək, materialın optik xüsusiyyətlərini, o cümlədən spektral davranışını, üzərindəki qabığının qalınlığını və nanostrukturların təsirini qiymətləndirmək imkanı verir.

Ellipsometrik ölçmələr müxtəlif materialların—yarımkeçiricilərdən başlayaraq nazik təbəqələrdən və nano-ölçülü strukturlara qədər optik xassələrini araşdırmaq üçün geniş istifadə olunur. Bu həmçinin materialların keyfiyyətini və uyğunluğunu müəyyən etmək üçün də əhəmiyyətlidir.

Sındırma əmsalı n-işığın vakuumdakı sürətinin maddədəki sürətinə nisbətinə bərabər olan kəmiyyətdir. Ekstinksiya əmsalı k - isə maddədə işığın udulması ilə əlaqədar itkini xarakterizə edən kəmiyyətdir. Bu iki komponent birlikdə elektromaqnit

şüalanmasının maddə ilə qarşılıqlı təsirinin (sürətin dəyişməsi və işığın udulması) göstəricisi olan, N=n-ik kimi ifadə olunan kompleks udma əmsalını təşkil edirlər.

İstənilən xarici təsir tədqiq olunan obyektin optik xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur. Ona görə də ellipsometriya metodu ilə fiziki parametrlərin geniş spektrini xarakterizə etmək mümkündür: kompozisiyalı birləşmələrin tərkibini, yad nanoəlavələrin sıxlığını, materialların struktur mükəmməlliyini, ayırıcı sərhədlərin keyfiyyətini və s., həmçinin temperaturun, elektrik sahəsinin maqnit və mexaniki sahələrin dəyişməsi ilə baş verən dəyişiklikləri qeyd etmək mümkündür. Bununla yanaşı, elektronların difraksiyası üsulundan fərqli olaraq ellipsometriya həm kristallik həm də amorf maddələr üçün tətbiq oluna bilər.

Spektroskopik ellipsometriya üsulu ilə yarımkeçiricilər, dielektriklər, metallar, polimerlər və müxtəlif üzvi maddələrin üzərində tədqiqat aparmaq mümkündür. Bu üsul həm də bərk cisim-maye və maye-maye sərhədinin tədqiq olunmasında istifadə oluna bilər.

Ellipsometrik ölçmələr çox böyük həssaslığa malikdir: sındırma əmsalına görə həssaslıq 10<sup>-3</sup>, təbəqənin qalınlığına görə həssaslıq isə monoqat səviyyəsindədir.

Ellipsometriyada tədqiq olunan qatın, ayırıcı sərhədin və səthin kələ-kötürlüyünü, eləcə də qalınlıqları bir neçə anqstremdən onlarla mikrona qədər olan nazik təbəqələrin optik xassələrini və bir çox digər parametrlərini təyin etmək üçün müxtəlif modellərdən istifadə olunur.

Bildiyimiz kimi fotonların enerjisi bu prosesdə bir neçə elektron-volt təşkil edir. Onların tədqiq olunan struktura təsiri elektron dəstələri ilə müqayisədə (elektron dəstələrinin enerjisi ellipsometriyada istifadə olunan fotonların enerjisindən 3-4 tərtib çoxdur) çox kiçikdir. Bütün bunlar ellipsometriyadan incə və həssas kimyəvi birləşmələr olan zülalların və mikrobiologiyada canlı obyektlərin tədqiqində istifadə etməyə imkan yaradır. İşığın nüfuzetmə dərinliyi onun material tərəfindən udulmasından asılıdır və bir qayda olaraq yüz nanometrdir. Məhz bu dərinlikdən struktur haqqındakı bütün faydalı informasiya əldə olunur. Ona görə də materialın daxili qatlarının parametrlərini ölçmək üçün onun üst qatlarını yox etmək və beləliklə nümunənin quruluşunu pozması problemi ortaya çıxmır. Burada əsas məsələ, yalnız
alınan informasiyanın düzgün açıqlamasını verməkdir.

Bir çox ölçmə üsulları, tədqiqat nümunələrinin üzərinə və ölçmə şəraitinə müəyyən məhdudiyyətlər qoyur. Məsələn, ellipsometrik ölçmələr adətən vakuumda aparılır ki, bu da ölçmələrin dəqiqliyini artırır, lakin eyni zamanda spesifik şərait tələb edir. Bəzi üsullar, ölçmələrdən əvvəl nümunələrin xüsusi hazırlanmasını tələb edir. Bu hazırlıq prosesi, texnoloji şərtlərlə üst-üstə düşməyə bilər, yəni tədqiqatçıların əldə etmək istədiyi nəticələrlə uyğunlaşmaya bilər.

Bu kontekstdə, ellipsometriya çox mütəşəkkil texnologiya kimi qiymətləndirilir. O, minimal nümunə hazırlığı ilə geniş optik xüsusiyyətlərin ölçülməsinə imkan tanıyır, bu da onu digər metodlardan ayıran mühüm bir üstünlükdür. Ellipsometriya, müxtəlif materialların optik xassələrinin dəqiq müəyyən edilməsi üçün yüksək çeviklik və dəqiqlik təqdim edir.

Eyni zamanda, bu metodun tətbiqi, geniş spektral aralıqlarda və müxtəlif mühitlərdə (məsələn, nazik təbəqələr, kompozit materiallar və nanostrukturlar) materialların optik xassələrini anlamaq üçün mükəmməl imkanlar yaradır.

Nümunənin ölçmə stoluna yerləşdirilməsindən başlayaraq bütün ölçmə tsikli saniyələr çəkir. Ölçmə şərtlərinə böyük tələblərin qoyulmaması, obyektlə birbaşa kontaktın olmaması və ölçmələrin tez bir zamanda başa gəlməsi bu üsulun əsas üstünlükləridir. Bütün bunlar birbaşa strukturların yaradılması prosesinə nəzarət etməyə, və ya real zamanda müxtəlif fiziki təsirlərin öyrənilməsinə imkan verir.

Ellipsometriya üsulu model əsasında işləyən bir üsul olduğundan, əvvəlcədən ölçüləcək nümunənin bəzi parametrləri haqqında müəyyən məlumatların (məsələn, təbəqələrin sayı, materiallar və s.) olması vacibdir. Əgər nümunə haqqında heç bir şey məlum olmazsa, onda müəyyən altlıq üzərində həmin materialin bir qatı olan halının modelini qəbul etməklə bu qatı öyrənmək olar. Ellipsometriya ilə həm də, məlum olmayan materialdan ibarət altlığın optik xassələrini öyrənmək mümkündür.

Üsulun fiziki mahiyyəti şəkil 1.5.2.-də təsvir edilmişdir.



Şəkil 1.5.2. Ellipsometrik ölçmələrin prinsipini izah edən sxem

Xətti polyarlaşmış düşən şüa nümunədən əks olunduqdan sonra elliptik polyarlaşmış olur.

$$\rho = tg\psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \tag{1.5.1.}$$

Tədqiq olunan nümunənin üzərinə müstəvi polyarlaşmış şüa salınır və bu şüa əks olunduqdan sonra, ümumiyyətlə elliptik polyarlaşmış olur. Polyarizasiya ellipsinin parametrləri, yəni onun oxlarının istiqamətləri və əksetdirici nümunənin optik xassələri işığın düşmə bucağı ilə müəyyən olunur.

Eksperiment zamanı əks olunmuş işıq şüasının iki tip polyarizasiyasının kompleks əmsallarının nisbətləri ölçülür: düşmə müstəvisinə paralel polyarlaşma (p) və ona perpendikulyar istiqamətdəki (s) polyarlaşma.

Bu nisbət ellipsometrik parametrlər olan  $\psi$  (psi) və  $\Delta$  (delta) vasitəsilə ifadə olunur. Ellipsometrik ölçmələr, işığın materiala düşməsi və əks olunması zamanı p (polarizasiya düz xətt üzrə) və s (polarizasiya dik xətt üzrə) komponentlərinin amplitudlarının nisbi dəyişməsini və faza fərqini xarakterizə edir.  $\psi$  (Psi) - bu parametr p və s polarizasiyalarının amplitudlarının nisbətini göstərir.  $\psi$  işığın materialdan əks olunma bucağını və materialın optik xüsusiyyətlərini əks etdirir. Amplitudların nisbəti materialın refraktiv indeksi və digər optik parametrlərini qiymətləndirmək üçün istifadə olunur.  $\Delta$  (Delta) - bu parametr p və s polarizasiyaları arasındakı faza fərqini təmsil edir.  $\Delta$ , materialın optik xassələrindəki dəyişiklikləri başa düşməyə kömək edir. Faza fərqi işığın materialdan keçdikdəki dəyişikliklərini əks etdirir və bu, materialın struktur mükəmməlliyi ilə bağlı əhəmiyyətli məlumatlar verir. Bu iki parametrin analizi materialların optikxassələrini, strukturunu və kimyəvi tərkibini başa düşmək üçün vacibdir.  $\psi$  və  $\Delta$ -nin dəyişməsi materialın tərkibi və strukturu haqqında məlumat verir. Bu parametrlərin analizi yükdaşıyıcıların dinamikası və materialın elektrik xassələrinin başa düşülməsinə kömək edir. Faza fərqi və amplitud nisbəti isə materialdakı defektlərin və qüsurların mövcudluğunu aşkar etməyə imkan tanıyır.

Ellipsometrik ölçmələr fotometrik ölçmələrə nisbətən daha çox informasiya əldə etməyə imkan verir. Belə ki, bu ölçmələr eyni zamanda iki kəmiyyəti təyin etməyə imkan verir. Amplitud parametri- $\psi$  və faza parametri - $\Delta$ . Ona görə də (1) tənliyindən R<sub>p</sub> və R<sub>s</sub> əksolma əmsalları ilə təsvir olunan modelin istənilən iki parametrini təyin etmək olar. Əgər təyin olunacaq parametrlərin sayı ikidən çox olarsa, onda ölçmələri bir neçə düşmə bucağı üçün (çoxbucaqlı ellipsometriya) və ya dalğa uzunluqlarını dəyişməklə (spektral ellipsometriya) aparmaq və bununla da tənliklərin sayını artırmaq lazımdır.

Bir qayda olaraq spektral ellipsometrlərdə yerinə yetirilən iş istifadəçidən apardığı tədqiqat sahəsində və aldığı ellipsometrik nəticələrin şərhi sahəsində yüksək bilik və qabiliyyət olmasını tələb edir.

Bu mənada ellipsometrik ölçmələrin nəticəsi olaraq alınan kompleks dielektrik funksiyasının həqiqi  $\varepsilon_1(E)$  və xəyali  $\varepsilon_2(E)$ hissələrinin enerjidən asılılıq əyrilərinin analizi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir və bu nəticələr analiz olunarkən eksperimental alınmış əyrilərin nəzəri funksiyalara fittinqinin (uyğunluğunun) aparilması əsas məsələlərdən biridir. Bu fittinq nəticəsində tədqiq olunan birləşmənin vacib parametrləri təyin edilmiş olur.

Çox mürəkkəb alqoritmlərin və hesablamaların iştirakının vacib olduğu bu fittinq prosesi ilk dəfə olaraq "Graphical analysis" proqramı ilə həyata keçirilmiş, bu proqramdan istifadə etməyin metodikası işlənib hazırlanmışdır [4 s.175]. İlk olaraq, tədqiqatçı müvafiq ölçmələri toplayır və bu məlumatları proqramın interfeysinə daxil edir. Fittinq prosesinin

effektivliyi üçün uyğun fiziki modelin seçilməsi tələb olunur. Müxtəlif modellərin tətbiqini asanlaşdırır ki, bu da istifadəçiyə fərqli yanaşmalarla nəticələri qiymətləndirməyə imkan verir. İstifadəçiyə parametr fittinqi aparmağa və optimallaşdırmağa imkan tanıyır. Bu mərhələdə müxtəlif alqoritmlərdən istifadə olunur ki, bu da nəticələrin daha dəqiq olmasına kömək edir. "Graphical Analysis" proqramı ölçmə məlumatlarını və fittinq nəticələrin vizual təqdim etməyə imkan tanıyır. Bu istifadəçiyə əldə olunan nəticələrin daha yaxşı başa düşülməsi üçün faydalıdır. Fittinq prosesinin sonunda əldə olunan nəticələr analiz edilir və şərh olunur. Bu metodikanın işlənib hazırlanması, tədqiqatçıların fittinq prosesini daha sistematik və dəqiq şəkildə həyata keçirməsinə imkan tanıyır. Nəticədə "Graphical Analysis" proqramı mürəkkəb alqoritmlərin tətbiqini sadələşdirərək, elmi tədqiqatların keyfiyyətini artırır və nəticələrin dəqiqliyini təmin edir.

Bu proqramın tətbiqi sayəsində kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbS nazik təbəqəsinin və monokristalının kritik nöqtələri tapılmışdır.

Kritik nöqtə anlayışı çox mürəkkəb nəzəri şərh tələb etdiyindən onun haqqında yalnız iki istinad göstərməklə kifayətlənəcəyik [16 c.32, 104 p.261]. Burada yalnız onu qeyd etmək lazımdır ki, dörd tip (M<sub>0</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>) kritik nöqtənin olması fittinqin yerinə yetirilməsi üçün dörd müxtəlif nəzəri analitik ifadənin olması deməkdir və nəzərə alınsa ki, bu ifadələrin hər birinə dörd parametr daxildir və ən əsası, söhbət kompleks dielektrik funksiyasının fittinqindən gedirsə (həqiqi və xəyali hissələrə aid olan sabitlər eyni olmalıdırlar), onda fittinq prosesinin nə qədər çətin olduğunu başa düşmək olar. "Graphical analysis" proqramından istifadə olunması bu prosesin yerinə yetirilməsi işini xeyli asanlaşdırır.

Hazırkı dissertasiya işində PbSe və PbSSe nazik təbəqələri üçün ellipsometrik ölçmələrin analizində "Graphical analysis" proqramından istifadə edilmişdir.

Eksperimental təyin olunmaqla  $\varepsilon_1(\omega)$  və  $\varepsilon_2(\omega)$ -dən hesablanmış  $d^2\varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$  və  $d^2\varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$  əyriləri ilə uyğun analitik funksiyalardan alınan  $d^2\varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$  Və  $d^2\varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$  əyrilərinin **müqayisəli uzlaşdırılması (Fitting),** yəni bu əyrilərin bir-birinə uyğun gələ bilməsi, enerji spektrinin müəyyən oblastları üçün mümkündür. Bu oblastların (**müqayisəli uzlaşdırıma**) necə seçilməsi məsələsinə aydınlıq gətirmək üçün ədəbiyyat materialları araşdırılmış və alınan nəticələr aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Birləşmə	Fit arası (eV)	Kritik nöqtə	Kritik	Ədəbiyyat
		(eV)	nöqtənin tipi	
	0,4 (1,2÷1,6)	1,32	2D	
Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub>	0,7 (2,5÷3,2)	2,92	3D	[76 - 227]
nazik təbəqəsi	0,6 (3,7÷4,3)	3,92	3D	[/0 p.32/]
	0,5 (5,3÷5,8)	5,62	eksiton	
	0,2 (3,2÷3,4)	3,354	2D	
Silisium Kristali	$0,4(3,4\div3,8)$	3,457	2D	[83 p.4821 ]
(30K)	0,3 (4,1÷4,4)	4,324	2D	
A İ C	0,35 (0,9÷1,25)	1,225	3D	F44 17
AgInSe <sub>2</sub>	2,1 (2,5÷4,6)	3,214	2D	[44 p.1]
	1,5 (1,5÷3,0)	2.42	eksiton	
	$0,5(3,0\div3,5)$	3.51	eksiton	
	$0,5(3,7\div4,2)$	4,01	eksiton	
$Cu_2ZnSnSe_4$	$0,4(4,6\div5,0)$	4,58	3D	[57 p.1]
Kristal	0,5 (5,0÷5,5)	5,26	3D	
	$0,7(5,5\div6,2)$	5,93	3D	
	1,0 (6,5÷7,5)	6,87	3D	
	$0,4(3,1\div3,5)$	3,301	_	
Zn <sub>0,905</sub> Be <sub>0,095</sub> Te	$0,3(3,5\div3,8)$	3,618	-	[53 p.5156]
	$0,7(3,8\div4,5)$	4,14	-	
	$0,7 (4,8 \div 5,5)$	5,14	-	
PbS nazik	$1,9(2,3\div4,2)$	3,53	2D	[5 s.240]
təbəqə*	$1,2(4,2\div5,4)$	4,57	2D	
PbS monokristal	1,3 (2,9÷4,2)	3,5	2D	[2 s.100]
*	$0.8(4.8\div5.6)$	5,09	2D	
PbSe nazik	$1,0(2,0\div3,0)$	2,5	20	[92 p.95]
təbəqə*			2D	
PbS <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub> nazik	1,5 (0,9÷2,4)	1,6	2D	[93 p.69]
təbəqə*	1,3 (2,5÷3,8)	3,2	1D	

Müqayisəli uzlaşdırma aralıqları haqqında ədəbiyyat məlumatları

\*işarəsi ilə "Graphical analysis" proqramının tətbiq olunduğu işlər göstərilmişdir.

Cədvəldən göründüyü kimi müqayisəli uzlaşdırma aralıqlarında enerjinin 0,2 eVdan 2,1 eV-a qədər dəyişməsi mümkündür.

## II FƏSİL PbS, PbSe VƏ PbS0,5Se0,5 NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN VƏ TOZLARININ SİNTEZİ

# 2.1. PbS, PbSe, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin və tozlarının alınma texnologiyası

Bir çox müəlliflərin fikrinə görə nanostrukturlu materiallar müxtəlif üsullarla sintez oluna bilirlər. Dissertasiyanın icmal hissəsində də qeyd edildiyi kimi nazik təbəqələrin alınma üsulları müxtəlifdir: elektroçökmə üsulu [111 p.223, 48 p.910], kimyəvi çökdürmə üsulu [69 p.28], elektrokimyəvi atom təbəqəsinin epitaksiyası üsulu [124 p.1169], molekulyar şüa epitaksiyası üsulu [65 p.118] Bu üsullardan biri də müxtəlif məhlullardan kimyəvi çökdürmə metodudur. Bu sadalanan üsulların içində kimyəvi çökdürmə üsulu öz effektivliyi ilə seçilir.

Kimyəvi çökdürmə üsulu nanoölçülü materialların hazırlanmasında ən çox istifadə olunan və idarə oluna bilən metodlardan biri hesab edilir. Bu metodun sadə və səmərəli olması onun geniş tətbiq sahələrində seçilməsini təmin edir. Çökdürmə prosesi müəyyən şərtlərdə materialların çökməsini təmin edərək, istənilən ölçü və morfologiyaya malik nanoölçülü materialların əldə olunmasına imkan tanıyır. Alınan materialların ölçülərinin idarə olunması, tədqiqatçılara müxtəlif fiziki və kimyəvi xassələri təhlil etmək imkanı verir. Nanoölçülü materialların morfologiyası onların tətbiq potensialına birbaşa təsir etdiyi üçün bu sahədəki tədqiqatlar mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Müxtəlif ölçülərdəki materiallar, xüsusilə nanoölçülü materiallar öz unikal xüsusiyyətlərinə görə diqqət çəkir. Nanoölçülü materiallar spesifik fiziki və kimyəvi xasusiyyətlərinə görə diqqət çəkir. Nanoölçülü materiallar spesifik fiziki və kimyəvi

Birincisi, nanoölçülü materialların daha yüksək səth sahəsi vardır. Bu onların kimyəvi reaktivliyini artırır, çünki daha çox atom və molekul reaksiyaya daxil ola bilir. Məsələn, nanoölçülü katalizatorlar, reaksiya sürətini əhəmiyyətli dərəcədə artıraraq daha effektiv işləyə bilərlər. İkincisi, nanoölçülü materialların optik xüsusiyyətləri klassik ölçülərlə müqayisədə fərqlidir. Məsələn, nanoölçülü qızıl hissəcikləri, onların ölçüsündən asılı olaraq müxtəlif rənglərdə görünə bilir. Bu onları sensorlar, optik cihazlar və biotexnologiya tətbiqləri üçün ideal edir.

Həmçinin, nanoölçülü materiallar daha yüksək mexaniki gücə, aşağı sıxlığa və daha yaxşı istilik keçiriciliyinə malikdir. Bu xüsusiyyətlər onları mühəndislik və istehsal sahələrində yeni imkanlar yaradır.

Bu metodun tədqiqatçıların istədikləri spesifik xassələrə malik materiallar hazırlamağa imkan verməsi onun əhəmiyyətini daha da artırır. Nanoölçülü materialların istehsalı və xarakterizasiyası sahəsindəki yeniliklər müxtəlif sahələrdə daha effektiv və innovativ həllərin əldə edilməsinə şərait yaradır.

Nanoölçülü materialların hazırlanmasında tətbiq olunan yeni metodlar tədqiqatçılara materialların strukturlarını və xassələrini dəqiq şəkildə tənzimləməyə imkan verir. Kimyəvi qaydalarla materialların ölçüsünü, formalığını və tərkibini dəyişdirərək, onların keyfiyyətini artırmaq mümkündür. Bu yanaşma elektronika, enerji saxlama, biomedikal tətbiqlər və ekoloji texnologiyalar kimi sahələrdə yeni imkanlar açır.

Eyni zamanda nanoölçülü materialların xarakterizasiyası sahəsindəki irəliləyişlər, onların mikro və nano strukturlarını daha dəqiq öyrənməyə imkan verir. Müxtəlif analiz metodları materialların xassələrini anlamaq və onların tətbiq sahələrini müəyyən etmək üçün vacibdir. Elektron mikroskopiya və spektroskopiya kimi texnikalar, materialların atom səviyyələrini və reaksiya mexanizmlərini araşdırmağa kömək edir.

Eyni zamanda nanostrukturlu materialların fiziki-kimyəvi xassələrinin unikallığı, onları geniş miqyasda tədqiq etməyə səbəb olmuşdur. Nanomateriallar ölçüləri və yüksək səth həcmi səbəbindən fərqli elektrik, optik və mexaniki xassələrə malikdir. Bu spesifik xüsusiyyətlər onların müxtəlif tətbiq sahələrində istifadəsini mümkün edir.

Nanoölçülü materiallar daha az material miqdarı ilə daha yüksək reaktivlik göstərir. Bu onların kimyəvi reaksiyalarda daha effektiv iştirak etməsinə imkan tanıyır ki, eyni zamanda istehsal proseslərini daha iqtisadi hala gətirir. Kimyəvi reaksiyalarda daha çox aktiv səth sahəsinin olması reaksiya sürətini artırır və daha az enerji istehlakı ilə nəticələnir.

Bundan əlavə, nanomaterialların elektrik və optik xüsusiyyətləri də klassik materiallarla müqayisədə fərqlidir. Nanoölçülü yarımkeçiricilər daha aşağı enerji istehlalı ilə fərqlənir.

Nanomaterialların mexaniki xassələri də cəlbedicidir; onların daha az istifadə edilməsi ilə eyni zamanda daha dayanıqlı strukturların yaradılmasına imkan verir. Bu xüsusiyyətlər mühəndislik və inşaat sahələrində yeni standartların müəyyən olunmasına səbəb olur.

Bütün bu amillər nanomaterialların tədqiqatını artırır və onların müxtəlif sahələrdə, o cümlədən energetika, tibbi avadanlıqlar, ekoloji texnologiyalar və elektronika sahələrində tətbiqini genişləndirir.

Bu unikallıq nanomaterialları yarımkeçirici, katalizator və müxtəlif optoelektronika tətbiqlərində ideal edir. Yarımkeçirici sahəsində nanomateriallar daha yüksək yürüklük və aşağı enerji sərfiyyatı ilə elektrik xassələrini yaxşılaşdırır. Katalizatorlar kimi nanomateriallar daha geniş aktiv səthi sayəsində reaksiyaları sürətləndirir və proseslərin effektivliyini artırır.

Kimyəvi çökdürmə üsulu yalnız materialların hazırlanmasında deyil, eyni zamanda nanostrukturların fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsində də mühüm rol oynayır. Bu tədqiqatlar nanomaterialların daha geniş tətbiq sahələrində istifadəsini artırmaqla yanaşı, onların potensialını da ortaya çıxarır [9 s.50].

Son dövrlər qurğuşun xalkogenidləri nazik təbəqələr və nanostrukturlar halında geniş tətbiq olunur [41 p.131, 25 c. 100]. Xüsusi olaraq PbS hissəcikləri arasındakı məsafənin ölçülərini bir neçə nanometrə qədər azaltdıqda onun quruluşunda və digər xassələrində əhəmiyyətli dəyişikliklər baş verir [15 c.127]. Qurğuşun xalkogenidlərinin elektrofiziki xassələri stexiometrik tərkib dərəcəsindən güclü asılı olur: qurğuşun atomlarının tərkibdə nisbi artıqlığı n – tip keçiriciliyə, kükürd atomlarının artıqlığı isə p – tip keçiriciliyə səbəb olur.

Dissertasiyanın icmalından göründüyü kimi, kimyəvi çökdürmə üsulları müxtəlifdir və onlardan ən sərfəlisinin seçilməsi məqsədəuyğundur. Bu metodların arasında seçim edərkən, tədqiqatın məqsədinə, əldə olunacaq materialların xüsusiyyətlərinə və prosesin səmərəliliyinə əsaslanmaq əhəmiyyətlidir.

Müxtəlif kimyəvi çökdürmə metodları, fərqli reaksiya şəraitləri və reaksiyaların gedişatına görə spesifik xüsusiyyətlərə malikdir. Məsələn, reaktivlərin seçimi, temperatur, pH və digər parametrlər, əldə edilən materialların morfologiyasını və keyfiyyətini əhəmiyyətli dərəcədə təsir edə bilər. Buna görə də, tədqiqatın konkret tələblərinə uyğun olaraq ən uyğun metodun seçilməsi, əldə olunacaq materialların xüsusiyyətlərini optimallaşdırmağa kömək edir.

Həmçinin, prosesin səmərəliliyi, zaman, enerji istehlakı və iqtisadi baxımdan mülahizələri də əhatə etməlidir. Yalnız səmərəli metodlar, tədqiqatın praktiki tətbiqini asanlaşdırır və tədqiqatçıların resurslardan daha yaxşı istifadə etməsinə imkan tanıyır.

Kimyəvi çökdürmə üsullarının seçimi, tədqiqatın məqsədlərinə və materialların spesifik xassələrinə əsaslanaraq, tədqiqatın uğurlu həyata keçirilməsi üçün kritik əhəmiyyət kəsb edir.

Belə ki, dissertasiya işində kimyəvi çökdürmə üsulu seçilmişdir. Bu seçim, onun sadə və idarə olunan prosesləri, həmçinin müxtəlif nanoölçülü materialların hazırlanmasında yüksək effektivliyi ilə əlaqədardır. Kimyəvi çökdürmə, materialların morfologiyası və xassələrinin dəqiq nəzarətini təmin etməklə yanaşı, iqtisadi cəhətdən də sərfəlidir.

Kimyəvi çökdürmə üsulunun üstünlükləri arasında az miqdarda reagentlərin istifadə olunması, geniş tərkib seçimi və müxtəlif mühitlərdə tətbiq imkanları xüsusi yer tutur.

Az reagent istifadəsi iqtisadi baxımdan əlverişli olmasının yanında, ekoloji təsiri də azaltmağa kömək edir. Geniş tərkib seçimi tədqiqatçıların müxtəlif materiallar arasında seçim etməsinə imkan tanıyır ki, bu da spesifik xassələrə malik nanomaterialların hazırlanmasını asanlaşdırır. Eyni zamanda bu üsulun müxtəlif mühitlərdə tətbiq oluna bilməsi, onu daha da çox yönlü edir; məsələn, laboratoriya şəraitində və ya daha geniş istehsal mühitlərində istifadə oluna bilər.

Kimyəvi çökdürmə üsulunun səmərəliliyi və çevikliyi, müxtəlif tətbiqlər üçün yeni imkanlar açır və materialların xüsusiyyətlərini optimallaşdırmağa kömək edir. Bu cəhətləri nəzərə alaraq, bu metodun geniş tədqiqi və tətbiqi, müasir materialşünaslıq sahəsində mühüm rol oynayır.

Kimyəvi çökdürmə yolu ilə PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələri həm trietanolamin komponentli məhlulda, həm də trietanolamin komponentsiz məhlulda , PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələri isə həm otaq temperaturunda, həm də 60°C (PbSe), 50°C (PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>) və 40°C temperaturlarda(PbS) nazik təbəqələri və tozları alınmışdır.

PbS nazik təbəqəsinin kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınması üçün istifadə olunan məhlul aşağıdakı qaydada hazırlanmış məhlulların hər birindən eyni qədər (həcm ölçüsü ilə) götürməklə hazırlanır: qurğuşun asetat Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> - 0,07 M; natrium hidroksid (NaOH)-0,3 M; trietanolamin N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> -0,06 M; tiomoçevina (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS-0,17 M. Kimyəvi çökdürmə prosesi 60 ml-lik laboratoriya stəkanının içərisində 40<sup>o</sup>C-də aparılmışdır. Məhlulun içərisinə əvvəlcədən şaquli vəziyyətdə şüşə altlıq yerləşdirilir və bütün proses müddətində məhlul maqnit qarışdırıcı ilə daima qarışdırılır. 20 dəqiqədən sonra şüşə altlıq məhluldan çıxarılır və distillə suyunda yuyularaq qurudulur [6 s.254].

Trietanolaminin məhluldakı miqdarının alınan PbS nazik təbəqəsinin xassələrinə nə kimi təsir göstərməsinə aydınlıq gətirmək üçün üç müxtəlif nümunə hazırlanmışdır:

N- trietanolamin məhlulunun 0,06 M olaraq hazırlanmasından alınan nazik təbəqə;

T4- trietanolamin məhlulunun 0,24 M, yəni dörd dəfə qatı hazırlanmasından alınan nazik təbəqə;

T0- qarışıq məhlulda trietanolaminin iştirak etmədiyi halda alınan nazik təbəqə.

Hər üç halda şüşə üzərində bircins və yaxşı adgeziyaya malik, qəhvəyi rəngli PbS nazik təbəqələri alınmışdır.

PbSe nazik təbəqəsinin kimyəvi çökdürmə yolu ilə 60°C temperaturda alınması üçün istifadə olunan məhlul aşağıdakı qaydada hazırlanmış məhlulların hər birindən eyni qədər (həcm ölçüsü ilə) götürülməklə hazırlanır: qurğuşun asetat Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> -0,07 M; natrium hidroksid (NaOH)-0,3 M; trietanolamin N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>-0,06 M; natrium selenosulfatNa<sub>2</sub>SSeO<sub>3</sub>-0,17 M. Məhlula selen komponentinin daxil olunması üçün istifadə olunan natrium selenosulfat məhlulu 0,425 q metal selen tozu və 1,245 q natrium sulfidin 100 ml distillə suyunda 90°C temperaturda əks soyuducuda 7 saat müddətində qaynadılması yolu ilə alınmışdır [90 p.3488].

Kimyəvi çökdürmə prosesi 60 millilitrlik laboratoriya stəkanının içərisində 60°C temperaturda aparılmışdır. Məhlulun içərisinə əvvəlcədən şaquli vəziyyətdə şüşə altlıq yerləşdirilir və bütün proses müddətində məhlul maqnit qarışdırıcı ilə daima qarışdırılır. 20 dəqiqədən sonra şüşə altlıq məhluldan çıxarılır və distillə suyunda yuyularaq qurudulur [7 s.127].

Bu prosesdən sonra şüşə altlıq üzərində və istifadə olunan laboratoriya stəkanının divarlarında tünd qəhvəyi rəngli, yaxşı adgeziyaya malik, bircins PbSe nazik təbəqəsi alınmışdır. Şüşənin üzərində qalınlığı 183,41 nm qalınlığında PbS nazik təbəqəsi alınır.

Nazik təbəqələrin alınma prosesində əsas kütlə olaraq məhluldan çöküntü şəklində ayrılan PbSe tozu distillə suyu ilə yuyub qurudulduqdan sonra ayrıca tədqiq olunmuşdur.

PbSe nazik təbəqəsi və tozu eyni zamanda otaq temperaturunda alınmışdır. Qurğuşun asetat Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> - 0,07 M; natrium hidroksid (NaOH)-0,3 M; trietanolamin N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>-0,06 M; natrium selenosulfat Na<sub>2</sub>SSeO<sub>3</sub>-0,17 M hər bir məhluldan eyni miqdarda (12 ml) 60 millilitrlik laboratoriya stəkanına əlavə etməklə, sınaq şüşəsini şaquli istiqamətdə yerləşdirməklə alınır. Otaq temperaturunda 40 dəqiqə maqnit qarışdırıcı vasitəsilə qarışdırdıqdan sonra 1 sutka (24 saat) heç bir müdaxilə etmədən saxlayırıq. Nəticədə həm sınaq şüşəsində, həm də laboratoriya stəkanının divarında yaxşı adgeziyaya malik PbSe nazik təbəqəsi alınır. PbSe narın tozu isə məhlulun dibində çöküntü şəklində alınır. Çöküntü distillə suyu vasitəsilə yuyulub təmizləndikdən sonra tədqiqat işləri görülür. Nəticədə şüşə üzərində 239,36 nm qalınlığında PbSe nazik təbəqəsi alınır.

Həmçinin trietanolamin komponentinin reaksiyanın gedişatına təsiri öyrənmək məqsədilə üçkomponentli məhlulda reaksiya aparılmışdır. PbS nazik təbəqəsinin və narın tozunun trietanolamin komponentsiz məhlulda alındığını [117 p.1321] nəzərə alaraq həmin metodu PbSe nazik təbəqəsinin, narın tozunun alınmasına tətbiq edərək trietanolamin komponentsiz şəraitdə və eyni komponentlərlə həmin temperaturda PbSe narın tozu alınmış və göstərilmişdir ki, trietanolamin komponentsiz məhlulda PbSe təbəqəsi çox nazik alınır.

PbS və PbSe nazik təbəqələrinin alınma üsullarını tətbiq edərək PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsi alınmışdır.

PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqəsinin otaq temperaturunda kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınması üçün lazım olan komponentlər; Qurğuşun asetat Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> - 0,07 M; natrium hidroksid (NaOH)-0,3 M; trietanolamin N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>-0,06 M; natrium selenosulfat Na<sub>2</sub>SSeO<sub>3</sub>-0,17 M ; tiomoçevina (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS-0,17 M. reaksiya qurğuşun asetat, natrium hidroksid və trietanol komponentinin hər birindən eyni miqdarda-12ml əlavə etməklə, natrium selenosulfat və tiomoçevina komponentini 50:50 nisbətində, yəni hər birindən 6ml əlavə etməklə aparılır. Sınaq şüşəsini şaquli istiqamətdə 60 milililitrlik laboratoriya stəkanına şaquli istiqamətdə yerləşdirilir. Otaq temperaturunda 40 dəqiqə maqnit qarışdırıcı vasitəsilə qarışdırdıqdan sonra 1sutka (24 saat) heç bir müdaxilə etmədən saxlanılır. Şüşə altlıq məhluldan çıxarılaraq distillə suyu vasitəsilə yuyulur. Quruduqdan sonra yaxşı adgeziyaya malik PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqənin əmələ gəldiyinin şahidi oluruq [8 s. 8].

PbS və PbSe nazik təbəqələrinin kimyəvi çökdürmə yolu ilə həm trietanolamin komponentli məhlulda, həm də trietanolamin komponentsiz məhlulda alındığını nəzərə alaraq, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsi trietanolamin komponentsiz məhlulda alındığını nəzərə alaraq, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsi trietanolamin komponentsiz məhlulda alınmışdır. Reaksiyanın gedişatı üşün lazım olan komponentlər; Qurğuşun asetat Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> - 0,07 M; natrium hidroksid (NaOH)-0,3 M; natrium selenosulfat Na<sub>2</sub>SSeO<sub>3</sub>-0,17 M ; tiomoçevina (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS-0,17 M. reaksiya qurğuşun asetat, natrium hidroksid və trietanol komponentinin hər birindən eyni miqdarda-12ml əlavə etməklə, natrium selenosulfat və tiomoçevina komponentini 50:50 nisbətində, yəni hər birindən 6ml əlavə etməklə aparılır. Sınaq şüşəsini şaquli istiqamətdə 60milililitrlik laboratoriya stəkanına şaquli istiqamətdə yerləşdirilir. Otaq temperaturunda 40 dəqiqə maqnit qarışdırıcı vasitəsilə qarışdırdıqdan sonra 1 sutka (24 saat) otaq temperaturunda saxlanılır.Nəticədə şüşə altlıq üzərində və laboratoriya stəkanının kənarlarında yaxşı adgeziyaya malik, nazik təbəqə alınır. Şüşə altlıq stəkanının içərisindən çıxarılaraq distillə suyu vasitəsilə yuyulur. Stəkanın dibinə narın toz şəklində çökən çöküntünü isə distillə suyu ilə yuyub qurudulduqdan sonra ölçmə üçün yararlı vəziyyətə gətirilib.

PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsi 50°C temperaturda kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmışdır. Reaksiyanın gedişatı üçün qeyd olunan komponentlər lazım olmuşdur:

Qurğuşun asetat Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> - 0,07 M; natrium hidroksid (NaOH)-0,3 M; trietanolamin N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>-0,06 M; natrium selenosulfat Na<sub>2</sub>SSeO<sub>3</sub>-0,17 M ; tiomoçevina (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS-0,17 M. reaksiya qurğuşun asetat, natrium hidroksid və trietanol komponentinin hər birindən eyni miqdarda-12ml əlavə etməklə, natrium selenosulfat və tiomoçevina komponentini 50:50 nisbətində, yəni hər birindən 6ml əlavə etməklə aparılır. Sınaq şüşəsini şaquli istiqamətdə 60 milililitrlik laboratoriya stəkanına şaquli istiqamətdə yerləşdirilir. Maqnit qarışdırıcı vasitəsilə 20 dəqiqə qarışdırdıqdan sonra laboratoriya stəkanının kənarında və mikroskop şüşəsinin üzərində yaxşı adgeziyaya malik PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsi alınır. Stəkanın dibində isə çöküntü şəklində PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> tozu, şüşə üzərində isə qalınlığı 208,28 nm olan PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsi alınır.

PbSe tozuna uyğun ədəbiyyatda [116 p.69] qeyd olunmuş əmələgəlmə entalpiyasının, entropiasının və Gibbs enerjisinin termodinamik qiymətlərindən istifadə etməklə aparılmış reaksiyanın yekun tənliyinə əsasən reaksiyanın termodinamik parametrləri təyin olunmuşdur

(Cədvəl 2.1.1).  $Pb(CH_3COO)_2 + Na_2SeSo_3 + H_2O \rightarrow PbSe\downarrow + Na_2SO_4 + 2CH_3COOH$  $Pb + CH_3COO^- + S^{-2} + SeO_3 + H_2O \rightarrow PbSe + SO_4 + 2CH_3COO$ 

Cədvəl 2.1.1.

## Reaksiyanın yekun tənliyinin standart inteqral termodinamik funksiyaları parametrləri

$\Delta G_{298}^{0}$	$\Delta H_{298}^{0}$	S <sup>0</sup> <sub>298</sub>
kC/mol		C/(mol·K)
- 814,08	- 731,24	278,05

Cədvəldə 2.1.1.-də verilmiş reaksiyanın yekun tənliyinin standart inteqral termodinamik funksiyalarının qiymətləri və prosesin gedişində müşahidə olunan dəyişikliklər, reaksiyanın müəyyən tənliklər əsasında getməsinin mümkünlüyünü bir

daha təsdiq etmişdir. Bu termodinamik sistemin davranışını anlamaq və reaksiyanın energetik uyğunluğunu qiymətləndirmək üçün əhəmiyyətlidir.

Standart inteqral termodinamik funksiyalar, sistemin enerji balansını, entropiyanı və entalpiya dəyişikliklərini analiz etməyə imkan tanıyır. Reaksiyanın gedişində baş verən dəyişikliklərin qiymətləndirilməsi, həmçinin reaksiyanın irəliləməsi üçün tələb olunan şəraitin (temperatur, təzyiq və konsentrasiya) müəyyənləşdirilməsi üçün vacibdir.

Bu cür analizlər, yalnız reaksiyanın mümkünlüyünü deyil, həm də onun səmərəliliyini və termodinamik stabilliyini dəyərləndirməyə kömək edir.

Reaksiyanın standart entalpiya, entropiya və Gibbs sərfiyyat funksiyalarının hesablanması, sistemin stabilliyinin və reaksiyanın irəliləməsi üçün tələb olunan şəraitin aydınlaşdırılmasına kömək edir. Bu göstəricilərin düzgün təhlili, reaksiyanın kimyəvi dinamikasını daha yaxşı başa düşməyə imkan tanıyır.

Qurğuşunun miqdarının yodametrik metodla təyin edilməsi, analitik kimyada geniş istifadə olunan bir yanaşmadır. Bu metod, kimyəvi reaksiya əsasında müəyyən bir tərkib hissəsinin miqdarını dəqiq ölçməyə imkan tanıyır. Nümunə nitrat turşusu ilə parçalandıqdan sonra, alınan məhlulun süzülməsi, analiz üçün daha təmiz mühit ilə təmin edir. Bu mərhələdə, nitrat turşusunun parçalanması zamanı yaranan məhsulların tam və dəqiq analizi üçün süzülmüş məhlulun məlum həcmə keçirilməsi mütləqdir.

Məhluldan götürülən nümunələr, xüsusi olaraq yodometrik analiz üçün hazırlanan metodlarla təyin edilir. Bu proses, müəyyən edilmiş miqdardakı yodun, məhluldakı qurğuşunla reaksiya verərək meydana gətirdiyi məhsulun miqdarını hesablamağa imkan tanıyır.

Selenin təyini isə ayrıca götürülmüş nümunədə aparılmışdır. Selen, məhlulda selenid turşusu şəklində olduğu üçün, onun miqdarı da yodometrik metodla təyin edilib. Bu metod, selenid turşusunun kimyəvi xüsusiyyətlərindən istifadə edərək, onun analizini daha dəqiq həyata keçirmək üçün istifadə olunur. Beləliklə, bu yanaşma, selenin konsentrasiyasını dəqiq bir şəkildə müəyyən etməyə imkan tanıyır.

Bu üsul, analitik kimya sahəsindəki müasir metodlardan biridir və müvafiq şəkildə həyata keçirildikdə, yüksək dəqiqliklə nəticələr əldə etməyə imkan tanıyır.

#### -

## Cədvəl 2.1.2. PbSe- nin mineroloji tərkibi

PbSe	PbO	Pb	Se
89%	4%	2%	5%

Kimyəvi çökdürmə yolu ilə trietanolamin komponentinin müxtəlif miqdarlarında 40°C temperaturda alınmış PbS tozlarının çıxımını təyin etmək məqsədilə tədqiqat aparılmışdır [11. s.245]. Bu tədqiqatda PbS birləşməsinin çıxımını dəqiq müəyyən etmək üçün, məhluldakı qurğuşun asetat komponentinin təsiri nəzərə alınmışdır. Nazik təbəqələrin alınması prosesi zamanı, əsas kütlə olaraq, məhluldakı çöküntü şəklində ayrılan PbS tozunun çəkisi müəyyən edilmişdir. Bu çöküntünün miqdarı, trietanolaminin konsentrasiyasından asılı olaraq dəyişmişdir. Alınan PbS tozunun çəkisi müxtəlif trietanolamin miqdarları üçün ölçülmüş və bu nəticələr cədvəldə təqdim edilmişdir.

**Cədvəl 2.1.3.- də** göstərilən məlumatlar, müxtəlif trietanolamin miqdarlarının PbS tozunun çıxımına təsirini aydın şəkildə ortaya qoyur. Hər bir hal üçün, qurğuşun asetatın miqdarı da qeyd olunmuş, bu da prosesin effektivliyini daha da aydınlaşdırır.

Bu tədqiqat, həmçinin, kimyəvi çökdürmə metodlarının materialların alınması prosesində necə optimallaşdırıla biləcəyini göstərir. Nəticələr, müxtəlif şərtlərdə alınan PbS birləşmələrinin çıxımını müqayisə etməyə imkan tanıyır.

Yekun olaraq, tədqiqat, kimyəvi çökdürmə üsulunun effektivliyini və trietanolaminin PbS birləşmələrinin çıxımına olan təsirini aydın şəkildə nümayiş etdirir.

#### **Cədvəl 2.1.3.**

S. №	Nümunə	PbS birləşməsinin çıxımı, %
1	T0	98,6
2	N	90,9
3	T4	47,4

#### Məhluldakı qurğuşun asetat komponentinə əsasən PbS birləşməsinin çıxımı

PbS nazik təbəqəsi və tozu trietanolamin komponenti olmadan üçkomponentli məhlulda da kimyəvi çökdürmə üsulu ilə eyni metodla alınmışdır. Trietanolamin komponentinin məhluldan çıxarmaqla hər komponentdən 19,5 ml miqdarda götürməklə alınır.



Şəkil 2.1.1. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbS (a), trietanolamin komponenti olmayan məhlulda PbSe (b) və trietanolamin komponenti olan məhlulda PbSe (c) nazik təbəqələrinin enerji-dispers spektri



Şəkil 2.1.2. Otaq temperaturunda trietanolamin komponenti olan məhlulda alınmış PbSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> nazik təbəqəsinin (d) və tozunun (e) enerji-dispers spektri

Şəkillərdə PbS, PbSe və PbSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> nümunələrinin enerji-dispersiv spektroskopiyası (EDS) nəticələri təqdim olunmuşdur. Bu nəticələr, nümunələrin tərkibini müəyyən etməyə imkan tanıyır. Enerji dispersiv Rentgen spektroskopiyası, bu materialların kimyəvi tərkibini təhlil etmək üçün etibarlı bir üsuldur. Tədqiqatın nəticələri göstərir ki, sintez olunan tərkiblərin nəticələrini  $\approx 6\%$  xəta ilə təsdiq edir. Bu, istifadə olunan metodların etibarlılığını və dəqiqliyini vurğulayan əhəmiyyətli bir göstəricidir.

PbS, PbSe və PbSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> nümunələrinin səth morfologiyasının öyrənilməsi üçün elektron mikroskopu istifadə edilmişdir. Elektron mikroskopiyası, materialların struktur xüsusiyyətlərini və morfologiyasını təhlil etməkdə geniş imkanlar təqdim edir. Bu prosesdə, nümunələrin səthindəki mikrostruktur xüsusiyyətlərinin detallarını əldə etmək mümkün olmuşdur.

PbS, PbSe və PbSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> nümunələrinin morfologiyası, onların kristal quruluşu, və çöküntü strukturlarını əhatə edir. Əldə edilən görüntülər, bu materialların bir-biri ilə müqayisəli morfologiyasını və struktur xüsusiyyətlərini göstərir. Nümunələrin müxtəlif tərkiblərdəki fərqlilikləri, onların səth xüsusiyyətləri və mikrostrukturlarının dəyişməsinə səbəb olur.



## Şəkil 2.1.3. Dördkomponentli məhlulda 60°C temperaturda alınmış PbSe nazik təbəqəsində müşahidə olunan nanoçubuqlar

Şəkil 2.1.3-də PbSe nazik təbəqəsinin nanostrukturu təqdim olunmuşdur. Şəkillərdən də göründüyü kimi PbSe nazik təbəqəsi nanoçubuqlardan ibarətdir. Alınan çubuqların uzunluqları 5-6 mkm və enləri isə 150-376 nm təşkil edir. Bu ölçülər, PbSenin unikal fiziki və kimyəvi xassələrini ortaya çıxarmaqla yanaşı, nanostruktur əsaslı tətbiqlər üçün geniş imkanlar təqdim edir.

Nanoçubuqların hazırlanması prosesində çöküntü şəklində ayrılan PbSe tozunda isə nazik təbəqədən fərqli olaraq heç bir nanoquruluşun müşahidə olunmaması maraqlı bir haldır. Bu, nazik təbəqənin hazırlanma metodunun və reaksiya şəraitinin PbSe-nin morfologiyasına təsir etdiyini göstərir. Məsələn, çöküntü zamanı meydana gələn struktur fərqlilikləri, reaksiya temperaturu, zaman və reagentlərin konsentrasiyası ilə sıx bağlıdır.

Nazik təbəqə formasında PbSe-nin nanoçubuqlara çevrilməsi, onun geniş səth sahəsi və yaxşı elektrik keçiriciliyi ilə yanaşı, optik xassələrinin də inkişafına səbəb olur.

Əksinə, PbSe tozunun çöküntü formasında alınması, daha az nanoquruluş xüsusiyyətləri ilə nəticələnir. Bu, tozun daha böyük hissəciklərdən ibarət olması və nanoquruluşların inkişaf etməməsi ilə əlaqədardır.



Şəkil 2.1.4. Üçkomponentli məhlulda 60°C temperaturda alınmış PbSe tozunun nanostrukturu

Şəkil 2.1.4-dən göründüyü kimi, üçkomponentli məhlulda alınmış PbSe tozunda nanostruktur müşahidə olunmuşdur. Bu nanostruktur, alınmış PbSe tozunun tərkibində nanoçubuqlardan ibarət olduğunu göstərir. Nanoçubuqların eni 376 nm, uzunluqları isə 3-4 mkm təşkil edir. Bu ölçülər, nanomaterialların struktural xüsusiyyətlərini və onların unikal optik və elektrik xassələrini müəyyən etməyə imkan tanıyır.

PbSe məhlulunda trietanolamin (TEA) komponenti istifadə edildikdə, nanostruktur yalnız PbSe nazik təbəqəsində müşahidə olunur. Bu, TEA-nin, materialın sintetik prosesində mühim bir rol oynadığını və onun nanostruktur formalaşmasına dəstək olduğunu göstərir. Lakin eyni zamanda, tozda heç bir nanaoquruluşun müşahidə olunmaması, üçkomponentli məhluldakı bu komponentin toz formalaşmasında optimal şərtləri yaratmadığını bildirir [12 s. 47].

Kimyəvi çökdürmə yolu ilə PbSe nazik təbəqəsi və tozunun alındığı məhluldan trietanolamin komponenti çıxarıldıqda, PbSe nazik təbəqəsinin çox nazik olduğu görünür. Eyni zamanda, tozda 376 nm eni və 3-4 mkm uzunluğu olan nanoçubuqların meydana gəldiyi müşahidə edilir. Bu nəticələr, məhluldakı komponentlərin materialın struktural inkişafına və formalaşmasına necə təsir etdiyini aydın şəkildə nümayiş etdirir.



Şəkil 2.1.5. Trietanolamin komponentsiz məhlulda 60 °C temperaturda alınmış PbSe tozunun elektron mikroskopunda alınan şəkli



Şəkil 2.1.6. 40°C temperaturda alınmış PbS nazik təbəqəsinin tərkibə daxil olan ayrı-ayrı atomların səth paylanma morfologiyası



Şəkil 2.1.7. 40°C temperaturda alınmış PbS tozunun tərkibə daxil olan ayrıayrı atomların səth paylanma morfologiyası



Şəkil 2.1.8. PbSe nazik təbəqəsinin tərkibə daxil olan ayrı-ayrı atomların səthdə paylanma morfologiyası



Şəkil 2.1.9. PbSe tozunun tərkibə daxil olan ayrı-ayrı atomların səthdə paylanma morfologiyası



Şəkil 2.1.10. PbSe<sub>0.5</sub>S<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsinin tərkibə daxil olan ayrı-ayrı atomların səth paylanma morfologiyası



Şəkil 2.1.11. PbSe<sub>0.5</sub>S<sub>0,5</sub> tozunun tərkibə daxil olan ayrı-ayrı atomların səth paylanma morfologiyası

**Cədvəl 2.1.4**.-də PbS, PbSe və  $PbS_{0,5}Se_{0,5}$  tozlarının kimyəvi tərkibi göstərilmişdir. Cədvəldən belə bir nəticəyə gəlinir ki, PbS, PbSe və  $PbS_{0,5}Se_{0,5}$  tozlarının kimyəvi tərkib analizi də həmin birləşmələr olduğunu göstərir.

#### Cədvəl 2.1.4.

	Pb	S	Se
40°C temperaturda alınmış PbS	40,81%	59,19	-
tozu		%	
Trietanolamin komponenti	68,7%	-	31,3%
olmayan məhlulda otaq temperaturunda			
alınmış PbSe tozu			
Otaq temperaturunda alınmış PbSe	52,95%	-	47,05%
tozu			
Otaq temperaturunda alınmış	44,13%	33,14%	22,73%
$PbS_{0,5}Se_{0,5}$ tozu			
Otaq temperaturunda	52,78	25,66	21,56
Trietanolamin komponenti olmayan	%	%	%
məhlulda alınmış PbS <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub> tozu			

PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> tozlarının kimyəvi tərkibi

### 2.2.Ölçü metodikaları

Kimyəvi çökdürmə yolu ilə 60°C temperaturda dördkomponentli və üçkomponentli məhlulda alınmış PbSe nazik təbəqəsi və tozunun, PbS nazik təbəqəsinin və tozunun Rentgen spektrləri "D-8 ADVANCE" difraktometrində çəkilmişdir. Otaq temperaturunda üçkomponentli məhlulda alınmış PbSe tozunun Rentgen spektri Miniflex 600 difraktometrində çəkilmişdir. Otaq temperaturunda alınmış PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> məhlulun nazik təbəqəsinin Rentgen spektri də "D-8 ADVANCE" bərk difraktometrində, çökdürmə ilə trietanolamin kimyəvi yolu komponentli (dördkomponentli) və trietanolamin komponentsiz (üçkomponentli) məhlulda otaq temperaturda alınmış PbSe tozunun və nazik təbəqəsinin Rentgen spektrləri Miniflex 600 markalı Rentgen cihazında çəkilmişdir.

Kimyəvi çökdürmə yolu ilə otaq temperaturunda və 60°C temperaturda alınmış PbSe nazik təbəqələri və tozlarının, 40°C temperaturda alınmış PbS nazik təbəqə və tozunun, həmçinin otaq temperaturunda alınmış PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> bərk məhlulun nazik təbəqəsinin Raman spektrləri *Nanofinder 30* Konfokal Raman mikrospektrometrində (Tokio İnstr., Yaponiya) ölçülmüşdü. Həyəcanlandırıcı mənbə kimi dalğa uzunluğu 532 nm və maksimum gücü 10 mVt olan Nd:YAG lazerindən istifadə edilmişdir. Spektral ayırdetmə 0,5 sm<sup>-1</sup>-dir. Səpilmiş şüanın detektoru fotonları toplama rejimində işləyən (termoelektrik yolla -100C temperatura qədər soyudula bilən) CCD kamera idi. Raman spektrləri əksolunma həndəsəsində ölçülmüşdür.

PbS və PbSe tozlarının, trietanolamin komponentli və trietanolamin komponentsiz məhlulda alınmış PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> bərk məhlulun tozlarının 20-800°C temperatur intervalında termoqravimetrik analizləri "NETZSCH STA 449 F3" aparatında aparılmışdır.

40°C temperaturda şüşə altlıq üzərində alınmış PbS nazik təbəqələrinin optik xassələrini öyrənmək üçün "Nikolet İS-10" infraqırmızı spektrofotometrindən istifadə edilmişdir. Lakin infraqırmızı oblastda şüşə altlığın fonundan PbS nazik təbəqəsinin spektrini ayırd etmək mümkün olmadığından aldığımız PbS nazik təbəqələrini şüşə üzərindən mexaniki yolla ayırmaqla alınmış PbS tozunun (dolayısı ilə PbS nazik təbəqəsinin) optik xassələri öyrənilmişdir. Həmçinin optik ölçmələr "Vertex 70v" FTİR spektrometrində vakuumda (100 paskaldan kiçik təzyiq altında), otaq temperaturunda Diffuse Reflectance metodu ilə yerinə yetirilmişdir. Udulma əmsalı Kubelka-Munk düsturu ilə hesablanmışdır.

Həmçinin 60°C temperaturda şüşə altlıq üzərində alınmış PbSe nazik təbəqəsinin optik xassələrini öyrənmək üçün də "Nikolet İS-10" infraqırmızı spektrometrindən istifadə edilmişdir. Lakin infraqırmızı oblastda şüşə altlığın fonundan PbSe nazik təbəqəsinin spektrini ayırd etmək mümkün olmadığından kimyəvi çökdürmə üsulu ilə aldığımız PbSe nazik təbəqələrini şüşə üzərindən mexaniki yolla ayırmaqla alınmış PbSe tozunun optik xassələri öyrənilmişdir.

PbSe nazik təbəqəsinin kristallik quruluşu "D-8 ADVANCE" rentgen difraktometrində 20-nin 20°-dən 70° –yədək dəyişən qiymətləri və CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54$  A) şüalanması halı üçün öyrənilmişdir. Qurğuda Rentgen şüalarının mənbəyi olaraq Rentgen boru içərisində daxildən axar su ilə, soyudulan və yüksək vaakumda yerləşdirilmiş fırlanan anod və ya sinxrotron tətbiq olunur. Rentgen boru içərisində katoddan termoelektron emissiya nəticəsində qopan elektronlar anodun səthinə çataraq tormozlanırlar və nəticədə təcil yaranır. Bu isə, Maksvel nəzəriyyəsinə görə Rentgen səbəb yaranmasına olur. Alınmış Rentgen şüa dəstəsinin şüalanmasının üçün qrafit lövhələrdən istifadə olunur. Nəticədə monoxromatikləşdirilməsi monoxromatik şüa kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan nazik təbəqəli nümunənin üzərinə düşərək alınan diffraksiya mənzərəsi detektorla qeyd olunmuş və avtomatik komputerə is(Cu) anod tətbiq olunduğu halda bu şüanın dalğa uzunluğu  $\lambda$ =1,54 Å verilmişdir. tərtibində olur.

Nanohissəciklərin kristallit ölçülərinin və qəfəs parametrlərinin, kristallik quruluşunun müəyyən olunması üçün ən geniş istifadə olunan metod toz halına gətirilmiş maddədən Rentgen diffraksiya metodudur (Powder XRD method). Bu nanokristallitlərin ölçülərinin dolayısı üsulla təyin olunmasında tətbiq olunan əsas metodlardan biridir. Rentgen şüaları enerjisi məxsusən 100 eV÷100 keV diapazonda dəyişən fotonlara malik elektromaqnit şüalanmasıdır. Lakin, difraksiya səpilməsinin öyrənilməsində yalnız dalğa uzunluğu bir neçə anqstremdən 0,1 Å - ə kimi, dəyişən qıssadalğalı (1-120 keV) Rentgen şüaları tətbiq olunur. Belə qıssadalğalı Rentgen şüalarının məxsusi dalğa uzunluqlarının ölçüləri maddəni təşkil edən atomların yerləşmə müstəviləri arasındakı məsafə ( $\lambda$ -d) ilə müqayisə olunandır. Sözü gedən dalğa uzunluqları difraksiyanın baş verməsi üçün əsas şərt olduğundan maddəni təşkil edən atom və molekulların struktur məskunlaşmasınının öyrənilməsi üçün ən idealdır. Digər tərəfdən nisbətən enerjili Rentgen şüaları maddənin daxilinə nüfuz etdiyindən onun həcmi quruluşu haqqında dolğun informasiya əldə etməyə imkan verir. Əsasən efektiv difraksiya mənzərəsinin əldə olunması üçün nümunə üzərinə dalğa uzunluğu  $0.7 \div 2$  Å intervalında səciyyəvi olan monoxromatik Rentgen şüa dəstəsi düşür. Əsasən aşağıdakı düsturla ifadə olunan Bragg qanunu ödənildikdə kristal fazadan diffraksiya baş verir. Aparıdığımız elmi təhlillər göstərir ki, kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan nazik təbəqəli və toz halında olan qurğuşun xalkogenidlərinin Rentgen difraksiya pikinin genişlənməsinin müxtəlif səbəbləri mövcuddur. Difraksiya pikinin genişlənməsi ilkin səbəblərindən biri maddənin mikrodeformasiyası, qeyri bircinsliyi və təcrübə aparılan elmi tədqiqat qurğusunun ölçmə xətaları ilə bağlıdır. Bu baxımdan araşdırmalarımız

göstərir ki, maddənin mikrodeformasiyası və onu təşkil edən xaotik paylanmış dislokasiyaların hesabına difraksiya pikinin genişlənməsi tg  $\theta$ -ilə düz mütənasibdir. Digər tərəfdən kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan nazik təbəqəli və toz halında olan qurğuşun xalkogenidlərinin bərk məhlullarını təşkil edən atomların əvəzlənməsi hesabına yaranan geyri-bircinslilik də, difraksiya piklərinin genişlənməsinə səbəb ola bilər (diffraksiya tərtibindən asılı olmayan). Aparılan təhlillər nəticəsində belə qənaətə gəlinir ki, kiçik nanoölçülü (<100 nm) hissəciklərdə və habelə nizamsız orentasiya olunmuş kristallarda da, Rentgen şüalarının tam konstruktiv və destruktiv interferensiyasının olmaması hesabına diffraksiya piklərinin genişlənməsi müşahidə oluna bilər. Hesab olunur ki, kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan nazik təbəqəli və toz halında olan qurğuşun xalkogenidlərində Bregg bucağından fərqli bucaq altında difraksiyaya səbəb olan Rentgen şüaları difraksiya piklərinin genişlənməsinə səbəb ola bilər. Qeyd etmək lazımdır ki, şüşə altlıq üzərində alınmış PbSe birləşmələrində müşahidə olunan nisbətən zəif genişlənmiş difraksiya pikindən hesablanan ölçülər ən kiçik səpici mərkəzləri (müxtəlif özəkləri, nanoölçülü kristallitləri) təsvir edir. Səpilmə intensivliyinin bucaq asılılığından istifadə edərək difraksiya piklərinin genişlənməsinin səbəblərini ayırd etmək mümkündür. Hesab olunur ki, difraksiya pikinin forması həm nanohissəciklərin formasından, həm də ölçülərindən asılıdır. Odur ki, bircins elastiki deformasiya qəfəs parametrlərinin dəyişməsi hesabına yalnız difraksiya piklərinin vəziyyətinin sürüşməsinə səbəb olur. Difraksiya piklərinin vəziyyətinin sürüşməsindən isə, atomların yerləşmə müstəviləri arasındakı məsafənin(d) dəyişməsini hesablamaq olar. Bir qayda olaraq kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan nazik təbəqəli və toz halında olan qurğuşun xalkogenidlərində qeyri-bircins deformasiya mövcud olmadığı halda onlara məxsus kristallitlərin orta ölçüləri Debye-Scherrer düsturuna əsasən geniş diffraksiya pikinin tam yarım eninə görə təyin olunur. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar adətən maddənin nisbi deformasiyasının ədədi qiyməti haqqında mükəmməl mühakimələr irəli sürməyə imkan verir. Xüsusilə hesab olunur ki, yuxarıda qeyd olunan yanaşma nisbətən yüksək deformasiyaya malik nümunələrdə mikrogərginlikləri nəzərə koherent səpilmə oblastında nanokristallitlərin ölçülərinin təyin olunması alaraq baxımından mühüm təcrübi metodikanın işlənib hazırlanmasına imkan verir.

Şüşə altlıq üzərində alınmış PbSe birləşmələrinin TM-3000 Hitachi skanedici elektron mikroskopu vasitəsilə morfoloji xüsusiyyətləri araşdırılmışdır, element analizi aparılmışdır. Həmçinin kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrində kristallitlərin ölçüləri Debye-Scherrer düsturu vasitəsilə hesablanmışdır.

Optik ölçmələr "J. A. WOOLLAM COMPANY – M 2000 ELLİPSOMETER" cihazında yerinə yetirilmişdir. Bu cihazla 0.74÷ 6.45 eV spektral diapozonda ölçmələr aparmaq mümkündür. Aparılmış optik ölçmələrin nəticələri "Graphyical analysis" proqramı vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Bu proqram vasitəsilə fitting aparılmış və kritik nöqtələr təyin edilmişdir.

Cərəyanın keçmə mexanizmi haqqında məlumat almaq üçün geniş temperatur intervalında kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin Volt-Amper xarakteristikaları (VAX) tədqiq edilmişdir. Ölçülən nümunə kriostatın içərisində yerləşdirilir. Nümunələrin elektrik keçiriciliyi  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa - a qədər sorulmuş vakuumda, maye azot temperaturunda ölçülmüşdür. Sxem TEC-9 markalı gərginlik mənbəyindən, tədqiq edilən nümunədən, nümunəyə ardıcıl qoşulmuş müqavimətdən, gərginliyi ölçmək üçün B7-27A markalı voltmetrdən və cərəyan şiddətini ölçmək üçün iki ampermetrdən istifadə edilmişdir. Universal B7-30 markalı voltmetr-elektrometrdən kiçik cərəyan şiddətlərini ( $10^{-15}$ A -  $10^{-8}$ A) ölçmək üçün,  $\Phi$ -136 markalı mikrovolt-nanoampermetrdən isə nisbətən böyük cərəyan şiddətlərini ( $10^{-9}$ A- $10^{-3}$ A) ölçmək üçün istifadə edilmişdir. Ölçmədən sonra aşağıda göstərilmiş düstura əsasən elektrik keçiricilyin ( $\sigma$ ) qiyməti təyin olunmuşdur.

$$\sigma = \frac{I}{U_{\sigma}} \cdot \frac{L}{S}$$
 (2.2.1.)

Burada L - kontaktlar arasındakı məsafə (sm), S- nümunənin en kəsiyinin sahəsi (sm<sup>2</sup>), U<sub> $\sigma$ </sub>- kontaktlar arasında gərginlik düşgüsü (V), I- nümunədən axan cərəyan şiddətidir (mA).

Kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqəsində fotokeçiriciliyin kinetikası 100 Vattlıq lampanın işığı altında öyrənilmişdir.

## III FƏSİL

## PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> NAZİK TƏBƏQƏ VƏ TOZLARINDA RENTGEN DİFRAKSİYA VƏ RAMAN SƏPİLMƏSİNİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ

#### 3.1. PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrində Rentgen difraksiyası

Son illər kolloidal kvant nöqtələrinə malik dar qadağan zonalı yarımkeçiricilərin quruluş və optik xassələrinə həsr olunan elmi tədqiqatlar intensiv surətdə artmaqdadır. Bunun əsas səbəbi IV-VI qrupa uyğun darzolaqlı yarımkeçiricilərin spektrin yaxın və orta infraqırmızı oblastında iki-fotonlu udma xüsusiyyətinə malik olması və aşağı maliyyə dəyərinə malik optik qurğularda uğurlu tətbiq olunması ilə əlaqədardır [120 p.21939]. Aparılan tədqiqatlardan belə nəticəyə gəlinir ki, qurğuşun xalkogenidlərinin (PbSe və PbS) optoelektron xassələrini termik emalla, tərkibə daxil olan xalkogen komponentlərinin nisbi konsentrasiyasını dəyişməklə və qeyd olunanların birgə təsiri nəticəsində idarə oluna bilən kvant nöqtələrinin diametral ölçülərini (8.1÷16.1 nm intervalında) dəyişməklə tənzimləmək mümkündür [87 p.122156]. Bu qəbildən olan digər tədqiqatlar göstərir ki, qaynar injeksiya metodu ilə alınan PbS(PbSe) maddələrində texnoloji rejimdən asılı olaraq nanohissəciklərin ölçülərinin 1.32 ÷2.26 nm və 1.28-2.48 nm intervallarında idarə olunması quruluş, optik və elektrik xassələrinin məqsədyönlü idarə edilməsinə zəmin yaradır [62 p.10070].

Məlum olduğu kimi Rentgen difraksiya tədqiqatları elementar qəfəs parametrləri, kristal qəfəsdə atomların yerləşməsi və kristalların simmetriyası haqda məlumat verir.

Qurğuşun xalkogenidlərinin (PbSe və PbS) quruluş və optoelektron xassələrinə həsr olunan məqalələrin müqayisəli təhlili göstərir ki, tədqiq olunan maddələrdə tələb olunan fiziki özəlliklərə malik xassələrin əldə olunması üçün müvafiq sintez texnologiyasının, texnoloji rejimin və şərtlərin, tərkib modifikasiyasının həyata keçirilməsinin böyük əhəmiyyəti vardır. Digər tərəfdən qeyd olunan işlərin uğurlu həyata keçirilməsi üçün səmərəliliyi yüksək olan texnoloji üsulların seçilməsi mühüm şərtlərdən biridir. Bu baxımdan PbS nazik təbəqəsinin alınmasının məlum metodlarından öz sadələyi və effektivliyi ilə daha çox diqqət cəlb edəni xalkogenizator qismində tiamidlərdən, ilk növbədə tiomoçevinadan istifadə etməklə məhluldan kimyəvi çökdürmə texnologiyasıdır [118 p.104]. Tədqiqatların müqayisəli təhlillərindən belə qənaətə gəlirik ki, təqdim olunan işdə qurğuşun xalkogenidlərinin (PbSe və PbS) nazik təbəqələrini almaq üçün kimyəvi çökdürmə üsulunu tətbiq edərək məhlulun pH-nı, temperatur və konsentrasiyasını dəyişdirərək, kristalitlərin nano ölçülərini, nazik təbəqələrin qalınlığını, keyfiyyətini, çökmə sürətini və bunların hesabına alınan maddələrin quruluş və Raman səpilmə xüsusiyyətlərini məqsədyönlü idarə etmək mümkün olacaqdır [55 p.163, 78 p.604].

Bu fəslin əsas məqsədi kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərinə (PbSe və PbS) məxsus nazik təbəqələrin quruluş xüsusiyyətlərində baş verən dəyişiklikləri və onların Raman səpilməsinə təsir mexanizmilərini aydınlaşdırmaqdır [96 p.337, 97 p.]. Bu məqsədlə kimyəvi çökdürmə üsulu ilə qurğuşun xalkogenidlərinin (PbSe, PbS və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>) nazik təbəqələri alınmış və **şəkil 3.1**a(b,c)-də onların Rentgen difaksiya əyriləri təsvir olunmuşdur.





Şəkil 3.1.1. Otaq temperaturunda kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan PbSe(a), PbS(b) və PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>(c) nazik təbəqələrinin Rentgen difraksiya səpilmə əyriləri

Şəkil 3.1.1.-də alınan nəticələrə aşağıda ifadə olunan Debye-Scherrer düsturunu tətbiq edərək PbSe, PbS və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> -ə məxsus nanohissəciklərin kristallit ölçüləri hesablanmış və alınan nəticələr Cədvəl 3.1.1.-də təsvir olunmuşdur.

$$\mathbf{d} = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{3.1.1.}$$

(1)-düsturunda d-nanohissəciklərin kristallit ölçüsü,  $\lambda$ -Rentgen şüasının dalğa uzunluğu ( $\lambda$ =1,54 Å ),  $\beta$ - nümunələrin Rentgen difraksiya səpilmə əyrilərində təsvir olunan kəskin maksimumların yarım eni,  $\theta$  -isə Breqq əksolma bucağıdır. Qeyd edək ki, səpilmə bucağının (2 $\theta$ ) Cədvəl 3.1.1.-də göstərilən qiymətləri Miller indeksləri müvafiq olaraq (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (3 2 2) –ə uyğun müstəvilərdən difraksiya səpilmələrinə uyğun gəlir. Cədvəl 3.1.1.-dən göründüyü kimi, PbSe, PbS və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>-nin nazik təbəqələrində aşkar olunan kristallitlərin ölçüləri nanometrlər tərtibində olub 10.7 ÷30.8 nm intervalında dəyişir. Digər tərəfdən alnan nəticələrdən məlum olur ki, tədqiq olunan maddələri tərkib modifikasiyasına məruz etdikdə nanohissəciklərin kristallit ölçüləri nəzərəçarpan səviyyədə dəyişir. Müəyyən olunmuşdur ki, kükürdün (S) selenlə(Se) əvəz olunması (tam nisbətdə)zamanı əsasən səpilmə bucağının (2 $\theta$ ) qiymətlərinə görə hesablanan kristallit ölçülər artır. Lakin kükürdün(S) selenlə(Se) yarı nisbətdə əvəz olunması səpilmə bucağının (2 $\theta$ ) bütün qiymətlərinə (2 $\theta_1$ , 2 $\theta_2$ , 2 $\theta_3$ ) görə hesablanan kristallit ölçülərini artırır.

Parametrlər	PbS	PbSe	PbSe0.5S0.5
<b>2</b> θ <sub>1</sub>	25,91°	25.24°	25.22°
β1	0,67	0.55	0.44
<b>d</b> <sub>1</sub>	12,1 nm	14.8 nm	18 nm
<b>2</b> θ <sub>2</sub>	29,98°	29.31°	29.15°
β2	0,7	0.77	0.46
<b>d</b> <sub>2</sub>	11,7 nm	10.7 nm	17.9 nm
<b>2</b> θ <sub>3</sub>	42,98°	35.65°	41.65°
β3	0,61	0.72	0.45
<b>d</b> <sub>3</sub>	14,1 nm	11.6 nm	30.8 nm

Müəyyən olunmuşdur ki, selenin küküdlə yarı əvəzlənməsi nəticəsində nanohissəciklərin ölçülərinin böyüməsi ilə bərabər, kükürd atomlarının kimyəvi aktivliyi və rabitə enerjisinin yüksək olması səbəbindən nanohissəciklər daxilində rabitə əlaqəliliyi güclənir. Rentgen difraksiya səpilməsinin nəticələri göstərir ki, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> -nin nazik təbəqələrində aşkar olunan kristallitlərin ölçüləri daha böyük olub, d=17.9÷30.8 nm intervalında dəyişir.

Şəkil 3.1.2 və Şəkil 3.1.3-də temperaturun t=40°C və 60°C qiymətlərində kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərinin (PbSe və PbS) Rentgen difraksiya səpilməsi əyriləri təsvir edilmişdir.



Şəkil 3.1.2. 40°C temperaturda alınmış PbS nazik təbəqəsinin Rentgen difraksiya səpilmə əyriləri



Şəkil 3.1.3. 60°C temperaturda alınmış PbSe nazik təbəqəsinin Rentgen difraksiya səpilmə əyriləri

Yuxarıda qeyd olunan tədqiqatların nəticələri göstərir ki, otaq temperaturunda, 40 °C və 60 °C-də 1 saat maqnit qarışdırıcı vasitəsilə qarışdırıldıqdan sonra (maqnit qarışdırıcının təsiri olmadan) kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış qurğuşun xalkogenidlərinin Rentgen spektri, onların kristallik quruluşunun olduğunu təsdiq edir. Bu spektrlərdə müşahidə olunan səpilmə bucaqları  $2\theta = 27^\circ$  və  $2\theta = 44^\circ$  qiymətləri, materialın kristal fazalarının mövcudluğunu əks etdirir.  $2\theta = 27^\circ$  və  $2\theta = 44^\circ$  səpilmə bucaqları isə PbSe-nin tipik kristal fazalarına aid edilir. Bu bucaqlar materialın unikal strukturu ilə bağlı olan spesifik difraksiya piklərini təmsil edir.

Şəkil 3.1.4.-də dördkomponentli məhlulda 60 °C temperaturda alınmış PbSe tozunun Rentgen spektri təsvir edilmişdir. Bu spektr difraksiya piklərinin mövcudluğunu və onların intensivliyini göstərir, bu da PbSe-nin kristal quruluşunun keyfiyyətini və homogenliyini qiymətləndirməyə kömək edir.



Şəkil 3.1.4 Dördkomponentli məhlulda 60°C temperaturda alınmış PbSe tozunun Rentgen spektri

Spektrdən göründüyü kimi kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınan PbSe nazik təbəqəsinin bütün piklərinin bucaq vəziyyətləri adi halda alınan PbSe-nin difraksiya piklərinin vəziyyətləri ilə üst-üstə düşür.



Şəkil 3.1.5. Üçkomponentli məhlulda otaq temperaturunda alınmış PbSe tozunun Rentgen spektri

Şəkil 3.1.5-dən göründüyü kimi, Rentgen spektrində PbSe ilə yanaşı, Se, PbO<sub>2</sub> və PbO birləşmələrinin fazaları da müşahidə olunur. Bu fazaların spektrdə görünməsi, tədqiq olunan nümunənin kompleks tərkibini və onun içindəki müxtəlif fazaların mövcudluğunu göstərir. Qeyd edək ki, bu fazalar spektrdə olduqca zəif intensivlikli xətlərlə təsvir olunur. Zəif intensivlik, bu birləşmələrin tərkibdə daha az miqdarda olduğunu, lakin hələ də mövcud olduqlarını göstərir.

PbSe-nin əsas fazası, nümunənin tərkibində dominant olduğu üçün, spektrin əsas hissəsini təşkil edir. Rentgen difraksiya spektri, PbSe tozunun kristal quruluşunu və onun tərkibini dəqiq təsdiqləyir. Xüsusilə, PbSe-nin difraksiya pikləri, materialın kristal quruluşunun simmetriyasını və uzunluğunu ortaya qoyur. Bu piklərin mövcudluğu, PbSe-nin kristal halını, onun struktur xüsusiyyətlərini və digər fazalarla müqayisədə stabil olduğunu sübut edir.

PbO<sub>2</sub> və PbO fazalarının müşahidəsi, tədqiq edilən nümunənin hazırlanmasında istifadə olunan reaktivlərin kimyəvi reaksiyaları ilə əlaqəlidir.



Şəkil 3.1.6. Dördkomponentli məhlulda otaq temperaturunda alınmış PbSe tozunun Rentgen spektri

Şəkil 3.1.6.-dan göründüyü kimi, Rentgen spektrinin pik nöqtələri  $2\theta = 28^{\circ}$  və  $2\theta = 45^{\circ}$  qiymətlərinə uyğun gəlir. Bu qiymətlər, PbSe nazik təbəqəsinin kristal strukturu ilə bağlı spesifik difraksiya bucaqlarıdır. Rentgen difraksiyası, materialın kristal quruluşunu təhlil etmək üçün geniş istifadə edilən bir metod olduğundan, bu piklərin mövcudluğu, PbSe-nin kristının müəyyən bir simmetriya və düzülüşə malik olduğunu göstərir.

Bununla yanaşı, qeyd etmək lazımdır ki, PbSe nazik təbəqəsinin bütün piklərinin yerləri və intensivlikləri toz halında olan PbSe maddəsi ilə üst-üstə düşür. Bu, materialın eyni kristal strukturuna sahib olduğunu və toz halında olan PbSe-nin də eyni kristal fazasına malik olduğunu göstərir. Beləliklə, toz halında olan PbSe ilə nazik təbəqə arasında struktur baxımından heç bir ciddi fərq yoxdur.

Bu nəticələr, PbSe-nin optik və elektrik xüsusiyyətlərinin də toz halında və nazik təbəqə halında eyni ola biləcəyini, yəni bu iki formada olan PbSe-nin tətbiq sahələrində bənzər davranış sərgiləyə biləcəyini göstərir.



Şəkil 3.1.7. Üçkomponentli məhlulda (yuxarıdakı qrafik) və dördkomponentli məhlulda (aşağıdakı qrafik) 60°C temperaturda alınmış PbSe narın tozlarının rentgen spektrlərinin müqayisəsi



alınmış PbSe tozlarına məxsus Rentgen spektrlərinin pikləri  $2\theta = 27^{\circ}$  və  $2\theta = 44^{\circ}$  qiymətlərinə uyğun gəlir. Bu nəticələr, nazik təbəqələrdə əldə olunan nəticələrlə uzlaşma göstərir, yəni hər iki analiz üsulunda PbSe-nin kristal strukturunun eyni olduğunu təsdiqləyir.

Dördkomponentli məhlulda alınmış tozun Rentgen spektrindəki daha intensiv piklərin bucaq vəziyyəti 29°-yə, üçkomponentli məhlulda alınmış PbSe tozunun spektrində isə bucaq vəziyyəti 30°-yə uyğun gəlir. Bu bucaq dəyişiklikləri, məhlulun kompozisiyasına və istifadə olunan sintetik metodlara bağlı olaraq, tozun kristal strukturunun və ya fazasının fərqliliklərini göstərə bilər.

Piklərin intensiteti və mövqeyi, materialın kristal strukturunun simmetriyasını, molekulyar düzülüşünü və xassələrini əks etdirir. Dördkomponentli məhluldan alınan tozda daha intensiv piklərin mövcudluğu, onun daha stabil və yaxşı formalaşmış bir kristal quruluşuna sahib olduğunu göstərə bilər. Bu, dördkomponentli məhlulda istifadə olunan komponentlərin bir-birini daha yaxşı tamamladığını və nəticədə PbSenin keyfiyyətini artırdığını nəzərdə tutur.

Beləliklə, dördkomponentli məhluldan alınan PbSe tozunun daha yüksək keyfiyyətli olduğu nəticəsinə gələ bilərik.



Şəkil 3.1.8. Kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınmış PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>nazik təbəqəsinin Rentgen difraksiya spektri (yaşıl və göy nöqtələr uyğun olaraq PbSe və PbS birləşmələrinə aid olan pik nöqtələridir)
**Şəkil 3.1.8.** -dən göründüyü kimi PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqəsinin spektrində PbS və PbSe birləşmələrinə məxsus bənzər difraksiya mənzərəsi (piklərin intensivliklərinin uyğun ardıcıllıqları və bucaqlarının yaxınlığı) müşahidə olunur ki, bu da PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqəsinin kubik strukturda kristallaşdığını göstərir. Şəkildə hər bir pikin üzərində bu pikin ortaya çıxmasına səbəb olan Rentgen şüasının əksolma müstəviləri göstərilmişdir. Buradakı yaşıl və göy nöqtələr uyğun olaraq PbSe və PbS birləşmələrinə aid olan piklərin yerlərini göstərir. Qeyd olunan nəticələr göstərir ki, PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqəsinin Rentgen difraksiya pikləri ilə PbSe birləşməsinin uyğun piklərinin 20 bucaqları demək olar ki, tamamilə üst-üstə düşür, PbS birləşməsinin uyğun piklərinin 20 bucaqlarına nisbətən isə kiçik bucaqlar tərəfə yerini dəyişmiş olur. Məsələn, PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqəsi ilə PbS birləşməsinin (111) müstəvilərindən əksolmaya uyğun piklərin bucaqları arasındakı fərq 20 = 0,9<sup>0</sup> olduğu halda, bucaqlar böyüdükcə bu fərq tədricən artmış və (422) müstəvilərindən əksolma üçün bu fərq 20 = 3<sup>0</sup> olmuşdur. PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqəsinin [73 p.2893] işində də öz təsdiqini tapır.

# 3.2. PbS(Se), PbSSe nazik təbəqələrində işığın Raman səpilməsinin xüsusiyyətləri

Bərk cisimlərdə yaradan kimyəvi rabitələrin növlərinin öyrənilməsi üçün effektiv metodlardan biri də, Raman spektroskopiyasıdır. Bu metodun əsas məqsədi müxtəlif növ maddələrdə (kristal, amorf, polimer, maye, zülallar və. s) optik və akustik fononlarla bağlı olan rəqslərin dinamikasını, fırlanma və digər aşağı tezlikli rəqs modalarını aşkar etməkdir. Bildiyimiz kimi, işığın kombinasiyalı və ya Raman səpilməsi monoxromatik işığın maddənin virtual rəqs hallarından qeyri elastik səpilməsinə deyilir. Raman səpilməsinin iki növü mövcuddur. Bunlar Stoks və anti stoks Raman səpilmələri hesab olunur. 1-ci halda maddəni təşkil edən molekulların virtual rəqs səviyyələri monoxromatik işığın udulması və səpilməsi nəticəsində aşağı virtual enerji halından yuxarı hala keçir və nəticədə səpilən fotonun enerjisi udulandan az olur. 2-ci halda isə bunun əksi baş verir.

İşiğin Raman səpilməsi atomlararası rabitələr, fononların xarakteristik tezlikləri, atomlararası güc əmsalları, fonon-fonon, fonon-elektron qarşılıqlı təsirləri haqqında məlumat verir. Əsasən nanoölçülü hadisələrdə gücləndirilmiş səth Raman spektroskopiyası istifadə olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, adi Raman siqnalı adətən zəif olduğundan yalnız həcmi və ya müəyyən konsentrasiyalı məhlullar üçün istifadə olunur. Lakin metal nanostrukturların (ümumiyyətlə qızıl və gümüş) istifadə olunması metal səthinin müəyyən bir yaxınlığında olan nümunə molekullarından, yəni molekulyar səviyyədən səpilmə kəsiyi böyük olan yüksək intensivlikli Raman səpilməsi müşahidə olunur. Lokal səth plazmon rezonansının yaratdığı böyük elektromaqnit sahəsinə görə müşahidə olunan belə səpilmə gücləndirilmiş səht Raman səpilməsi adlanır. Gücləndirilmiş səht Raman səpilməsinin mexanizmi əsasən iki modellə izah olunur. Elektromaqnit və yükdaşınma modeli. 1- ci modelə görə gücləndirilmiş səht Raman səpilməsi Lokal səth plazmon rezonansının hesabına baş verir. Səthin həmin nöqtələri qaynar nöqtələr adlanır. Səht plazmonları dedikdə metalın səthində elektromaqnit sahəsinin rəqs edən keçiricilik elektronları başa düşülür. Səht plazmonları yaratmaq üçün metalın (mis, qızıl, gümüş, titan, platin, xrom) dielektrik nüfuzluğu mənfi olmalıdır. 2-ci modelə görə maddənin üzərinə düşən foton molekulun adsorbsiyası nəticəsində səth elektronlarını həyəcanlaşdırır və nəticədə mənfi yüklü həyəcanlaşmış molekul yaradır. Belə həyəcanlaşmış molekul adi neytral zərrəcikdən fərqlənir. Belə yükdaşınma molekul daxilində nüvə relaksasiyasına səbəb olur. Yəni elektron metalın səthinə qayıtdıqda həyacanlaşmış neytral molekul yaradır ki, buda Raman səpilməsi ilə nəticələnir.

Ədəbiyyat mənbələrinin araşdırılması göstərir ki, qurğuşun xalkogenidlərinin həcmli və nanostrukturlu nümunələrində tədqiqatçılar işığın Raman səpilməsi üsulunu tətbiq edərək sistemdə fononların enerjisini müəyyən edir və onun maddənin kimyəvi tərkibi, həmçinin strukturunun xüsusiyyətləri ilə bağlılığını göstərirlər. Bu halda fononlara aid bu və ya digər zolaqların identifikasiyası zamanı müxtəlif müəlliflərin işlərində ziddiyyətlər müşahidə olunur. İşlərin əksərində bu zolaqlar fotooksidləşmə və lazer şüasının təsiri ilə yaranan termik hadisələrlə izah edilir [34 c. 92, 26 c.47]. PbS(Se, Te)-də fotodestruktiv proseslər [38 c.1032, 106 p.281, 21 c.908] işlərdə ətraflı öyrənilmişdir. Müəlliflər əksər hallarda nisbətən intensiv olan Raman səpilmə zolaqlarını eninə və uzununa fononlara aid edirlər. [36 c.511, 35 c.99] işlərdə göstərilir ki, qurğuşun xalkogenidlərində (PbS, PbSe, PbTe, PbSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub>) fotooksidləşmə prosesləri həyəcanlaşma səviyyəsi aşağı olduqca minimuma çata bilir. Göstərilir ki, eksperimental nəticələrin izahı zamanı qurğuşun oksidinin və oksisulfatının zolaqları da nəzərə alınmalıdır.

[24 c.925] –də PbSe-nin Raman spektri tədqiq olunaraq göstərilmişdir ki, tezliyin 136 və 275 sm<sup>-1</sup> qiymətlərinə uyğun gələn intensiv maksimumlar uzununa optik fononlardan baş verən səpilməni ifadə edir. Qeyd olunur ki, nümunələr yüksək mükəmməllikli kristal quruluşuna malik omadığından 1-ci tərtib Raman effekti müşahidə olunmur.

Spektrin 50-175 sm<sup>-1</sup> tezliklər oblastında müşahidə olunan geniş maksimumlar toplusu oberton və ya fonon modları ilə əlaqələndirilir [56 p.37]. Təqdim olunan işdə əsas elmi ideya məhluldan kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərinin Raman səpilmə xüsusiyyətləri ilə quruluş arasındakı əlaqələri müəyyənləşdirmək və onların fiziki əsaslarını təhlil etməkdir. Odur ki, I və II fəsildə alınan nəticələri müqayisəli analiz etmək üçün PbSe, PbS və PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> -nin nazik təbəqələrinin Raman səpilmə spektrləri ölçülərək Şəkil 3.2.1.-də təsvir olunmuşdur. Tədqiqatlar göstərir ki, Raman spektroskopiya metodu müxtəlif yarımkeçirici materiallarda olduğu kimi, qurğuşun xalkogenidlərinə (PbSe, PbTe, PbS) məxsus quruluşun identifikasiyası üçün effektiv metodlardan biridir [75 p.1550063]. Qeyd edək ki. Raman səpilməsi kristal, amorf, polimer, maye, zülallar və. s maddələrdə optik və akustik fononlarla bağlı olan rəqslərin dinamikasını, fırlanma və digər aşağı tezlikli rəqs modlarının xüsusiyyətlərini müəyyənləşdirməyə imkan verir. Fiziki olaraq monoxromatik işığın maddənin virtual rəqs hallarından və ya molekulyar rəqslərdən qeyri elastik səpilməsinə əsaslanmışdır. Şəkil 3.1.1.-də təsvir olunan difraksiya səpilmə əyrilərindən alınan maddələrin kristal quruluşa malik olduğunu nəzərə alsaq, kristal quruluşa malik yarımkeçiricilərə anoloji olaraq üç müxtəlif mod fononların (1. uzununa optik fononlar, 2.-eninə optik fononlar 3-səthi fononlar) Şəkil 3.9-da təsvir

olunan Raman səpilmə spektrində eninə və səth fononları müşahidə olunması gözlənilməli idi. Lakin tədqiqatlar göstərir ki, eninə və səth fonon modları adətən simmetriya məhdudiyyətləri ucbatından müşahidə olunmur [75 p.1550063]. Həmçinin məqalədə tədqiq olunan nümunələr yüksək mükəmməllikli kristal quruluşuna malik omadığından 1-ci tərtib Raman effekti müşahidə olunmur. Bu istiqamətdə aparılan araşdırmalar olduqca qeyri müəyyənliyin mövcudluğunu ortaya çıxarmaqla yeni tədqiqatların aparılmasını zəruri edir. Qeyd olunan qeyri müyyənliyin əsas səbəbi Raman səpilməsini müşahidə etmək üçün tətbiq olunan lazer şüalanmasının təsiri altında PbS və PbSe --nin nazik təbəqələrində sürətli fotooksidləşmə proseslərinin müşahidə olunmasıdır [50 p.2907]. Xüsusən PbS-də nisbətən aşağı tezlik (154, 205 və 454 sm<sup>-1</sup>) oblastında zəif Raman səpilməsinin müşahidə olunması gözlənildiyi halda, lazer şüasının təsiri ilə nazik təbəqələrin səthində baş verən fotooksidləşmə prosesləri Raman səpilmə siqnalını süni şəkildə gücləndirir [50 p.2907]. Bu qəbildən olan digər məqalələrdə də göstərilir ki, Pb-Se sistemlərinin nazik təbəqələrinə məxsus Raman spektrinin nisbətən aşağı tezliklərində (94,6; 113; 132,7 və 275 sm<sup>-1</sup>) müşahidə olunan piklər əsasən qurğuşun oksid birləşmələrinə aid olunur [14 c.46]. Qeyd olunanlar maddəyə məxsus təmiz Raman səpilməsini müşahidə etməyə çətinlik törədir. Bu baxımdan tədqiqatlar göstərir ki, PbS-in Raman səpilmə spektrində tezliyin 135 cm $^{-1}$  – qiymətində müşahidə olunan pik əsasən Pb-O-Pb gərilmə rabitələri ilə bağlıdır [50 p.2907]. İşdə əsasən PbSe və PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> -nin nazik təbəqələrinə məxsus Raman səpilmə spektrlərində tezliyin 148, 115 və 136 sm<sup>-1</sup> qiymətlərində piklərin müşahidə edildiyini nəzərə alsaq, alınan nəticələrin [50 p.2907, 14 c.46] -işlərinin nəticələri ilə qismən uzlaşdığı qənaətinə gəlmək olar. Cədvəl 3.1.1.-də Rentgen difraksiya səpilməsinin nəticələri əsasında tədqiq olunan maddələrə məxsus nanohissəciklərin hesablanmış kristalit ölçülərinin tərkib modifikasiyasından asılı olaraq müxtəlif qiymətlər aldığını nəzərə alsaq, Pb-O-Pb gərilmə rabitələri ilə bağlı olan piklərin müxtəlif tezliklərdə (148, 115 və 136 sm<sup>-1</sup>) müşahidə edilməsi anlaşılandır. Həmin nəticələr göstərir ki, nanohissəciklərin hesablanmış kristalit ölçüləri nisbətən böyük olan PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> tərkibində oksidləşmə prosesləri ilə bağlı olaraq əmələ gələn Pb-O-Pb gərilmə rabitələrinə məxsus piklər daha intensiv müşahidə olunur. Həmin piklərin

nisbətən yaxın və fərqli tezliklərdə müşahidə olunması nanohissəciklərin kristalit ölçülərinin fərqli qiymətlərə malik olması ilə bağlıdır (Cədvəl 3.1.1). Bir sıra tədqiqat işlərində isə 138 sm<sup>-1</sup> qiymətində müşahidə olunan səpilmə pikinin uzununa optik fonon modları ilə bağlı olduğu qeyd olunur [75 p.1550063]. Şəkil 3.2.1.-də bütün tərkiblər üçün ümumi olaraq 50<v<180 sm<sup>-1</sup> tezlikləri oblastında müxtəlif maksimumlar müşahidə olunur. Ümumi şəkildə spektrin 50-175 sm<sup>-1</sup> tezliklər oblastında müşahidə olunan geniş maksimumlar toplusunun oberton və ya fonon modları [24 c.925] ilə əlaqələndirilməsinə baxmayaraq onların nanohissəciklərin kristallit ölçülərindən asılı olaraq araşdırılması mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Rentgen difraksiya və Raman səpilməsinə dair tenzor hesablamaların nəticələri göstərir ki, PbSe-kristallarında (111) müstəvisində uzununa və eninə optik fononlar Raman aktivdir. Odur ki, PbSe-nin Raman səpilmə spektrinin 135 sm<sup>-1</sup> və 47.6 sm<sup>-1</sup> tezliklərində müşahidə olunan piklər uzununa və eninə optik fononlarla əlaqələndirilir [42 p.606]. Şəkil 3.2.1.a və Şəkil 3.2.1.b-də alınan nəticələr göstərir ki, 42 sm<sup>-1</sup>÷52 sm<sup>-1</sup> tezliklərində müşahidə olunan piklər (111) müstəvisində səpilmə baxımından Raman aktiv olan eninə optik fononlarla izah oluna bilər. Hesab olunur ki, selenin küküdlə yarı əvəzlənməsi nəticəsində (PbSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub>-ə keçdikdə) Raman səpilmə spektrində qeyd olunan piklərin nisbətən böyük tezliklərə (70 sm<sup>-1</sup>-ə doğru) doğru sürüşməsi (111) müstəvisində səpilməyə zəmin yaradan nanohissəciklərin kristalit ölçülərinin artması ilə bağlıdır. Selenin küküdlə yarı əvəzlənməsi nanohissəciklərin ölçülərinin böyüməsi ilə yanaşı kükürd atomlarının kimyəvi aktivliyi və rabitə enerjisinin yüksək olması səbəbindən nanohissəciklər daxilində rabitə əlaqəliliyi güclənir. Rabitə əlaqəliliyinin artması nəticəsində elastiklik qüvvə sabiti (k) artdığından molekulyar quruluş modelinə əsasən aşağıda ifadə edilən Raman aktiv rəqs modlarının tezliyi artır [88 p.1480] ki, bu da PbSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub>-də eninə optik fononlarla bağlı olan səpilmə pikinin nisbətən böyük tezliklərə (70 sm<sup>-1</sup>-ə) doğru sürüşməsi ilə nəticələnir.

$$v_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
(3.2.1.)

-düsturunda k- qonşu atomları və ya atomar quruluş elementlərini əlaqələndirən elastiklik qüvvə sabiti, μ-isə kiçildilmiş kütlə (və ya optik modun kütləsi) adlanır.



Şəkil 3.2.1. PbSe(a), PbS(b) və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>(c) nazik təbəqələrinin Raman spektrləri

Qeyd edək ki, eninə optik fononlarla bağlı olan səpilmə pikinin nisbətən böyük tezliyə (70 sm<sup>-1</sup>-ə doğru) doğru sürüşməsi həmçinin nanohissəciklər daxilində kükürd atomlarının nisbi payının artması (selenlə müqayisədə), yəni optik modun kütləsinin (μ) azalmasına səbəb olması ilə əlaqədardır. Raman səpilmə spektrlərinin ~254 sm<sup>-1</sup> –də müşahidə olunan maksimumu elmi ədəbiyyatda Se<sub>8</sub> halqalarının mövcudluğu ilə əlaqələndirilir [89 p.21]. 120 sm<sup>-1</sup>÷122 sm<sup>-1</sup> intervalında müşahiə olunan piklər isə həm eninə, həm də uzununa optik fononların birgə iştirakı olduğu halda səpilməni göstərir [51 p.2586]. Epitaksiya metodu ilə alınan PbS nazik təbəqələri üçün ikiqat eninə optik fononlarla bağlı səpilmə tezliyin 186 sm<sup>-1</sup>÷197 sm<sup>-1</sup> intervalında müşahidə edilmişdir [51 p.2586, 63 p.1125]. Kimyəvi çökdürmə ilə alınan nümunələrdə nanohissəciklərin ölçülərindən asılı olaraq yuxarıda qeyd olunan səpilmə zolağı zəif müşahidə olunaraq nisbətən yüksək tezliklər oblastına doğru sürüşür (223 cm<sup>-1</sup>÷227cm<sup>-1</sup>). Beləliklə alınan nəticələr göstərir ki, istər tərkibin modifikasiyası, istərsə də nanohissəcilərin ölçüləri

alınan nazik təbəqələrin səthində baş verən fotooksidləşmə proseslərinə və ayrı-ayrı oblastlarda müşahidə olunan səpilmə zolaqlarına ciddi təsir göstərir.

Müəyyən olunmuşdur ki, nanohissəciklərin ölçüləri böyük olan PbSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> nümunəsində səpilmə zolaqlarının sayı artır və aşağı tezliklər oblastında müşahidə olunan səpilmə zolaqları nisbətən böyük tezliklər oblastına doğru sürüşür. Beləliklə bu paraqrafda alınan nəticələrin müqayisəli təhlili nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, selenin(Se) küküdlə(S) yarı əvəzlənməsi nəticəsində nanohissəciklərin ölçülərinin böyüməsi ilə bərabər, kükürd atomlarının kimyəvi aktivliyi və rabitə enerjisinin yüksək olması səbəbindən nanohissəciklər daxilində rabitə əlaqəliliyi güclənir. Sonuncu nəticəsində elastiklik qüvvə sabiti (k) artdığından molekulyar quruluş modelinə əsasən aşağıda ifadə edilən Raman aktiv rəqs modlarının tezliyi artır. Rentgen difraksiya səpilməsinin nəticələri göstərir ki, PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> -nin nazik təbəqələrində aşkar olunan kristallit ölçülər daha böyük olub, d=17.9÷30.8 nm intervalında dəyişir. Bu təqiqatların davamı olaraq müxtəlif texnoloji şərtləri nəzərə almaq üçün Şəkil 3.10 və Şəkil 3.11-də 40°C və 60°C temperaturlarda alınmış tozşəkilli PbSe-in Raman səpilmə spektrləri təsvir edilmişdir.



Şəkil 3.2.2. 40°C temperaturda alınmış PbS tozunun Raman spektri

Qalenit (PbS) mineralının millimetr ölçülərində parçalanmış monokristallarının Raman spektri 100-1200 sm<sup>-1</sup> tezliyi və 80-373 K temperatur intervalında ölçülmüşdür [39 p.1371].



Şəkil 3.2.3. 60°C temperaturda alınmış PbSe tozunun Raman spektri

Həmçinin, PbSe tozunun Raman spektri ədəbiyyatda [81 p.938] qeyd olunmuş 140 sm<sup>-1</sup> tezliyi LO( $\Gamma$ ) ilə 60°C temperaturda alınmış PbSe tozunun Raman spektrində müşahidə olunmuş 154 sm<sup>-1</sup> tezliyi üst-üstə düşür. PbSe tozunun Raman spektrində müşahidə olunmuş 123 sm<sup>-1</sup> və 251 sm<sup>-1</sup> tezliklərindəki uyğun piklər isə [80 p.561]-də müşahidə olunan 136 sm<sup>-1</sup> və 275 sm<sup>-1</sup> piklər ilə üst-üstə düşür. Müəlliflər bunu tezliklərin LO və 2LO fanonları olmaqla lazer şüalanması altında aktiv fotooksidləşmə prosesləri nəticəsində alınan qurğuşun oksidinə aid olması ilə əlaqələndirirlər.



Şəkil 3.2.4.Otaq temperaturunda alınmış PbSe tozunun Raman spektri

Şəkil 3.2.4.- də otaq temperaturunda kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbSe narın tozunun Raman spektri verilmişdir. Müşahidə olunan tezliklər 47, 63 sm<sup>-1</sup>, 112 sm<sup>-1</sup>, 136 sm<sup>-1</sup>, 253 sm<sup>-1</sup>-dir. Ədəbiyyat mənbələrində [81 p.938] PbSe nanohissəcikləri üçün ~45 sm<sup>-1</sup>, 70 sm<sup>-1</sup>, 118 sm<sup>-1</sup> tezlikli modlar müəyyən olunmuşdur. Həmçinin araşdırılan ədəbiyyatda [80 p.561] PbSe nazik təbəqələri üçün 83 sm<sup>-1</sup>, 136 sm<sup>-1</sup>, 275 sm<sup>-1</sup> fonon tezlikləri müşahidə olunmuşdur.

PbSe tozunun Raman ölçmələrinə aid ədəbiyyat materiallarında [81 p.938] 140 cm<sup>-1</sup> tezliyi LO( $\Gamma$ ) kimi müəyyən edilmişdir. Bu otaq temperaturunda alınmış PbSe narın tozunun Raman spektrində müşahidə olunmuş 136 sm<sup>-1</sup> tezliyinə uygundur. PbSe narın tozunun Raman spektrində 112 sm<sup>-1</sup> və 253 sm<sup>-1</sup> tezlikləri [80 p.561]-də müşahidə olunan 136 sm<sup>-1</sup> və 275 sm<sup>-1</sup> piklərinə uyğundur. Müəlliflər qeyd edirlər ki, bu tezliklər LO və 2LO fanonları olmaqla lazer şüalanması altında aktiv fotooksidləşmə prosesləri nəticəsində yaranan qurğuşun oksidinə aiddir.



Şəkil 3.2.5. 60°C temperaturda alınmış PbSe nazik təbəqəsinin Raman spektri

Şəkil 3.2.5.- də 60°C temperaturda alınmış PbSe nazik təbəqəsinin Raman spektri göstərilmişdir. Müşahidə olunmuş 42 sm<sup>-1</sup>, 148 sm<sup>-1</sup> və 223 sm<sup>-1</sup> tezlikləri ədəbiyyatda [38 c. 1032] PbSe nazik təbəqəsinin Raman pikləri ilə üst üstə düşür.



Şəkil 3.2.6. Otaq temperaturunda alınmış PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> tozunun Raman spektri

**Şəkil 3.2.6.-**də otaq temperaturunda alınmış PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> tozunun Raman spektri göstərilmişdir. Göründüyü kimi 70 sm<sup>-1</sup>, 115 sm<sup>-1</sup>, 137 sm<sup>-1</sup>, 254 sm<sup>-1</sup>, 362 sm<sup>-1</sup> tezliklərdə piklər müşahidə olunur və qeyd olunan bu piklər ədəbiyyatdakı [81 p.938] Raman pikləri ilə üst-üstə düşür. Şəkil 3.2.6.-dan da göründüyü kimi Raman spektrində 70 sm<sup>-1</sup>, 115 sm<sup>-1</sup>, 137 sm<sup>-1</sup>, 254 sm<sup>-1</sup>, 362 sm<sup>-1</sup> raman pikləri müşahidə olunmuşdur

### IV FƏSİL

### PbSe VƏ PbS0,5Se0,5 NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN ELEKTRİK XASSƏLƏRİ VƏ TERMOQRAVİMETRİK ANALİZİNİN NƏTİCƏLƏRİ

### 4.1. PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin elektrik xassələri

Son illər elmi ədəbiyyatda müxtəlif texnoloji üsullar ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərində yükdaşınma hadisələrinin aşkar olunan yeni maxanizmiləri və olunmasının mümkünlüyü məqsədyönlü idarə onların kompleks səkildə araşdırılmasının zəruri olduğunu birmənalı şəkildə sübut edir [91 p.1]. Tədqiqatlar göstərir ki, qurğuşun xalkogenidlərində orta və aşağı yüksıxlıqlı halların iştirakı olduğu halda yükdaşınma hadisələrinin mexanizmilərinin araşdırılması elmi-nəzəri və praktiki baxımdan xüsusi əhəmiyyət daşıyır. Müəyyən olunmusdur ki, qurğusun xalkogenidlərində keçirici zona hallarının dolması tamamlanmadığı halda yükdaşınma qonşu nanokristallit laylar arasında tunellənmə və ya sıçrayışlı keçiricilik mexanizmi ilə izah olunur. Xüsusilə müəyyən olunmuşdur ki, nanoölçülü kristallitlərin ölçülərindən və onların idarə olunma mexanizmilərindən, qurğuşun xalkogenidlərinin nazik təbəqələrinin alınma şəraitindən (kimyəvi çökdürmənin müddətindən, temperaturdan, təzyiqdən, tətbiq olunan katalizatorların və o cümlədən həlledicilərin kimyəvi tərkib və miqdarından) asılı olaraq tələb olunan keçiricilik xüsusiyyətlərinə malik olan təbəqələr almaq mümkündür ki, bu da təqdim olunan dissertasiyanın əsas istiqamətlərindən biri hesab olunur.

Beləliklə dissertasiyanın təqdim olunan paraqrafında əsas məqsəd kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərinin nazik təbəqələrinin nanoölçülü kristallitlərin ölçülərindən və o cümlədən tərkibə daxil olan xalkogenidlərin miqdarından asılı olaraq keçiricilik xüsusiyyətlərinin dəyişmə mexanizmiləri araşdırılmasıdır. Qeyd olunan məqsədə çatmaq üçün kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərinin (PbS, PbSe, PbSSe) nazik təbəqələrinin elektrik keçiriciliyinin ( $\sigma$ (T)) temperaturdan asılılığı T=177÷311 K temperatur intervalında ölçülmüş və alınan nəticələr Şəkil 4.1.1., şəkil 4.1.2. və şəkil 4.1.3-də təsvir olunmuşdur. Elektrik keçiriciliyinin loqarifmik qiymətinin temperaturdan asılılığının ( Lnσ-nın 1000/T-dən asılılığı) xətti qanuna tabe olması göstərir ki, elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı yarımkeçirici maddələrə məxsus eksponensial qanunla ifadə oluna bilər [27 c.41, 59 p.901, 74 p.137600, 99 p.1050]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g \setminus kT) \tag{4.1.1}$$

burada, Eg-qadağan zonanın eni,  $\sigma_0$  nümunənin xüsusiyyətlərindən (qalınlıq, struktur və s.) asılı olan parametr, k isə Bolsman sabitidir.



Şəkil 4.1.1. PbS nazik təbəqəsinin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı



Şəkil 4.1.2. PbSe nazik təbəqəsinin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı



Şəkil 4.1.3. PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsinin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı

(1)-düsturunun loqarifmilənməsi nəticəsində alınan Lnσ-nın 1000/T-dən asılılığının meyl bucağının tgα-ni bilərək tədqiq olunan maddələrin qadağan zonalarının eni(Eg) təcrübi olaraq təyin edilmiş və alınan nəticələr Cədvəl. 4.1.1-də təsvir edilmişdir. Kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərinin nazik təbəqələrinə məxsus nanoölçülü kristallitlərin ölçülərindən asılı olaraq qadağan zonalarının eninin (Eg) təcrübi olaraq təyin edilmiş qiymətlərinin dəyişmə mexanizmilərini müqayisəli təhlil etmək üçün Fəsil.1-də uyğun tərkiblərin Rentgen difraksiya səpilmə əyrilərindən hesablanan nanoölçülü kristallitlərin ölçülərinə dair nəticələr də Cədvəl.4.1.1-ə daxil edilmişdir. Cədvəl.4.1.1-də β- nümunələrin Rentgen difraksiya səpilmə əyrilərində təsvir olunan kəskin maksimumların yarım eni,  $\theta$ -isə Breqq əksolma bucağıdır. Aşağıda təsvir olunan nəticələrdən birmənalı olaraq belə nəticəyə gəlmək olur ki, maddələri tərkib modifikasiyasına məruz etdilməsi, yəni kükürdün (S) selenlə (Se) əvəz olunması Lnσ-nın 1000/T-dən asılılığından təyin olunan qadağan zonanın eni və nanohissəciklərin kristallit ölçülərini əhəmiyyətli

dəyişməyə məruz qalır. Qeyd olunan nəticələrin müqayisəli təhlili göstərir ki, kükürdün (S) selenlə(Se) yarı nisbətdə əvəz olunması nümunələrin Rentgen difraksiya səpilmə əyrilərində təsvir olunan kəskin maksimumların yarım eninin ( $\beta$ ) azalmasına, nanoölçülü kristallitlərin ölçülərinin və qadağan zonanın eninin (Eg) isə artmasına səbəb olur.

	Cəd	vəl	4.1	.1
--	-----	-----	-----	----

Parametrlər	PbS	PbSe	PbSe0.5S0.5
Eg	0,366 eV	0,292 eV	0,39 eV
β1	0,67	0.55	0.44
<b>d</b> <sub>1</sub>	12,1 nm	14.8 nm	18 nm
β2	0,7	0.77	0.46
<b>d</b> <sub>2</sub>	11,7 nm	10.7 nm	17.9 nm
β3	0,61	0.72	0.45
<b>d</b> <sub>3</sub>	14,1 nm	11.6 nm	30.8 nm

Disertasiyada kükürdün (S) selenlə (Se) yarı nisbətdə əvəz olunması nəticəsində nanoölçülü kristallitlərin ölçülərinin və qadağan zonanın eninin (Eg) artmasının səbəbini izah etmək üçün aşağıdakı düsturlardan [101 p.656] istifadə edərək tərkibə daxil olan Se-Se, Se-S və S-S rabitələrinin enerjisi və onların kovalentlik dərəcəsi hesablanmış nəticələri [45 p.596] yuxarıda təsvir olunan cədvəldəki nəticələr ilə müqayisəli analiz olunmuşdur.

$$E_{A-B} = (E_{A-A}E_{B-B})^{1/2} + 30 (\chi_A - \chi_B)^2$$
(4.1.2)

$$KD = 100 \exp\left[-\frac{(\chi_{A} - \chi_{B})^{2}}{4}\right]$$
(4.1.3)

Yuxarıda qeyd olunan düsturlarda  $E_{A-A} v \partial E_{B-B}$  tərkibə daxil olan atomların (A və B) homopolyar rabitələrinin enerjisi,  $\chi_A v \partial \chi_B$  isə onların elektromənfilikləridir. Qeyd olunan hesablamalar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, qurğuşun xalkogenidlərinin tərkibinə daxil olan Se-Se, Se-S və S-S rabitələrinin enerjisi uyğun olaraq 44 [kcal/mol], 47,4 [kcal/mol] və 50,9 [kcal/mol], heteropolyar Se-S rabitəsinin kovalentlik dərəcəsi isə yüksək olub KD=99,84 % -təşkil edir [45 p.596]. Yuxarıda qeyd olunan nəticələri Cədvəl.4.1.1-də təsvir olunan nəticələr ilə müqayisəli təhlil etdikdə belə qənaətə gəlinir ki, qurğuşun xalkogenidlərinin tərkibində kükürdə əlaqəli olan istər homo, istərsədə heteropolyar rabitələrin konsentrasiyasının artması nanoölçülü kristallitlər daxilində orta rabitə enerjisinin və heteropolyar rabitələrin kovalentlik dərəcəsinin artmasına gətirəcəkdir. Kimyəvi rabitə əlaqəliliyinin və o cümlədən rabitə uzunluğunun artması nəticəsində nanoölçülü kristallitlərin ölçüsü artır ki, bu da **Şəkil 4.1.1; Şəkil 4.1.2**. və **Şəkil 4.1.3.** –dəki Lnσ-nın 1000/T-dən asılılığından təyin olunan qadağan zonaların eninin artmasına gətirir.

Şəkil 4.1.4.-də PbS, PbSe, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin loqarifmik miqyasada Volt-Amper xarakteristikası təsvir olunmuşdur.



Şəkil 4.1.4. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbS, PbSe, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin Volt-Amper xarakteristikaları

Şəkil 4.1.4-dən də göründüyü kimi bu birləşmələrin Volt-Amper xarakteristikaları xətti (Omik) qanunla dəyişir (I~U).

PbS, PbSe, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrin müqavimətləri uyğun olaraq aşağıdakı kimi olmuşdur.

$$\label{eq:R_PbS} \begin{split} R_{PbS} &= 10^9 \, \text{Om} \\ R_{PbSe} &= 4 \cdot 10^6 \, \text{Om} \end{split}$$

 $R_{PbSSe} = 6,7 \cdot 10^4 \text{ Om}$ 



Şəkil 4.1.5. PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin loqarifmik miqyasda müqavimətləri

Şəkil 4.1.6.-da  $PbS_{0,5}Se_{0.5}$  nazik təbəqəsində fotokeçiriciliyin kinetikası göstərilmişdir [10 s.238].



Şəkil 4.1.6. PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0.5</sub> nazik təbəqəsi üçün fotokeçiriciliyin kinetikası: 1işıqda, 2-qaranlıq

Şəkildən 4.1.6.-dan göründüyü kimi stasionar hal alındıqdan sonra nümunənin qaranlıqdakı müqaviməti  $R_q$ =3,75 Mom olduğu halda 100 vattlıq lampanın işığı altında R<sub>i</sub>=1,75 Mom olmuşdur, yəni qaranlıq-işıq müqavimətlərinin nisbəti  $R_q / R_i$ =2,14 olmuşdur. Hər iki halda–istər nümunənin üzərinə işıq salınanda, istərsə də işığın təsiri kəsiləndən sonra prosesin başlanğıcında (ilk 100 saniyədə) müqavimət çox böyük sürətlə dəyişir sonra isə müqavimətin dəyişməsi xeyli ləng gedir.

## 4.2. PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> tozlarının termoqravimetrik analizinin nəticələri

Termoqravimetrik analiz vasitəsilə tədqiq olunan maddənin temperaturunu dəyişməsi ilə onun kütləsinin dəyişməsini müşahidə etmək olar. Bu üsul nümunənin sabit sürətlə qızdırılması zamanı baş verən çəki dəyişikliyini izləməyə imkan verir. TGəyriləri kütlə dəyişikliyinin zaman və temperatur asılılığını göstərir.

Otaq temperaturunda kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> tozlarının termoqravimetrik analizləri aparılmış və nəticələr göstərilmişdir.



Şəkil 4.2.1. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbS tozunun termoqramı

20-700°C temperatur intervalında PbS tozunun qızdırılması zamanı 8,15 mq kütlə artımı baş vermişdir. Hesab edilmişdir ki, bu artım sulfid ionunun sulfat ionuna oksidləşməsi hesabına baş vermişdir.

 $PbS + 2O_2 \rightarrow PbSO_4$ 

Ədəbiyyatlardan [3 s.52] məlum olduğu kimi PbS- in oksidləşməsi zamanı PbSO<sub>4</sub>

əmələ gəlir. Hesablamalardan məlum olur ki, 21.5 mq PbS tozunda 2,87 mq kükürd vardır. Nəzəri hesablamalar göstərir ki, 2,87 mq kükürdün oksidləşməsindən 8,24 mq SO<sub>4</sub> alınmalıdır. Şəkil 4.2.1.-dən də göründüyü kimi nümunənin 2,87 mq kükürdün oksidləşməsindən 8,15 mq SO<sub>4</sub> əmələ gəlmişdir. Bu da, nəzəri hesablamalarla təcrübi qiymətlərin uyğun gəldiyindən alınan birləşmənin PbS formuluna uyğun gəldiyi təsdiq edir.



Şəkil 4.2.2. Otaq temperaturunda kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbSe tozunun termoqramı

Şəkil 4.2.2.-dən də göründüyü kimi analiz üçün götürülmüş 10,5 mq PbSe tozunun ümumi kütləsi 440 °C temperaturda 6,10 mq azalmışdır. Bu itki selenin SeO<sub>2</sub> oksidi formasında buxarlanması ilə bağlıdır. SeO<sub>2</sub>-nin buxarlanma temperaturunun 315 °C olduğu məlumdur [109 p.4610]. Bu məlumatı nəzərə alaraq, 440 °C-dəki itkinin SeO<sub>2</sub>-nin ayrılması ilə əlaqələndirilməsi mümkündür. 440 °C-dəki 6,10 mq itki, PbSenin parçalanması nəticəsində selenin SeO<sub>2</sub> şəklində buxarlanmasını göstərir. Bu, PbSenin termal xassələrinin və selenin oksidləşmə prosesinin başa düşülməsinə kömək edir. Nümunənin tigeldə qalan qalığı isə PbSe-nin tərkibindəki qurğuşun miqdarına uyğun gəlir. Bu, PbSe-nin termal analizində qurğuşunun qalıq formasında mövcud olduğunu nümayiş etdirir.



Şəkil 5.2.3. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə otaq temperaturunda trietanolamin komponenti olmayan məhlulda alınmış PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> tozunun termoqravimetrik analizi

Şəkil 5.2.3.-də kimyəvi çökdürmə yolu ilə otaq temperaturunda Trietanolamin komponenti olmayan məhlulda alınmış PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> tozunun termoqravimetrik analizi göstərilmişdir. Analiz üçün 23 mq PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> tozu götürülmüşdür. Şəkildən də göründüyü kimi 200°C temperaturda itki 1,38 mq olmuşdur ki, bu nəzəri hesablamalarda kükürdə uyğun gəlir. Hesablamalara əsasən analiz üçün götürülmüş nümunənin tərkibində 2,2 mq kükürd olmalıdır. 200°C temperaturda itkiyə gedən kükürddən yerdə qalan kükürd qalığının miqdarı (2,2 mq- 1,38 mq= 0,82mq) SO<sub>4</sub> şəklində 600°C temperaturda 1,64 mq ayrılır. Nəzəri hesablamalarda PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> birləşməsinin tərkibində 5,75 mq selen olduğunu nəzərə alsaq, 400°C temperaturda ayrılan 5,28 mq itkinin selenə uyğun olduğunu deyə bilərik. Tigeldə qalan qalıq miqdarı (14,7 mq) isə qurğuşun oksidə uyğundur. Aparılmış analizdən və hesablamalardan aydın görünür ki, birləşmə PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> birləşməsinə uyğun gəlir.



Şəkil 5.2.4. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə otaq temperaturunda alınmış PbS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> tozunun termoqravimetrik analizi

Termoqravimetrik analiz üçün götürülmüş 25 mq PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> tozunun ümumi kütləsi 700 °C temperaturda 3,56 mq azalmışdır. Analiz nəticələrinə görə, 200 °C temperaturda itki 1,14 mq olmuşdur ki, bu da kükürdlə bağlıdır. Nəzəri hesablamalara əsasən götürülmüş nümunədə kükürdün miqdarı 2,5 mq olmalıdır. Qalan qalıq (2,5 mq – 1,14 mq = 1,36 mq) SO<sub>4</sub> şəklində 600 °C temperaturda ayrılmışdır. 200 °C-dəki 1,14 mq itki kükürdün bu temperaturda qızdırılması nəticəsində ayrılmasını göstərir. Nəzəri qiymət 2,5 mq olduğu üçün qalan kükürd miqdarı 1,36 mq olur. 400 °C temperaturda ölçülən 5,31 mq itki selenin ayrılması ilə bağlıdır. Bu, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> birləşməsinin termal parçalanmasını əks etdirir. Analiz nəticəsində qalan qalıq 15,84 mq təşkil edir ki, bu da qurğuşun oksidin (PbO) mövcudluğunu göstərir. Alınan nəticələr PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> birləşməsinin termal analizini əks etdirir. İtki dəyərləri kükürd və selenin ayrılmasını, eləcə də qurğuşun oksidinin qalıq kimi formalaşmasını göstərir. Tədqiqat nəticələrinə əsasən PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> birləşməsi uyğun gəlir.

Kimyəvi çökdürmə yolu ilə həm trietanolamin komponentli, həm də trietanolamin komponentsiz mühitdə alınmış PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> tozlarının termoqravimetrik analizləri demək olar ki, eyni nəticəni vermişdir. Hər iki tozda selen 400°C temperaturda, kükürd sərbəst şəkildə 200°C temperaturda və SO<sub>4</sub> şəklində 600°C temperaturda itki vermişdir. Hər iki tozdan tigeldə qalan miqdar qurğuşun oksidə uyğun gəlmişdir.

## V FƏSİL PbS, PbSe VƏ PbS0,5Se0,5 NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN OPTİK XASSƏLƏRİ

### 5.1. Optik buraxma spektrinin tədqiqi

Tədqiqatlar göstərir ki, PbSnSe, PbTe və PbS qurğuşun xalkogenidli yarımkeçiricilər, həmçinin onların üçlü və dördlü sistemləri (PbSeS, PbSeTe, PbSnSe və PbSnSeTe) spektrin yaxın və orta infraqırmızı diapazonunda işləyən qurğulara, detektorlarda və termoelektrik generatorlarda geniş istifadə olunur[86 p.69]. Qeyd olunan yarımkeçirici maddələrdən hazırlanan optoelektron qurğular ( lazer diodları, fotodetektorlar) otaq temperaturunda işləmək üçün daha əlverişlidir. Bunun başlıca fiziki səbəbi sözü gedən yarımkeçirici maddələrdə digər yarımkeçiricilərdən fərqli olaraq rekombinasiya sürətinin aşağı olmasıdır[86 p.69]. Müxtəlif eksperimentlərin nəticələrinin təhlili göstərir ki, qurğuşun xalkogenidli yarımkeçiricilərdə müşahidə olunan kvant məhdudlanma effektləri kvant elektronikasının ən kritik problemlərdən biri olub ciddi tədqiqatların aparılmassını tələb edir. Hesab olunur ki, bu qəbildən olan araşdırmalar fundamental kvant effektlərinin fiziki prinsiplərinin bizə daha yaxşı başa düşməyə kömək edə bilər. Kvant məhdudlanma baxımından sıfır ölçülü yarımkeçirici kvant sistemlərinin qadağan zonası ölçüdən asılı olaraq nəzəri cəhətdən geniş şəkildə tədqiq edilmişdir. Optik tədqiqatlardan müəyyən olunmuşdur ki, PbSeS -ə məxsus kvant nöqtələrinin optik udma və fotolüminessensiya maksimumlarında qırmızı sürüşmə baş verir. Qurğuşun xalkogenidli yarımkeçirici nanokristallarının ölçüsünün artması nəticəsində dielektrik sabitlərinin, qadağan zona eninin və eksiton Bor radiusunun qiymətlərində əhəmiyyətli dəyişikliklər müşahidə olunur [122 p.773]. Ümumiyyətlə, qeyd olunan nanomateriallarda qadağan zonanın eninə təsir edən ümumi kohesiv enerji maddənin səthdəki və daxildəki atomların payını nəzərə alaraq aşağıdakı şəkildə verilir [47 p.1].

$$E_{\text{ümumi}} = E_0 (n-N) + (1/2) E_0 N$$
 (5.1.1.)

Burada E<sub>0</sub>- kohesiv enerji, n-ümümi atomların sayı, N-səth atomlarının sayı, (n-N)- daxildəki atomların sayıdır.

Müasir elmi ədəbiyyatda qaynar injeksiya metodu ilə alınan qurğuşun xalkogenidləri (PbSeS) əsasında kvant nöqtələri və onların müxtəlif fiziki xassələri elmi və praktiki baxımdan ciddi əhəmiyyət kəsb edir [41 p.285]. Qeyd olunan sahədə uğurlu işlərin aparılması həmçinin qurğuşun xalkogenidlərinin (PbSeS) mofoloji və optik xassələrinin məqsədyönlü araşdırılması ilə bağlıdır. Bu baxımdan spektrin ultrabənövşəyi - görünən və yaxın infraqırmızı oblastlarında fotolümissensiya tədqiqatları olduqca əhəmiyyətlidir. Bu qəbildən olan təcrübələr göstərir ki, düz qadağan zonalı (Eg=0,75 eV) PbSeS dalğa uzunluğu 1359 nm olan infraqırmızı dalğa şüalandırır. Alınan nəticələrin təhlili göstərir ki, nəzəri və eksperimental nəticələr arasındda sıx korrelyasiya mövcuddur. Tədqiqatlar göstərir ki, kvant nöqtələri qurğuşun xalkogenidlərinin (PbSeS) fotoelektrik və kimyəvi xassələrini stabilləşdirir [41 p.285]. kvant nöqtələrinin ölçülərinin artması nəticəsində onlara məxsus qadağan zonanın eni azalır. Yarımkeçirici kvant nöqtələrinə məxsus qadağan zona enini dəqiq bilmək üçün elektronlar və deşiklərin effektiv kütləsinin qiymətini (me və mh) yüksək dəqiqliklə bilmək lazımdır. Çünki onların qiymətlərindəki səhvlər nəzərəçarpan səviyyədə xətaya səbəb olan nəticələrə gətirə bilər. Belə nəzərəçarpan səviyyədə xətaya səbəb olan nəticələrin əldə olunması həcmi qadağan zonanın eninin dəqiq təyin olunmasına ciddi maneələrr yaradır. Nəzəri araşdırma göstərir ki, PbSeS-də kvant nöqtələrinə məxsus qadağan zonanın eni onların həcmi kristalındakı qiymətdən fərqlənir. Sözü gedən məqalədə alınan nəticələr PbSeS materialında kvant məhdudiyyətlərin təsirlərini təsdiqləyir. Bəzi elmi analitik proqnozlar göstərir ki, kvant nöqtələrinin modelləşdirməsi PbSeS-ə məxsus eksperimental tədqiqatlarda iştirak edən tədqiqatçılar üçün ciddi maraq doğurur. Qeyd olunan təhlillər göstərir ki, ölçüləri 5 nm-dən böyük kvant nöqtələri üçün proqnozlaşdırılan eksperimental işlər arasında qənaətbəxş uyğunluq var. Lakin, müxtəlif tədqiqatların təhlili göstərir ki, 3 nm-dən böyük ölçülər üçün nəzəriyyə və eksperimental məlumatlar arasında ciddi uyğunluq mövcuddur [41 p.285]. Bu isə nanomaterialın modelləşdirilməsi üçün istifadə edilən formulaların düzgünlüyünü təsdiqləyir. PbSeS-ə məxsus kvant nöqtələri günəş

elementlərinin tətbiqində geniş istifadə olunur.

Elmi ədəbiyyatda kolloidal kvant nöqtələrinə malik dar zolaqlı yarımkeçiricilərin optik xassələrinə həsr olunan elmi tədqiqatlar intensiv surətdə artmaqdadır. Bu yarımkeçiricilərdə kolloidal kvant nöqtələrinin varlığını və onların xüsusiyyətlərini aşkar etmək üçün spektrin infraqırmızı oblastında qeyri-xətti optik xassələrin tədqiqi olduqca əhəmiyyətlidir. Bu baxımdan müxtəlif müəlliflər [120 p.21939]. PbS və PbSe maddələrində mühüm tətbiq əhəmiyyətli kolloidal kvant nöqtələrinin olduğunu müəyyən etmək üçün tənzimlənən femtosaniyə lazer sisteminin və Z-skanedici texnika sayəsində spektrin yaxın infraqırmızı oblastında (1-ci eksiton udulma zonasına yaxın) optik tədqiqatlar yerinə yetirilmişlər. Göstərmişlər ki, tədqiq olunan maddələr qeyri-xətti optik xüsusiyyətlərə malikdir və PbS-ə məxsus kvant nöqtələri hesabına infraqırmızı həyəcanlaşma zamanı induksiya olunmuş iki fotonlu şüalanma baş verir [17 c.683]. [87 p.122156] -də qeyd olunmuşdur ki, A<sup>4</sup>B<sup>6</sup> qrupuna uyğun dar zolaqlı yarımkeçiricilər spektrin yaxın və orta infraqırmızı oblastında iki-fotonlu udma xüsusiyyətinə malik olub aşağı maliyyə dəyərli optik qurğularda uğurla tətbiq oluna bilər.

Bu qəbildən olan tədqiqatların təhlili göstərir ki, tərkibində nanoçubuqlar olan qurğuşun xalkogenid birləşmələrinin sintezi, optik və quruluş xassələrinin öyrənilməsi elmi-praktiki aktuallıq kəsb edir. Qeyd olunan tədqiqatların müəllifləri tərəfindən diametri 2-24 nm intervalında dəyişən nanoçubuqlara malik PbSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> maddələrinin fotolüminessensiya spektrləri tədqiq edilərək eksiton zolağı kənarının genişlənməsi müəyyənləşdirilmişdir. Müəllif nəzəri modellər əsasında müəyyənləşdirmişdir ki, PbSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> -ə məxsus olan cırlaşmış və cırlaşmamış səviyyələrdən elektron keçidləri baş verir. Göstərilmişdir ki, nanoçubuqlara malik tərkiblər nisbətən kiçik enerjili qadağan zonaya malik olur [87 p.122156, 113 p.818].

Şəkil 5.1.1.-də PbS nazik təbəqəsinin infraqırmızı spektr oblastında mövcud olan funksional qrupların piklərinin fonunda optik udma spektri göstərilmişdir.



Şəkil 5.1.1. PbS nazik təbəqəsinin udma spektri

İnfraqırmızı spektr oblastında bir sıra funksional qruplar udma spektrində müəyyən piklərin ortaya çıxmasına səbəb olur. Şəkil 5.1.1.-də böyük enerjilər oblastında aşkar şəkildə müşahidə olunan 3430 sm<sup>-1</sup>-ə uyğun pik PbS nazik təbəqəsi tərəfindən udulan suyun O-H grupuna uyğundur və suyun səth tərəfindən udulması faktı həm də bu qrupun 1627 sm<sup>-1</sup>-ə uyğun pikin olması ilə təsdiq olunmuşdur. 1425 sm<sup>-1</sup> zəif piki isə prosesdə istifadə edilən metanolun CH<sub>3</sub> rəqsləri hesabina ortaya çıxır. Bu həmçinin 3000 sm<sup>-1</sup>-dən bir qədər kiçik qiymətlərdə metanolun CH<sub>3</sub> rəqslərinə aid pikin olmasi ilə təsdiq olunmuşdur. Metanol qrupunun C-O rəqsləri intensiv 1110 sm<sup>-</sup> pikini verir. C-H rəqsləri isə 620 sm<sup>-1</sup> pikinin ortaya çıxmasına səbəb olur.



Şəkil 5.1.2. PbS nazik təbəqəsinin infraqırmızı spektr oblastında mövcud funksional qrupların fonundan ayırd edilmiş optik udma spektri

Bu piklərin fonundan yalnız PbS birləşməsinə aid olan udulma ayırd edildikdən sonra PbS nazik təbəqəsi üçün  $\alpha(h\nu)$  asılılığı qurulmuşdur (şəkil 5.1.2.).

Yarımkeçiricinin qadağan olunmuş zonasının enini hesablamaq üçün Taus düsturundan istifadə edilir [115 p.27]:

$$\left(\alpha\hbar\nu\right)^{\frac{1}{n}} = A\left(\hbar\nu - E_g\right) \tag{5.1.2.}$$

Burada *A* -sabit ədəddir,  $E_g$  - yarımkeçiricinin qadağan olunmuş zonasının eni,  $\hbar v$ -fotonun enerjisidir. *n*-isə keçidin tipindən asılı olaraq dörd müxtəlif qiymət ala bilər. Belə ki, icazə verilmiş düz keçid üçün  $n = \frac{1}{2}$ , icazə verilmiş çəp keçid üçün n = 2, qadağan olunmuş düz keçid üçün  $n = \frac{3}{2}$ , qadağan olunmuş çəp keçid üçün n = 3 [103 p.47].

PbS düzzonalı yarımkeçirici olduğundan [84 p.101] bu birləşmə üçün  $n = \frac{1}{2}$  münasibəti doğrudur.

Bu birləşmənin qadağan olunmuş zonasının enini tapmaq üçün  $(\alpha \hbar v)^2$ -nın  $\hbar v$ dən asılılıq əyriləri qurulmuşdur (**Şəkil 5.1.3.**).



Şəkil 5.1.3. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbS nazik təbəqəsi üçün $(\alpha \hbar v)^2 \sim f(\hbar v)$  asılılığı.

Asılılıqdan düz xətt oblastının absis (hv) oxu ilə kəsişməsinə əsasən PbS nazik təbəqəsinin qadağan olunmuş zonasının eni müəyyən edilmişdir:  $E_g = 0.37 eV$ . PbS nazik təbəqəsi üçün aldığımız bu qiymət ədəbiyyat göstəriciləri ilə üst-üstə düşür [84 p.101].

Beləliklə şüşə altlıq üzərində PbS nazik təbəqəsinin udma spektrinin tədqiqi prosesində iki yanaşmadan istifadə edilmişdir; 1.infraqırmızı spektr oblastında şüşə altlığın fonundan PbS nazik təbəqəsinin udma spektrini ayırd etmək mümkün olmadığından, nazik təbəqə materialının (PbS tozunun) udma spektri öyrənilmişdir [6 s.254]. 2. PbS-ə aid udma spektrini infraqırmızı oblast üçün səciyyəvi olan bir çox funksional qrupların piklərinin fonundan ayırd etmək lazım gəlmişdir.

Şəkil 5.1.4.–də kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınmış T4, N və T0 (şəkildə uyğun olaraq 1, 2 və 3 ilə işarələnmişdir) PbS nazik təbəqələrinin infraqırmızı spektr oblastında mövcud olan funksional qrupların piklərinin fonunda optik udma spektrləri göstərilmişdir.



Şəkil 5.1.4. T4 (1), N (2), T0 (3) PbS nazik təbəqələrinin optik udma spektrləri

Məlum olduğu kimi infraqırmızı spektr oblastında bir sıra funksional qruplar udma spektrində müəyyən piklərin ortaya çıxmasına səbəb olur. Şəkildən göründüyü kimi hər iki asılılıqda demək olar ki, eyni funksional qruplar müşahidə olunur. Böyük enerjilər oblastında aşkar şəkildə müşahidə olunan 3439 sm<sup>-1</sup>-ə uyğun pik PbS nazik təbəqəsi tərəfindən udulan suyun O-H grupuna uyğundur və suyun səth tərəfindən udulması faktı həm də bu qrupun 1629 sm<sup>-1</sup>-ə uyğun pikin olması ilə təsdiqlənir. 1400 sm<sup>-1</sup> ətrafında müşahidə edilən zəif pik prosesdə istifadə edilən metanolun CH<sub>3</sub> rəqsləri hesabina ortaya çıxır. Bu fikri 2922 sm<sup>-1</sup> və 2852 sm<sup>-1</sup> qiymətlərdə metanolun CH<sub>3</sub> rəqslərinə aid piklərin olmasi da təsdiq edir. Metanol qrupunun C-O rəqsləri isə intensiv 1050 sm<sup>-1</sup> pikini verir.

Bu piklərin fonundan yalnız PbS birləşmələrinə aid olan udulma ayird edildikdən sonra PbS nazik təbəqələri üçün  $\alpha(\hbar\nu)$  asılılıqları qurulmuşdur (şəkil 5.1.5.).



Şəkil 5.1.5. T4 (1), N (2), T0 (3) PbS nazik təbəqələrinin spektrin infraqırmızı oblastında mövcud olan funksional qrupların piklərinin fonundan ayırd edilmiş optik udma spektrləri

Taus düsturundan (5.1.2.) istifadə edərək [115 p.27, 89 p.3488]:

Burada *A* -sabit ədəddir,  $E_g$  - yarımkeçiricinin qadağan olunmuş zonasının eni,  $\hbar v$ -fotonun enerjisi. *n* -isə keçidin tipindən asılı olaraq dörd müxtəlif qiymət ala bilər. Belə ki, icazəli düz keçid üçün  $n = \frac{1}{2}$ , icazəli çəp keçid üçün n = 2, qadağan olunmuş düz keçid üçün  $n = \frac{3}{2}$ , qadağan olunmuş çəp keçid üçün n = 3 qiymətləri alır [119 p.702].

PbS düzzonalı yarımkeçirici olduğundan [118 p.104] bu birləşmə üçün  $n = \frac{1}{2}$ münasibəti doğrudur. Bu birləşmənin qadağan zonasının enini tapmaq üçün  $(\alpha \hbar v)^2$ nın  $\hbar v$ -dən asılılıq əyriləri qurulmuşdur (şəkil 5.1.6.). Bu əyrilərdən düz xətt oblastının absis ( $\hbar v$ ) oxu ilə kəsişməsinə əsasən T4 (1), N (2), T0 (3) nazik təbəqələrinin qadağan zonalarının eni müəyyən edilmişdir.



Şəkil 5.1.6. T4 (1), N (2), T0 (3) PbS nazik təbəqələrinin hesablanmış $(\alpha \hbar v)^2 \sim f(\hbar v)$  asılılıqları

Bu qiymətlər uyğun olaraq E(T4)=0,347 eV, E(N)=0,366 eV və E(T0)=0,392 eV olmuşdur, başqa sözlə qarışıq məhlulda trietanolaminin miqdarı artdıqca alınan PbS nazik təbəqəsinin qadağan zonası kiçik enerjilər tərəfə sürüşür və trietanolaminin iştirak etmədiyi halda bu kəmiyyət özünün maksimum qiymətini alır.



Şəkil 5.1.7. 60°C temperaturda alınmış PbSe nazik təbəqəsinin optik udma spektri

Şəkil 5.1.7. –də kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınmış PbSe nazik təbəqəsinin spektrin infraqırmızı oblastında mövcud olan funksional qrupların piklərinin fonunda

optik udma spektri göstərilmişdir [95 p.87].

Məlum olduğu kimi spektrin infraqırmızı oblastında bir sıra funksional qruplar udma spektrində müəyyən piklərin ortaya çıxmasına səbəb olur. Şəkildən göründüyü kimi böyük enerjilər oblastında aşkar şəkildə müşahidə olunan 3448 sm<sup>-1</sup>-ə uyğun pik PbSe nazik təbəqəsi tərəfindən udulan suyun O-H grupuna uyğundur və suyun səth tərəfindən udulması faktı həm də bu qrupun 1633 sm<sup>-1</sup>-ə uyğun pikin olması ilə təsdiq olunmuşdur. 1410 sm<sup>-1</sup> ətrafında müşahidə edilən zəif pik prosesdə istifadə edilən metanolun CH<sub>3</sub> rəqsləri hesabina ortaya çıxır. Bu fikir həm də 2924 sm<sup>-1</sup> və 2852 sm<sup>-1</sup> qiymətlərdə metanolun CH<sub>3</sub> rəqslərinə aid piklərin olmasi ilə təsdiq olunmuşdur. Metanol qrupunun C-O rəqsləri intensiv 1045 sm<sup>-1</sup> pikini verir.

Bu piklərin fonundan yalnız PbSe birləşməsinə aid olan udulma ayırd edildikdən sonra PbSe nazik təbəqəsi üçün  $\alpha(\hbar \nu)$  asılılığı qurulmuşdur [7 s.127] (şəkil 5.1.8.).



Şəkil 5.1.8. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə 60°C temperaturda alınmış PbSe nazik təbəqəsinin infraqırmızı spektr oblastında mövcud olan funksional qrupların piklərinin fonundan ayırd edilmiş optik udma spektri

Taus düsturundan istifadə edərək, PbSe düzzonalı yarımkeçirici olduğundanbu birləşmə üçün  $n = \frac{1}{2}$  münasibəti doğrudur. Bu birləşmənin qadağan olunmuş zonasının

enini tapmaq üçün  $(\alpha \hbar v)^2$ -nın $\hbar v$ -dən asılılıq əyrisi qurulmuşdur (şəkil 5.1.9.).

PbSe nazik təbəqə kristalları birbaşa keçidlərə imkan verir, ona görə də absorbsiya əmsalının spektral asılılığı üçün düstur (5.1.2.) tətbiq oluna bilər [67 p.1 ].

Bu əyrinin düz xətt oblastının absis  $(h_{\nu})$  oxu ilə kəsişməsinə əsasən PbSe nazik təbəqəsinin qadağan olunmuş zonasının eni müəyyən edilmişdir: Eg=0,37 eV.



Şəkil 5.1.9. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə 60°C temperaturda alınmış PbSe nazik təbəqəsi üçün $(\alpha \hbar \nu)^2 \sim f(\hbar \nu)$  asılılığı

Nanoölçülü PbSe birləşmələri daha yüksək kimyəvi stabilliyi ilə xarakterizə olunur. Nanoquruluşun formasından, ölçülərindən və eləcə də birləşmənin aşqarlanma dərəcəsindən asılı olaraq PbSe nazik təbəqəsinin qadağan olunmuş zonası çox dəyişik qiymətlər ala bilər. PbSe nazik təbəqəsi üçün Eg=0,37 eV qiymətinin alınması onun nanoçubuq quruluşu ilə izah oluna bilər.

Şəkil 5.1.9.-da kimyəvi çökdürmə üsulu ilə otaq temperaturunda alınmış PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> və PbSe nazik təbəqələrinin infraqırmızı spektr oblastında mövcud olan funksional qrupların piklərinin fonunda optik udma spektrləri göstərilmişdir.



Şəkil 5.1.10. 300 K-də alınan PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin spektrin infraqırmızı oblastında mövcud olan funksional qrupların pikləri fonunda optik udma spektrləri

Məlum olduğu kimi spektrin infraqırmızı oblastında bir sıra funksional qruplar udma spektrində müəyyən piklərin ortaya çıxmasına səbəb olur. Şəkildən göründüyü kimi hər iki asılılıqda demək olar ki, eyni funksional qruplar müşahidə olunur. Böyük enerjilər oblastında aşkar şəkildə müşahidə olunan 3448,5 sm<sup>-1</sup>-ə uyğun pik PbSe və PbSSe nazik təbəqələti tərəfindən udulan suyun O-H grupuna uyğundur və suyun səth tərəfindən udulması faktı həm də bu qrupun 1633,6 sm<sup>-1</sup>-ə uyğun pikin olması ilə təsdiq olunmuşdur. 1410,4 sm<sup>-1</sup> ətrafında müşahidə edilən intensiv pik prosesdə istifadə edilən metanolun CH<sub>3</sub> rəqsləri hesabina ortaya çıxır. Bu fikir həm də 2924,2 sm<sup>-1</sup> və 2843,9 sm<sup>-1</sup> qiymətlərdə metanolun CH<sub>3</sub> rəqslərinə aid piklərin olmasi ilə təsdiq olunmuşdur. Metanol qrupunun C-O rəqsləri intensiv 1045,7 sm<sup>-1</sup> pikini verir.

Lakin bu iki nazik təbəqənin FTİR spektrləri arasında müəyyən bir fərqin olduğu da nəzərə çarpır. Belə ki, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>-də 1940,8 sm<sup>-1</sup>-də müşahidə olunan kifayət qədər intensiv pik və ona yaxın olan 2097,5 sm<sup>-1</sup>-dəki pik PbSe-də müşahidə olunmur. Qeyd etmək lazımdır ki, bu iki pik PbS birləşmələrində də müşahidə edilmişdir və çox güman ki, kükürd komponenti ilə əlaqədardır.

Bu piklərin fonunda PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin  $\alpha(\hbar v)$  asılılıqları qurulmuşdur (şəkil 5.1.11.).



Şəkil 5.1.11. PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin nazik təbəqələrinin infraqırmızı spektr oblastında mövcud olan funksional qrupların piklərinin fonunda  $\alpha(\hbar v)$  asılılıqları

Tauç düsturundan istifadə edərək belə nəticəyə gəlinir ki, PbS və PbSe düzzonalı yarımkeçiricilər olduğundan [116 p.69, 118 p.104] bu birləşmələr üçün və deməli, PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsi üçün  $n = \frac{1}{2}$  münasibəti doğrudur.

Bu birləşmələrin qadağan olunmuş zonasının enini tapmaq üçün  $(\alpha \hbar v)^2$ -nın  $\hbar v$ dən asılılıq əyriləri qurulmuşdur **(şəkil 5.1.12.).** 

Mövcud olan funksional qrupların pikləri nəzərə alınmazsa bu asılılıqlar demək olar ki, tamamilə üst-üstə düşürlər.



Şəkil 5.1.12. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə otaq temperaturunda alınmlış PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> və PbSe nazik təbəqələrinin  $(\alpha \hbar v)^2 \sim f(\hbar v)$  asılılıqları

Bu asılılıqlardan düz xətt oblastının absis  $(\hbar v)$  oxu ilə kəsişməsinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, kimyəvi çökdürmə yolu ilə otaq temperaturunda alınmış PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin qadağan olunmuş zonalarının enləri bir-birlərinə bərabər olub E<sub>g</sub>=0,31 eV-a bərabərdir. Bu qiymət PbSe üçün ədəbiyyatlarda göstərilən 0,27 eV qiymətinə çox yaxındır [73 p.2893].

### 5.2.Ellipsometriya metodu ilə optik parametrlərin tədqiqi

Yarımkeçiricilər fizikasında yarımkeçiricinin kritik nöqtələrinin təyini əsas məsələdir. Spektroskopik ellipsometriya ölçmələri bu nöqtələri təyin etməyə imkan verən tədqiqat üsullarından biridir. Bu ölçmələrin nəticələri analiz olunarkən eksperimental əyrilərin nəzəri funksiyalara fittinqinin aparılması əsas məsələlərdən biridir. Bir çox müəlliflər fittinq prosesini yerinə yetirərkən çox mürəkkəb hesablamalardan [37 c.60], Savitski-Golay alqoritmlərindən SA alqoritmlərindən [58 p.262,] və s. istifadə etmişlər. Halbuki bu məqsəd üçün "Graphical analisys" proqramından istifadə etmək çox münasibdir [62 p.10070, 2 s.100].

Bildiyimiz kimi, ellipsometrik ölçmələrin nəticəsi olaraq alınan kompleks dielektrik funksiyasının  $\varepsilon(\omega)$  enerjidən asılılığının eksperimental qiymətləri onun həqiqi və xəyali hissələrinin enerjidən asılılığının koordinatları şəklində verilir. Bu koordinatlara əsasən "Graphical Analysis" proqramından istifadə etməklə, kompleks dielektrik funksiyasının həqiqi və xəyali hissələrinin enerjidən asılılıq qrafiklərini qurmaq olar.

Bu asılılıqların və ya onların müəyyən oblastlarının maksimal dərəcədə nəzəriyyənin verdiyi analitik ifadəyə uyğunluğunu araşdırmaq üçün onların ikinci tərtib törəmələrindən istifadə olunur ki, bu proseslər bütünlüklə "Graphical Analysis" proqramı vasitəsilə yerinə yetirilir. Nəticədə bu funksiyalara daxil olan sabitlər (4 sabit) təyin olunur. Bu sabitlərdən biri də *E*- kritik nöqtədir ki, bu da yarımkeçiricilər nəzəriyyəsi üçün çox mühüm kəmiyyətdir.

Fittinq prosesində həqiqi və xəyali hissələrin ikinci tərtib törəmələrinin birlikdə

istifadəsi, kompleks dielektrik funksiyasının daha dəqiq və etibarlı təhlilini təmin edir. Həqiqi (Re) və xəyali (Im) hissələr, eyni bir kompleks kəmiyyətin iki aspektini təmsil etdiyindən, onların fittinqində axtarılan sabitlərin eyni olması vacibdir. Həqiqi və xəyali hissələr kompleks dielektrik funksiyasını formalaşdıraraq, materialın optik xassələrini tam əks etdirir. Bu kompleks kəmiyyət, enerji səviyyələri, işıq udulması və yayılması haqqında məlumat verir. Hər iki funksiya üçün fittinq apararkən, axtarılan dörd sabitin (məsələn, enerji boşluğu, itki faktoru, refraktiv indeks və keçid dərəcəsi) eyni olması, kompleks dielektrik funksiyasının ardıcıllığını və uyğunluğunu təmin edir.

Optik ölçmələrin hesablanması metodu əsasında kompleks dielektrik funksiyasının ikinci tərtib törəməsinin standart analitik funksiyalarla fittinqi durur. Kompleks dielektrik funksiyası üçün analitik ifadə  $m \neq 0$  halı üçün aşağıdakı şəkildədir:

$$\varepsilon(\omega) = C - Ae^{i\theta} (\omega - E + i\Gamma)^m$$
(5.2.1.)

burada A-amplituda, E-kritik nöqtə,  $\Gamma$  - genişlənmə,  $\theta$  -isə eksiton faza bucağıdır. İfadəyə daxil olan *m* kəmiyyəti dörd müxtəlif qiymət ala bilər:  $m = \frac{1}{2}$  kritik nöqtənin üçölçülü (3D) halına aiddir; m = 0 kritik nöqtənin ikiölçülü (2D) halına aiddir;  $m = -\frac{1}{2}$  kritik nöqtənin birölçülü (1D) halına aiddir; m = -1 isə eksiton tip kritik nöqtədir [82 p.9174]. m = 0 halı üçün (5.2.1) ifadəsi aşağıdakı kimi olur:

$$\varepsilon(\omega) = C - Ae^{i\theta} \ln(\omega - E + i\Gamma)$$
(5.2.2)

Lakin (5.2.1) və (5.2.2) funksiyalarına daxil olan parametrləri təyin etmək üçün (eləcə də C parametrini aradan qaldırmaq üçün)  $\varepsilon(\omega)$  dielektrik funksiyasının eksperimental qiymətlərinin ikinci tərtib diferensiallanmasından alınan  $\frac{d^2\varepsilon}{d\omega^2}$ funksiyasından istifadə etmək lazım gəlir.

Bu halda (5.2.1) və (5.2.2) funksiyalarının ikinci tərtib törəmələri  $m \neq 0$  halı üçün

$$\frac{d^{2}\varepsilon}{d\omega^{2}} = -m(m-1)Ae^{i\theta}(\omega - E + i\Gamma)^{m-2}$$
(5.2.3)

və ya triqonometrik formada yazsaq

$$\frac{d^{2}\varepsilon}{d\omega^{2}} = A^{1}(\Omega)^{m-2/2} \left\{ \cos\left[ (m-2) \arg \cos\left(\frac{\omega-E}{\Omega^{\frac{1}{2}}}\right) + \theta \right] + i \sin\left[ (m-2) \arg \sin\left(\frac{\omega-E}{\Omega^{\frac{1}{2}}}\right) + \theta \right] \right\} \quad (5.2.4)$$

olacaqdır, burada  $A^1 = -m(m-1)A$  və  $\Omega = (\omega - E)^2 + \Gamma^2$ .

m = 0 halı üçün

$$\frac{d^{2}\varepsilon}{d\omega^{2}} = Ae^{i\theta} \left(\omega - E + i\Gamma\right)^{-2}$$
(5.2.5)

və triqonometrik formada

$$\frac{d^{2}\varepsilon}{d\omega^{2}} = \frac{A}{\Omega} \left\{ \cos \left[ -2\arg \cos \left( \frac{\omega - E}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \right) + \theta \right] + i\sin \left[ -2\arg \sin \left( \frac{\omega - E}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \right) + \theta \right] \right\}$$
(5.2.6)

olacaqdır.

Fittinq apararkən triqonometrik formada yazılmış (5.2.4) ( $m \neq 0$  olduqda) və ya (5.2.6) (m=0 olduqda) funksiyasının həqiqi  $d^2 \varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$  və xəyali  $d^2 \varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$  komponentləri istifadə olunur.

Başqa sözlə eksperimentdən alınan  $\varepsilon_1(\omega)$  və  $\varepsilon_2(\omega)$ -dən hesablanmış  $d^2\varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$ və  $d^2\varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$  əyriləri ilə uyğun olaraq (5.2.4) və ya (5.2.6) funksiyalarından alınan  $d^2\varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$  və  $d^2\varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$  əyriləri fittinqə cəlb olunur və ən yaxşı fitting halı üçün A, E,  $\Gamma$  və  $\theta$  -parametrləri təyin olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, "Graphical analisys" proqramı bu sabitləri nəticə olaraq verir.

### 5.2.1. PbSe nazik təbəqəsi üçün ellipsometrik ölçmələr

Nanostrukturlu PbSe nazik təbəqəsi üçün ellipsometrik ölçmələr otaq temperaturunda 600 dərəcə bucaq altında yerinə yetirilmişdir [18 c.527, 98 p.61]. Bu ölçmələr, materialın optik xüsusiyyətlərini ətraflı təhlil etməyə imkan tanıyır.

Şəkil 5.2.1-də ellipsometrik ölçmələrin nəticəsi 700-dən çox nöqtənin koordinatları şəklində təqdim edilmişdir. Bu nöqtələr, "Graphical Analysis" proqramında qurulmuş funksiyalarla bir araya gətirilərək, nazik təbəqənin optik xüsusiyyətləri arasındakı asılılıqları göstərir [92 p.95]. Bu cür məlumatların analizi,

materialın davranışını daha yaxşı anlamaq və tətbiq sahələrindəki potensialını qiymətləndirmək üçün əhəmiyyətlidir.

Ellipsometrik ölçmələr nəticəsində, nazik təbəqənin qalınlığı 239,36 nm, kələkötür təbəqənin qalınlığı isə 27,59 nm olaraq təyin olunmuşdur. Bu ölçmələr, PbSe-nin morfologiyasını və struktural xüsusiyyətlərini əks etdirir. Qalınlıq dəyərləri materialın tətbiqi üçün mühüm göstəricidir, çünki nazik təbəqələrin qalınlığı, onların elektrik və optik xassələrini birbaşa təsir edir.



Şəkil 5.2.1. Nanostrukturlu PbSe nazik təbəqəsinin kompleks dielektrik funksiyasının  $\varepsilon_1(\omega)$ -həqiqi və  $\varepsilon_2(\omega)$ -xəyali hissələrinin spektral asılılıqları

Nəzəri ifadəyə fittinqi yerinə yetirmək üçün eksperimental  $\varepsilon_1(\omega)$  və  $\varepsilon_2(\omega)$ asılılıqlarının "Graphical analisys" proqramında ikinci tərtib  $d^2\varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$  və  $d^2\varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$  törəmələri alınmış və onların enerjidən asılılıq qrafikləri qurulmuşdur (şəkil 5.2.2.).


Şəkil 5.2.2. Nanostrukturlu PbSe nazik təbəqəsinin kompleks dielektrik funksiyasının ikinci tərtib törəməsinin  $d^2 \varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$ -həqiqi və  $d^2 \varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$ -xəyali hissələrinin spektral asılılıqları

Bu asılılıqlara diqqətlə baxdıqda yalnız 2-3 eV aralığında fittinq aparmağın mümkün olduğunu görmək olur. Çünki  $d^2 \varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$  və  $d^2 \varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$  asılılıqları uyğun olaraq eyni bir kompleks funksiyanın xəyali və həqiqi hissələri olduqlarından onların dəyişmə qanunlarında sinus və kosinus münasibətləri gözlənilməlidir, yəni  $d^2 \varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$  asılılığı  $d^2 \varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$  asılılığını  $\pi/2$  qədər qabaqlamalıdır, bu şərt isə həmin aralıqda ödənilir. Bu oblast üçün ən yaxşı fittinq halı 2D formalı kritik nöqtə halına (m=0) uyğun olmuşdur.

5.2.3.-cü şəkildə 2-3 eV aralığında  $\varepsilon(\omega)$  kompleks dielektrik funksiyasının həqiqi  $\varepsilon_1(\omega)$  və xəyali  $\varepsilon_2(\omega)$  eksperimental qiymətlərinin differensiallanmasından alınan  $d^2\varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$  və  $d^2\varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$  kəmiyyətlərinin enerjidən asılılıq spektrləri (nöqtələr) göstərilmişdir. Burada həmçinin, "Graphical analysis" proqramı əsasında (5.2.6) ifadəsindən alınan nəzəri fittinq əyriləri (bütöv xətt) göstərilmişdir.



Şəkil 5.2.3. PbSe nazik təbəqəsinin 2÷3 eV enerji oblastı üçün  $\varepsilon_1(\omega)$  və  $\varepsilon_2(\omega)$ eksperimental asılılıqlarının "Graphical analysis" proqramı əsasında qurulmuş ikinci tərtib törəmələri və ən yaxşı fittinq əyriləri

Fittinq halının nəzəri ifadəyə daxil olan sabitlər A=25, E=2,5 eV,  $\Gamma$ =0,33 və  $\theta$ =0,5 qiymətləri üçün əldə edilən nəticələr, PbSe nazik təbəqəsinin optoelektron xüsusiyyətlərinin anlaşılmasında əhəmiyyətlidir. Burada kritik nöqtə kimi müəyyən edilən E=2,5 eV qiyməti ədəbiyyatda [22 c.306] verilmiş E=2,3 eV nəzəri hesablamasına çox yaxın olduğu üçün bu materialın energetik səviyyələrinin doğruluğunu təsdiqləyir. Bu kritik nöqtə PbSe-nin ikiölçülü (2D) halında L4 $\rightarrow$ L6 keçidini təmsil edir. İkiölçülü sistemlərdə elektronlar normal üçölçülü materiallardan fərqli olaraq, müxtəlif qanunauyğunluqlara tabedir. Bu səbəbdən, PbSe-nin nazik təbəqələrinin optoelektron xüsusiyyətləri, elektron sıxlığı, enerji səviyyələri və keçidlərin tərifi ilə əlaqədar əhəmiyyətli rol oynayır. E=2,5 eV qiyməti PbSe-nin enerji boşluğunun dərəcəsini və elektronların dalğa funksiya sıxlığını təsvir edir.

## 5.2.2. PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsi üçün ellipsometrik ölçmələr

Şəkil 5.2.4.-də PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsinin kompleks dielektrik funksiyasının

ellipsometrik ölçmələr nəticəsində 700-dən çox nöqtənin koordinatı şəklində verilmiş  $\varepsilon_1(\omega)$  və  $\varepsilon_2(\omega)$  spektral asılılıqları göstərilmişdir [92 p.149, 96 p. 377].



Şəkil 5.2.4. PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsinin kompleks dielektrik funksiyasının  $\varepsilon_1(\omega)$  həqiqi və  $\varepsilon_2(\omega)$  -xəyali hissələrinin spektral asılılıqları

Nəzəri ifadəyə fittinqi yerinə yetirmək üçün eksperimental  $\varepsilon_1(\omega)$  və  $\varepsilon_2(\omega)$  asılılıqlarının ikinci tərtib  $d^2\varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$  və  $d^2\varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$  törəmələri alınmış və onların enerjidən asılılıq qrafikləri qurulmuşdur (şəkil 5.2.5).



Şəkil 5.2.5. PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsinin kompleks dielektrik funksiyasının  $d^2 \varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$ -həqiqi və  $d^2 \varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$ -xəyali hissələrinin ikinci tərtib törəmələrinin spektral asılılıqları

Bu asılılıqlara diqqətlə baxdıqda E=0,9÷2,4 eV və E=2,5÷3,8 eV aralıqlarında

fittinq aparmağın mümkün olduğunu görmək olar. Çünki  $d^2 \varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$  və  $d^2 \varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$  asılılıqları uyğun olaraq eyni bir kompleks funksiyanın xəyali və həqiqi hissələri olduqlarından onların dəyişmə qanunlarında sinus və kosinus münasibətləri gözlənilməlidir, yəni  $d^2 \varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$  asılılığı asılılığını  $\pi/2$  qədər qabaqlamalıdır, bu şərt isə həmin aralıqlarda ödənilir.

Şəkil 5.2.6 -da E=0,9÷2,4 eV və E=2,5÷3,8 eV intervallarında uyğun olaraq kompleks dielektrik funksiyasının həqiqi ( $\varepsilon_1$ ) və xəyali ( $\varepsilon_2$ ) hissələrinin ikinci tərtib törəmələrinin enerjidən asılılıq əyriləri (nöqtələr) və "Graphical analysis" proqramı əsasında məlum analitik ifadələrə fittinq əyrisi (qara xətt) göstərilmişdir.

Şəkillərdə yuxarıda sol küncdə analitik ifadənin formulu, fittinq nəticəsində alınan dörd sabit və orta kvadratik xətalar (RMSE) göstərilmişdir.



Şəkil 5.2.6. PbSSe nazik təbəqəsinin E=0,9÷2,4 eV (a) və E=2,5÷3,8 eV (b) enerji intervallarında kompleks dielektrik funksiyasının  $d^2 \varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$ -həqiqi və  $d^2 \varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$ -xəyali hissələrinin ikinci tərtib törəmələrinin spektral asılılıqları və fittinq əyriləri

Daha da anlaşıqlı olması üçün həmin asılılıqlar həqiqi və xəyali hissələrin ikisi də bir qrafikdə olmaqla ayrıca olaraq aşağıdakı şəkillərdə göstərilmişdir.

"Graphical analisys" proqramında yerinə yetirilmiş fittinq nəticəsində  $E=0,9\div2,4$  eV oblastı üçün ən yaxşı fittinq halı 2D formalı kritik nöqtə halına (m=0) uyğun olmuşdur (şəkil 5.2.7.).



Şəkil 5.2.7. PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsinin E=0,9÷2,4 eV enerji oblastı üçün  $\varepsilon_1(\omega)$ və  $\varepsilon_2(\omega)$  eksperimental asılılıqların "Graphical analysis" proqramı əsasında qurulmuş ikinci tərtib törəmələri (nöqtələr) və ən yaxşı fittinq əyriləri (qırıq xətlər)

Bu oblast üçün analitik funksiyanın sabitləri üçün aşağıdakı qiymətlər alınmışdır: A=0,89; E=1,6 eV;  $\Gamma$ =0,42;  $\theta$ =1,22. RMSE xətaları  $d^2 \varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$  üçün 0,202,  $d^2 \varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$  üçün isə 0,846 olmuşdur.

PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin zona quruluşunda kritik nöqtənin E=1,6 eV enerji halına bərabər olan bu qiyməti istər PbS, istərsə də PbSe birləşmələri üçün nəzəri olaraq hesablanmış qiymətləri ilə tamamilə üst-üstə düşür [15 c.127] və bu birləşmələrdə kritik nöqtənin bu qiyməti  $L_5 \rightarrow L_7$  keçidi kimi xarakterizə olunmuşdur. Deməli, PbSSe nazik təbəqələrində kritik nöqtənin E=1,6 eV qiyməti də  $L_5 \rightarrow L_7$  keçidi hesabına yaranır.

E=2,5÷3,8 eV oblastı üçün ən yaxşı fittinq halı 1D formalı ( $m = -\frac{1}{2}$ ) kritik nöqtə

halına aid olmuşdur (şəkil 5.2.8.) və bu oblastda analitik funksiyanın sabitləri üçün alınan qiymətlər aşağıdakı kimidir: A=2,5; E=3,2 eV;  $\Gamma$ =0,66;  $\theta$ =5. RMSE xətaları  $d^2 \varepsilon_1(\omega)/d\omega^2$  üçün 0,625,  $d^2 \varepsilon_2(\omega)/d\omega^2$  üçün isə 0,345 olmuşdur.



Şəkil 5.2.8. PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsinin E=2,5÷3,8 eV enerji oblastı üçün  $\varepsilon_1(\omega)$ və  $\varepsilon_2(\omega)$  eksperimental asılılıqların "Graphical analysis" proqramı əsasında qurulmuş ikinci tərtib törəmələri (nöqtələr) və ən yaxşı fittinq əyriləri (qırıq xətlər)

Ədəbiyyat məlumatlarına görə nəzəri hesablamalar əsasında PbS üçün M2 halına üyğun olan E=3,5 eV qiyməti tapılmışdır və bu qiymət  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_6$  keçidinə aid edilmişdir. Yenə də nəzəri hesablamalara görə PbSe üçün M2 halına və  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_6$ keçidinə uyğun E= 2,9 eV qiymətinin olduğu müəyyən edilmişdir [118 p.104].

PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsi üçün fittinq nəticəsində alınmış E= 3,2 eV qiyməti PbS və PbSe-nin uyğun olaraq  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_6$  keçidinə aid E=3,5 eV və E= 2,9 eV qiymətləri arasında bir qiymət olduğundan böyük ehtimalla  $\Delta_5 \rightarrow \Delta_6$  keçidinə aid edilə bilər.

Bildiyimiz kimi elektromaqnit dalğalarının keçirici mühitdə yayılması aşağıdakı ifadə ilə təsvir olunur:

$$U_{x} = U_{0} e^{i\omega t} e^{-i\omega nx/c} e^{-\omega kx/c}$$
(5.2.7)

Bu ifadə elektromaqnit dalğalarının istər E, istərsə də H komponentlərinə aiddir və  $\omega/2\pi$  tezliyi və c/n surəti ilə yayılan, zəifləməyə yaxud udulmaya məruz qalan dalğanı təsvir edir. Buradakı k- ekstinsiya əmsalıdır.

Mühitin udma əmsalı  $\alpha$ - belə bir şərtdən təyin olunur ki, dalğanın enerjisi 1/ $\alpha$  məsafədə *e* dəfə azalmalıdır. Enerji seli Umov-Poyntinq vektoru ilə təsvir olunur, yəni elektrik və maqnit vektorlarının amplitudlarının hasili ilə mütənasibdir. Bu amplitudların hər biri e<sup>- $\omega$ kx/c</sup> ilə mütənasib olduğundan, dalğanın enerjisi məsafədən asılı olaraq e<sup>-2 $\omega$ kx/c</sup> qanunu ilə azalır və udma əmsalı

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{5.2.8}$$

olur. Burada  $\lambda$ - boşluqdakı dalğa uzunluğudur. Beləliklə, müxtəlif qalınlıqlı nümunələrdən keçən işığın intensivliyini ölçməklə birbaşa  $\alpha$  və k- kəmiyyətlərini təyin etmək olar.

Qurğuşun xalkogenidlərinin nazik təbəqələrinin ekstinsiya əmsalı onların optik xüsusiyyətlərini xarakterizə edən əsas parametrlərdən biridir. Bu əmsal işiğin material vasitəsilə ötürülməsi zamanı nə qədər udulduğunu və ya zəiflədiyini göstərir. Xüsusilə qurğuşun xalkogenidləri kimi yarımkeçirici materiallar üçün ekstinsiya əmsalı onların işiğin dalğa uzunluğu ilə olan qarşılıqlı təsirindən asılıdır. Fərqli dalğa uzunluqlarında material fərqli miqdarda işiği uda bilər. Ümumiyyətlə, infraqırmızı və ya görünən spektrdə qurğuşun xalkogenidləri yüksək ekstinsiya əmsalına malikdir. Materialın qalınlığı da işiğin udulma miqdarına təsir göstərir. Çox nazik təbəqələrdə işiq udulması az ola bilər, lakin qalınlıq artdıqca udulma da artır. Qurğuşun xalkogenidlərinin kristal strukturu onların optik xüsusiyyətlərinə təsir edir. Aşağıdaki düsturlar materialın sındırma əmsalını (n) və ekstinsiya əmsalını (k) müəyyən edən ifadələrdir. Hər iki əmsal materialın elektromaqnit dalğaları ilə qarşılıqlı təsirini xarakterizə edir.

$$n^{2} = \frac{1}{2} \cdot \left(\sqrt{\varepsilon^{\prime 2} + \varepsilon^{\prime \prime 2}} + \varepsilon^{\prime}\right)$$

$$k^{2} = \frac{1}{2} \cdot \left(\sqrt{\varepsilon^{\prime 2} + \varepsilon^{\prime \prime 2}} - \varepsilon^{\prime}\right)$$
(5.2.9.)

Düsturlarda ε' və ε'' simvolları materialın kompleks dielektrik funksiyasının real 115 və xəyali hissələrini ifadə edir: ε'- dielektrik funksiyasının real hissəsi, ε" – dielektrik funksiyasını xəyali hissəsidir.



Şəkil 5.2.9. PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin ekstinsiya əmsallarının hv-dən asılılıq əyrisi



Şəkil 5.2.10. PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinin sındırma əmsallarının hv-dən asılılıq əyrisi

## **ƏSAS NƏTİCƏLƏR**

1. Məhlulda trietanolaminin miqdarından və temperaturdan asılı olaraq kimyəvi çökdürmə üsulu ilə qurğuşun xalkogenidlərinin (PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>) nazik təbəqələrinin alınma texnologiyası işlənib hazırlanmış və mikroskopik tədqiqatlar nəticəsində nümunələrdə optimal ölçüləri L $\sim$ 5÷6 mkm, d $\sim$ 150÷376 nm olan nanoçubuqların mövcüdluğu aşkar olunmuşdur.

2. Ellipsometrik spektroskopiya metodu ilə PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> –də dielektrik əmsalının həqiqi, xəyali hissələri ölçülmüş və "Graphical analysis" proqramının köməyi ilə kritik nöqtələrin analizi aparılaraq göstərilmişdir ki, ən yaxşı fittinq 2÷3 eV intervalında ikiölçülü (2D) tip kritik nöqtədə (m=0) baş verir. Kritik nöqtəyə uyğun təcrübi təyin olunan enerjinin E~2,38 eV qiyməti nəzəri hesablama ilə alınan E~2,30eV-a yaxın olub, Brüllen zonasının L<sub>4</sub>→L<sub>6</sub> keçidinə uyğundur.

3. Müəyyən olunmuşdur ki, PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqələrinə məxsus rentgen difraksiya spektrlərində 20 bucaqları üst-üstə düşür. PbS-də isə bu nisbətən kiçik bucaqlar tərəfə yerinin dəyişir. PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> ilə PbS-in (111) müstəvilərindən əksolmaya uyğun piklərin bucaqları arasındakı fərq 20=0,9° olduğu halda, bucaqlar böyüdükcə bu fərq tədricən artaraq (422) müstəvilərindən əksolma üçün 20=3° olmuşdur.

4. Göstərimişdir ki, PbSe-nin Raman səpilmə spektrinin 135 sm<sup>-1</sup> və 47,6 sm<sup>-1</sup> tezliklərində müşahidə olunan piklər uzununa və eninə optik fononlarla, 42 sm<sup>-1</sup>÷52 sm<sup>-1</sup> tezliklərdə isə (111) müstəvisində səpilmə baxımından Raman aktiv eninə optik fononlarla izah olunur.

Selenin kükürdlə yarı əvəzlənməsi nəticəsində Raman səpilmə spektrində qeyd olunan piklərin nisbətən böyük tezliklərə (70 sm<sup>-1</sup>) doğru sürüşməsi (111) müstəvisində səpilməyə zəmin yaradan nanohissəciklərin kristalit ölçülərinin artması ilə bağlıdır. Bununla yanaşı kükürd atomlarının kimyəvi aktivliyi və rabitə enerjisinin yüksək olması səbəbindən nanohissəciklər daxilində rabitə əlaqəliliyi güclənir, nəticədə elastiklik qüvvə sabiti (k) artdığından molekulyar quruluş modelinə əsasən Raman aktiv rəqs modlarının tezliyi artır ki, bu da eninə optik fononlarla bağlı olan səpilmə pikinin nisbətən böyük tezliklərə doğru sürüşməsi ilə nəticələnir.

5. Göstərilmişdir ki,  $PbS_{0,5}Se_{0,5}$  nümunələrinə məxsus Raman səpilmə spektrində müşahidə olunan ~254 sm<sup>-1</sup>-tezliyinə uyğun maksimum Se<sub>8</sub> halqalarının virtual rəqs hallarından, tezlikləri 120 sm<sup>-1</sup>÷122 sm<sup>-1</sup> intervalında müşahidə olunan piklər isə eninə və uzununa fononların birgə iştirakı ilə baş verən rəqslərdən səpilmə ilə əlaqədardır.

6. Müəyyən olunmuşdur ki. selenin küküdlə yarı əvəzlənməsi nəticəsində nanohissəciklərin ölçülərinin böyüməsi ilə bərabər, kükürd atomlarının kimyəvi aktivliyi və rabitə enerjisinin yüksək olması səbəbindən nanohissəciklər daxilində rabitə əlaqəliliyi və elastiklik qüvvə sabiti (k) güclənir ki, bu da Raman aktiv rəqs modlarının tezliyinin (42 sm<sup>-1</sup>–dən 70 sm<sup>-1</sup>-ə qədər) artmasına gətirir.

7. Müəyyən olunmuşdur ki, qurğuşun xalkogenidlərinin tərkibində kükürd əlaqəli homo və heteropolyar rabitələrin konsentrasiyasının artması nanoölçülü kristallitlər daxilində orta rabitə enerjisinin, heteropolyar rabitələrin kovalentlik dərəcəsinin, kimyəvi rabitə əlaqəliliyinin, rabitə uzunluğunun, nanoölçülü kristallitlərin ölçüsünün (d=10.7 nm  $\div$ 30.8 nm) və o cümlədən qadağan zonanın eninin (Eg=0,292 eV $\div$ 0.39 eV) artmasına gətirir.

8. Göstərilmişdir ki, kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan PbS, PbSe və PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nanohissəcikli nazik təbəqələr spektrin orta infraqırmızı oblastında nisbətən zəif udulma əmsalına malik olduğundan passiv fiber ötürücülərdə tətbiq imkanlarına malikdir.

## ŞƏRTİ İŞARƏLƏR

- θ Bucaq ölçü vahidi
- XRD Rentgen şüalarının difraksiyası
- TEM Ötürücü elektron mikroskopiyası
- $\Delta G$  Gibbs enerjisi

 $\Delta H$  – Entropia

S-Entalpiya

XRD – Rentgenfaza

 $R_q-Qaranlıqda$  müqavimət

Eg - Yarımkeçiricinin qadağan zonasının eni

 $^{\hbar\nu}$  - Fotonun enerjisi

 $\beta$  - Düşmə bucağı

d-nanohissəciklərin kristallit ölçüsü

 $\lambda$ -Rentgen şüasının dalğa uzunluğu

 $\theta$  - Breqq əksolma bucağı

k- qonşu atomları və ya atomar quruluş elementlərini əlaqələndirən elastiklik qüvvə sabiti

μ- kiçildilmiş kütlə

A - amplituda

E - kritik nöqtə

 $\Gamma$ - genişlənmə

 $\boldsymbol{\theta}$ - eksiton faza bucağı

 $\varepsilon_1(\omega)$  - dielektrik funksiyasının həqiqi eksperimental qiymətləri

 $\varepsilon_2(\omega)$  - dielektrik funksiyasının xəyali eksperimental qiymətləri

## **ƏDƏBİYYAT SİYAHISI**

- Əhmədov O.R. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbS nazik kristallik quruluşu və optik xassələri / O.R.Əhmədov, M.H.Hüseynəliyev, N.M.Abdullayev // Fizika Azerbaijan Journal of Physics, –2013. №2, –s.126-128.
- 2. Əhmədov, O.R. Spektroskopik ellipsometriya ölçmələrinin tədqiqində "Graphical analysis" proqraminın tətbiqi / O.R.Əhmədov, M.H.Hüseynəliyev, N.M.Abdullayeva // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasinin Xəbərləri, –2015. № 5, –s.100-103.
- 3. Əliyev O.Ə. Qeyri-üzvi kimya I fənnindən mühazirə mətnləri / O.Ə. Əliyev. Bakı, –2018, –127 s.
- 4. Hüseynəliyev, M.H. Ellipsometrik ölçmələrdən yarimkeçiricinin kritik nöqtələrinin tapilmasi praktikasi / Naxçıvan: Əcəmi, -2018. -172 s.
- Huseynəliyev, M.H. Qurğuşun sulfid monokristallarinin dielektrik xassələri və kritik nöqtələrinin təyini / M.H.Huseynəliyev // AMEA Naxçıvan Bölməsi, "Xəbərlər", –2016. №4. –s.240-246.
- Hüseynəliyev, M.H. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbS nazik təbəqələrinin optik xassələrinə trietanolamin komponentinin təsiri / M.H.Hüseynəliyev, S.N. Yasinova, L.N. İbrahimova // AMEA Naxçıvan Bölməsi, "Xəbərlər", –2018. №2, – s.254-258.
- 7. Hüseynəliyev, M.H. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış qurğuşun selenid nazik təbəqələrinin optik xassələri / M.H.Hüseynəliyev, S.N.Yasinova // "Elmi əsərlər", –2018. №7, –s.127-131.
- Mehdiyeva, S.İ. Ellipsometrik ölçmələrdən PbSSe nazik təbəqəsinin kritik nöqtələrinin təyini / S.İ.Mehdiyeva, H.S.Seyidli, M.H.Hüseynəliyev, S.N.Yasinova // AMEA –nın Xəbərləri, –2023. №5, section:Az. –s.8-15.
- 9. Nəsirov, E.F. Kimyəvi çökdürmə üsulu ilə ZnSe nano və mikro hissəciklərinin sintezi / E.F.Nəsirov // AJP FİZİKA, –2019. volume XXV, №3, –s.50-54.
- 10. Hüseynəliyev, M.H. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> nazik təbəqəsində fotokeçiriciliyin tədqiqi / M.H.Hüseynəliyev, S.N.Yasinova //

AMEA Naxçıvan Bölməsi, Elmi əsərlər, –2022. №4, –s.238-242.

- Yasinova, S.N. Üçkomponentli məhlulda alınmış PbSe narın tozunun xassələri /
   S.N. Yasinova // AMEA Naxçıvan Bölməsi, Elmi əsərlər, –2022. №2, –s.245-249.
- Yasinova, S.N. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış PbSe nazik təbəqəsinə və narın tozuna trietanolamin komponentinin təsiri / S.N. Yasinova // AJP Fizika, – 2022. vol.XXVIII, №1, section:Az, –s.47-51.
- Асеев, А.Л. Российские нанотехнологии / А.Л. Асеев, –2006. Т. 1. № 1, 2. 110 с.
- Войтова, В.М. Исследование стеклообразующих систем pbo-geo 2 и PbO-b
   3 методом спектроскопии кр / В.М.Войтова // Успехи в химии и химической технологии, –2007. Т. 21, №. 7 (75), –с.46-49.
- 15. Войцеховский, А.В., Ижнин, И.И., Савчин, В.П. и др. Физические основы полупроводниковой фотоэлектроники учебное пособие / А.В.Войцеховский, И.И.Ижнин, В.П.Савчин и др. –Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, –2013. –560 с.
- 16. Гавриленко, В.И., Грехов, А.М., Корбутяк, Д.В. Оптические свойства полупроводников справочник / В.И.Гавриленко, А.М.Грехов, Д.В.Корбутяк – Киев, «Наукова Думка» –1987. –606 с.
- 17. Гамарц, А.Е. Фотолюминесценция в поликристаллических слоях Pb1xCdxSe, активированных в присутствии паров йода / А.Е.Гамарц, В.А.Мошников, Д.Б.Чеснокова // Физика и техника полупроводников, – 2006. –Т. 40, №. 6, –с. 683-685.
- 18. Гусейналиев, М.Г. Оптические свойства и критические точки наноструктурированных тонких пленок PbSe / М.Г.Гусейналиев, С.Н.Ясинова, С.И.Мехтиева и др. // Физика и техника полупроводников, – 2020. том 54, вып. 6, –с.527-532.
- Горбунов, Н. Новые оптоэлектронные датчики пламени / Н.Горбунов, С.Варфоломеев, Л.Дийков и др. // Электроника: Наука, Технология, Бизнес, -2005. №2, -с.30-33.

- 20. Зимин, С.П. Особенности роста наноструктур по механизму пар-жидкостькристалл на поверхности пленок SnS при плазменной обработке / С.П.Зимин, Е.С.Горлачев, Д.А.Мокрое и др. // Известия высших учебных заведений. Электроника, –2016. –Т. 21, №. 5, –с.442-447.
- 21. Зимин, С.П. Особенности комбинационного рассеяния света эпитаксиальными пленками сульфида и сульфида-селенида свинца / С.П.Зимин, А.В.Федоров, А.В. Баранов // Оптика и спектроскопия, –2022. – Т. 130, №7, –с.908-912.
- Кабышев, А.В., Конусов, Ф.В., Ложников, С.Н. и др. Осаждение пленок арсенида галлия на кремнии импульсной ионной абляцией и их свойства // 9-ая Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», –20-22 сентября –2011 г., Минск, Беларусьс, –с.306-309.
- 23. Китаев, Г.А. Термодинамическое обоснование условий осаждения сульфидов металлов тиомочевиной из водных растворов / Г.А.Китаев // Тр. Уральского Политехнического Института, –1968. №. 170, –с.113-126.
- 24. Кузиванов, М.О. Комбинационное рассеяние света пленками селенида свинца при низких уровнях возбуждения / М.О.Кузиванов, А.В.Федоров, А.В.Баранов и др. // Оптика и спектроскопия, –2015. –Т. 119, №6, –с.925-930.
- 25. Лукашин, А.В. Синтез полупроводниковых наночастиц сулъфида свинца и сулъфида кадмия / А.В.Лукашин, А.А.Елисеев // Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов, –2011. –с.100.
- 26. Мараева, Е.В. Получение и исследование наноструктурированных поликристаллических слоев и систем с квантовыми точками на основе халькогенидов свинца / Е.В.Мараева // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения, –2014. –Т. 14, № 3, –с. 47-50.
- Мараева, Е.В. Особенности образования оксидных фаз в наноструктурированных слоях на основе халькогенидов свинца / Е.В. Мараева
   // Наноматериалы и наноструктуры, XXI век., -2015. -Т. 6., № 1, -с.41-44.
- 28. Марков, В.Ф. Кинетика химического осаждения PbS в присутствии

галогенидов аммония, микроструктура и электрофизические свойства пленок / В.Ф.Марков, Л.Н.Маскаева, Г.А.Китаев // Журнал прикладной химии, -2000, -Т.73., № 8, -с.1256.

- Маскаева, Л.Н. Гидрохимическое осаждение тонких пленок халькогенидов металлов / Л.Н.Маскаева, В.Ф.Марков, С.С.Туленин и др. –практикум, Уральский Федеральный Университет, –2017, –284 с.
- Маскаева, Л.Н. Технология тонких пленок и покрытий / Л.Н.Маскаева,
   Е.А.Федорова, В.Ф.Марков –учебное пособие, –2019, –236 с.
- 31. Разина, А.Г. Исследование состава пленочной системы Pb-Se и изменений ее структуры под действием температуры / А.Г.Разина, В.А.Казаков, А.А.Ашмарин и др. // Известия высших учебных заведений, Проблемы энергетики, –2018. –Т. 20., №. 5-6, –с.129-140.
- З2. Ремпель, А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А.А.Ремпель // Успехи химии, –2007.
   –Т. 76., №5., –с.474-500.
- Эллипсометрии / А.В.Ржанов, К.К.Свиташев,
   А.И.Семененко и др. Новосибирск, Наука, –1979, –422 с.
- 34. Спивак, Ю.М. Анализ фотоприемных монокристаллических и поликристаллических слоев на основе халькогенидов свинца методами атомно-силовой микроскопии / Ю.М.Спивак // СПбГЭТУ «ЛЭТИ», СПб, – 2008, –с.92-105.
- 35. Томаев, В.В. Исследование процесса термического окисления селенида свинца методами ЯМР и РФА / В.В.Томаев, А.С.Мазур, А.С.Гревцев // Физика и химия стекла, -2017, -Т.43., №. 1, -с.99-105.
- 36. Томаев, В.В. Эллипсометрический контроль параметров пленок селенида свинца при окислении / В.В.Томаев, М.Ф.Панов // Физика и химия стекла, – 2006, –Т.32., №3, –с.511-515.
- 37. Умаров, С.Х. Особенности дифференциальных спектров отражения монокристаллов TlInS2 / С.Х.Умаров, И.З.Гасанов, Ф.К.Халлоков и др. // Евразийский Союз Ученых (ЭСУ), –2018, №. 4-3 (49), –с.60-63.

- 38. Федоров, А.В. Особенности комбинационного рассеяния света эпитаксиальными пленками сульфида и сульфида-селенида свинца / А.В.Федоров, А.В.Баранов, С.П.Зимин // Оптика и спектроскопия, –2022, –Т. 130., № 7, –с.1032-1037.
- Abdallah, B. PbS thin films prepared by chemical bath deposition: effects of concentration on the morphology, structure and optical properties / B.Abdallah, R.Hussein, N.Al-Kafri et al. // Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science, -2019, -T.43., -p.1371-1380.
- 40. Ahamed, M.I. Quantum size effects on PbSeS semiconductor quantum dots, an experimental and theoretical approach / M.I.Ahamed, T.Ayyasamy, N.Prathap et al. //Chalcogenide Letters, -2024. -T. 21, №. 3, -p.285 291.
- 41. Ai, X. The effect of surface modification on femtosecond optical Kerr effect of PBS nanoparticles / X.Ai, L.Guo, Y.Zou, et al. // Materials Letters, -1999, -T.38, № 2. -p.131-135.
- 42. Ai-Ling Y. Raman scattering study of PbSe grown on (111) BaF2 substrate / Y.Ai-Ling, W.Hui-Zhen, L.Zhi-Feng et al. // Chinese Physics Letters, -2000, T.17, №. 8, -p.606.
- 43. Akyuz, I. Some physical properties of chemically sprayed Zn1- xCdxS semiconductor films / I.Akyuz, S.Kose, F.Atay et al.// Materials science in semiconductor processing, -2007. -T.10, №. 2-3, -p.103-111.
- Albornoz, J.G. Optical properties and electronic structure of polycrystalline Ag<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>InSe<sub>2</sub> alloys / J.G.Albornoz, R.Serna, M.León // J. Appl. Phys. –2005. 97, –p.103515 (1-7).
- 45. Alekberov, R.İ. Features of the optical absorption, phonon spectrum and glass transition in As-Se, As-Se-S, As-Se-Te chalcogenide semiconductors / R.İ.Alekberov, A.I.İsayev, S.İ.Mekhtiyeva // Journal of Optoelectronics and Advanced materials, -2020. 22(11), -p.596-605.
- 46. Amrane, N. First Principles Calculations of Optical properties Of PbSe, PbS and the alloy PbSe<sup>^</sup> sub 1-x<sup>^</sup> S<sup>^</sup> sub x<sup>^</sup> / N.Amrane, M.Benkraouda, Z.Mahdjoub // International Journal of Advanced Studies in Computers, Science and

Engineering, -2013. -T.2, № 4, -p.23.

- 47. Anand, J. P2\_4 Electromagnetic radiation from Mobile Phones / J.Anand, A.Buccheri, M.Gorley et al. // Physics Special Topics, -2009. -T.8, №. 1, -p.1-3.
- Anwar, S. Effect of bath temperature on PbSe thin films prepared by chemical synthesis / S.Anwar, S.Anwar, B.K.Mishra // Materials Science in Semiconductor Processing, -2015. -T.40, -p.910-916.
- 49. Bawendi, M.G. vThe quantum mechanics of larger semiconductor clusters (" quantum dots") / M.G.Ba wendi, M.L.Steigerwald, L.E.Brus // Annual Review of Physical Chemistr, –1990. –T.41, № 1., –p.477-496.
- 50. Bierman M.J. Hyperbranched PbS and PbSe nanowires and the effect of hydrogen gas on their synthesis / M.J.Bierman, Y.A.Lau // Nano Letters, -2007. T.7, № 9, -p.2907-2912.
- 51. Bolognesi, A. Structural and Thermal Behavior of Poly (3octylthiophene): a DSC, 13C MAS NMR, XRD, Photoluminescence, and Raman Scattering Study / A.Bolognesi, W.Porzio, A.Provasoli et al. // Macromolecular chemistry and physics, -2001. -T.202., № 12, -p.2586-2591.
- 52. Brusilovski, A.R. Optical Properties of Alloyed PbSexS1-x Nanorods / A.R.Brusilovski, D.Kolan, G.I.Maikov et al. // MRS Online Proceedings Library (OPL), -2012. -T.1390., -p.1-11.
- Buckley, M.R. Dielectric functions and critical points of Be<sub>x</sub> Zn<sub>1-x</sub>Te alloys measured by spectroscopic ellipsometry / M.R.Buckley, F.C.Peiris, O.Maksimov et al. // Appl.Phys. Letters, -2002. v.81, number 27, -p.5156-5158.
- 54. Chaudhary, A. PbS nanosculptured thin film for phase retarder, anti-reflective, excellent absorber, polarizer and sensor applications / A.Chaudhary, M.Klebanov, I.Abdulhalim // Nanotechnology, -2015. -T.26, № 46, -p. 465703-465708.
- 55. Cheraghizade, M. Comparative study of Raman properties of various lead sulfide morphologies / M.Cheraghizade, R.Yousefi, F.Jamali-Sheini et al. // Majlesi Journal of Telecommunication Devices, -2013. -T.2, №. 1, -p.163-166.
- 56. Chesnokova, D.B. Structural characteristics and photoluminescence of Pb1– xCdxSe (x= 0–0.20) layers / D.B.Chesnokova // Journal of Non-Crystalline

Solids, -2010. -T. 356, №. p.37-40.

- 57. Choi, S.G. Dielectric function spectra and critical point energies of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> from 0,5 to 9,0 eV / S.G.Choi, H.Y.Zhao, C.Persson // J. Appl. Phys. –2012, 111, –p.033506 (1-6).
- 58. Corana, A. Minimizing multimodal functions of continuous variables with the "simulated annealing" algorithm—Corrigenda for this article is available here / A.Corana, M.Marchesi, C.Martini et al. // ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS), -1987. -T.13, № 3, -p.262-280.
- 59. Devia, S.R. Studies on optical and electrical properties of PVA capped nanocrystalline CdSe thin film prepared by chemical bath deposition method / S.R.Devia, P.J.Saikiab, M.A.Hussainc // Chalcogenide Letters, -2022. -T.19, № 12, -p.901-908.
- 60. Dey, P. Origin of the temperature dependence of the band gap of PbS and PbSe quantum dots / P.Dey, J.Paul, J.Bylsma, D.Karaiskaj et al. // Solid state communications, -2013. -T.165, -p.49-54.
- Drici, A. Structured ZnO thin films grown by chemical bath deposition for photovoltaic applications / A.Drici, G.Djeteli, G.Tchangbedji et al. // Physica status solidi (a), -2004. -T.201, -p.1528-1536.
- 62. El-Menyawy, E.M. Structural, optical and electrical properties of PbS and PbSe quantum dot thin films / E.M.El-Menyawy, G.M.Mahmoud, R.S.Ibrahim et al. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics, -2016, -T.27., -p. 10070-10077.
- 63. Etchegoin, P.G. Temperature dependent Raman scattering of natural and isotopically substituted PbS / P.G.Etchegoin, M.Cardona, R.Lauck et al. // Physica status solidi (b)., -2008. -T.245, № 6, -p.1125-1132.
- 64. Farshidi, H. Control of morphology and optical properties of PbS nanostructured thin films by deposition parameters: study of mechanism / H.Farshidi, A.A.Youzbashi, Heidari Saani M. et al. // Journal of Experimental Nanoscience, -2016. № 18, p.1416-1425.
- 65. Gautier, C. Sulfide films on PbSe thin layer grown by MBE / C.Gautier, G.Breton,

M. Nouaoura et al. // Thin solid films, −1998. № 1-2, −p.118-122.

- 66. Ghamsari, M.S. The influence of hydrazine hydrate on the photoconductivity of PbS thin film / M.S.Ghamsari, M.K.Araghi, S.J.Farahani // Materials Science and Engineering: B, -2006. -T.133, № 1-3, -p.113-116.
- 67. Gibbs, Z.M. Temperature dependent band gap in PbX (X= S, Se, Te) / Z.M. Gibbs, H.Kim, H. Wang et al. // Applied Physics Letters, -2013. -T.103, № 26, -p.(262109)1-5.
- 68. Govender, K. Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution / K.Govender, D.S.Boyle, P.B.Kenway // Journal of Materials Chemistry, -2004. T.14, № 16, -p.2575-2591.
- Grozdanov, I. A simple solution growth technique for PbSe thin films / I.Grozdanov, M.Najdoski, S.K.Dey // Materials letters, -1999. -T.38, № 1, -p. 28-32.
- 70. Hechster, E. Modeling the PbS quantum dots complex dielectric function by adjusting the Ek diagram critical points of bulk PbS / E.Hechster, G.Sarusi // Journal of Applied Physics, -2017. № 2, -p.122-127.
- 71. Hens, Z. Effect of quantum confinement on the dielectric function of PbSe / Z. Hens, D.Vanmaekelbergh, E.S.Kooij et al. // Physical review letters, -2004. -T. 92, №. 2, -p.026804-026808.
- 72. Ho, S.M. XRD, AFM and UV-Vis optical studies of PbSe thin films produced by chemical bath deposition method / S.M.Ho, A.Kassim, A.H.Abdullah et al. // Scientia Iranica, -2010. -T.17, № 2, -p.139-143.
- 73. Hone, F.G. Band gap engineering in lead sulphur selenide (PbS 1- x Se x) thin films synthesized by chemical bath deposition method / F.G.Hone, F.K.Ampong, R.K.Nkum // Journal of Materials Science: Materials in Electronics, -2017. T.28, -p.2893-2900.
- 74. Hone, F.G. Synthesis lead sulphide thin films from tartaric acid chemical bath: study the role of film thickness on the structural, optical and electrical properties / F.G.Hone, F.B.Dejene // Thin Solid Films, -2019. -T.692, -p.137600-137608.

- 75. Hoomi, S. Large-scale and facile fabrication of PbSe nanostructures by selenization of a Pb sheet / S.Hoomi, R.Yousefi, F.Jamali-Sheini et al. // Functional Materials Letters, -2015. -T.8, № 05, -p.1550063.
- 76. Jian, Li Spectral optical properties Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film between 0,73 and 6,5 eV
  / Li Jian, Du Hui, Yarbrough John // Optic Express, -2012. vol.20, -p. A327-A332.
- 77. Jitian, S. The determination of thickness and optical constants for PbSe film from IR reflectance spectra / S.Jitian // Annals of the Faculty of Engineering Hunedoara, -2011. -T.9, № 3, -p.153-159.
- 78. Johnson, T.H. Solutions and methods for depositing lead selenide / пат. 3178312 США, –1965. –7 р.
- 79. Kigel, A. PbSe/PbSexS1- x core-alloyed shell nanocrystals / A.Kigel, M. Brumer, A.Sashchiuk et al. // Materials Science and Engineering: C, -2005. -T. 25, № 5-8, -p.604-608.
- 80. Kumar, S. Studies on thin films of lead chalcogenides / S.Kumar, Z.H.Khan,
  M.M. Khan et al. // Current Applied Physics, -2005, T. 5, №. 6, -p.561-566.
- 81. Kuzivanov, M.O. Raman scattering in lead selenide films at a low excitation level
  / M.O.Kuzivanov, S.P.Zimin, A.V.Fedorov et al. // Optics and Spectroscopy, –
  2015. -T.119, -p.938-942.
- 82. Lautenschlager, P. Interband critical points of GaAs and their temperature dependence / P.Lautenschlager, M.Garriga, S.Logothetidis et al. // Physical Review B., -1987. -T. 35, № 17, -p.9174-9190.
- 83. Lautenschlager, P. Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon / P.Lautenschlager, M.Garriga, L. Vina et al. // Phys. Rev. B, -1987. 36, -p.4821–4830.
- 84. León, M. Modeling the optical constants of Cu2In4Se7 and CuGa3Se5 crystals / M.León, R.Serna, S.Levcenko, A.Nateprov et al. // Journal of applied physics, 2007. № 1, –p.101-106.
- 85. Li, K. Electrodeposition and characterization of PbSe films on indium tin oxide glass substrates / K.Li, X.Meng, X.Liang, H.Wang et al. // Journal of solid state

electrochemistry, -2006. -T.10, -p. 48-53.

- 86. Lifshitz, E. Temperature-Dependent Optical Properties of Colloidal IV-VI Quantum Dots, Composed of Core/Shell Heterostructures with Alloy Components / E.Lifshitz, G.I.Maikov, R.Vaxenburg et al. // Fingerprints in the Optical and Transport Properties of Quantum Dots., IntechOpen, -2012. -p.69-82.
- 87. Liu, J. Precipitation and optical properties of PbSexS1-x quantum dots in glasses
  / J.Liu, J.Liu, W.Zhang et al. // Journal of Non-Crystalline Solids, -2023. -T.
  604, -p.122156-122160.
- 88. Lucovsky, G. Optic modes in amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> / G.Lucovsky // Physical Review B., -1972. -T.6, № 4, -p.1480-1485.
- 89. Iovu, M.S. Raman spectra of AsxSe100-x and As40Se60 glasses doped with metals / M.S.Iovu, E.I.Kamitsos, C.P.Varsamis et al. // Chalcogenide Lett, -2005.
  -T.2, № 3, -p.21-25.
- 90. Luther, J.M. Schottky solar cells based on colloidal nanocrystal films / J.M.Luther, M.Law, M.C.Beard et al. // Nano letters., -2008. T.8, № 10, p.3488-3492.
- 91. Matan, A. Electrical conduction mechanisms in PbSe and PbS nano crystals 3D matrix layer / A.Matan, E.Hechster, G.Sarusi // AIP ADVANCES 6, 2016. T.6, № 2, -p.1-6.
- 92. Mehdiyeva, S.I. Spectroscopic ellipsometry study of nanostructured PbSe thin films / S.I.Mehdiyeva, M.H.Huseynaliyev, S.N.Yasinova // International Journal on "Technical and Physical Problems of Engineering" IJTPE, –September, –2021, Iss.48, Vol.13, No.3,–p.95-98.
- 93. Mehdiyeva, S.I., Huseynaliyev, M.H., Yasinova, S.N. Spectroscopic ellipsometry study of PbSSe thin films obtained by CBD method // 19th International Conference on "Technical and Physical Problems of Electrical Engineering" (ICTPE-2023), İstanbul: Turkey, -31 October, -2023. -p.69-73.
- 94. Mehdiyeva, S.I. Dielectric function spectra and critical points of PbSSe thin films measured by spectroscopic ellipsometry / S.I.Mehdiyeva, M.H.Huseynaliyev,

S.N. Yasinova // Issue 58, Volume 16, Number 1, IJTPE-2024. –p.149-153.

- 95. Mehdiyeva, S.I., Huseynaliyev, M.H., Yasinova, S.N. Optical characterization of nanostructured PbSe thin films preparation using chemical bath deposition technique // "Technical and Physical Problems of Electrical Engineering" ICTPE, İstanbul: 14-15 October, 2019, -p.87-89.
- 96. Yasinova, S.N. Properties of X-ray diffraction and Raman scattering in PbSe, PbS and PbS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> thin films / S.N.Yasinova, S.I.Mehdiyeva, R.İ.Alekberov, et al. / / Ruminia, Chalcogenide letters, Vol.21, No.5, –2024. –p.377-383.
- 97. Yasinova, S.N., Mehdiyeva, S.I., Alekberov, R.İ. et. al. X-ray diffraction and Raman scattering of PbSe(S) thin films // Vladivostok, Russia, International Conference Advanced Laser Technologies, ALT24, -23-27 September, -2024. – p.180.
- 98. Mehdiyeva, S.I., Huseynaliyev, M.H., Yasinova, S.N. Dielectric function and critical points of nanostructured PbSe thin films // "Technical and Physical Problems of Electrical Engineering", ICTPE,12 - 13 October, 2020, -p.61-65.
- 99. Myronchuk, G.L. Електричні і оптичні властивості монокристалів AgGaGe2S2Se4 / G.L.Myronchuk, G.E.Davyduk, O.V.Parasiuk et al. // Ukrainian Journal of Physics, -2012. -T. 57, №10, -p 1050-1050.
- 100. Oluyamo, S.S. Characterization of nanostructured lead selenide (PbSe) thin films for solar device application / S.S.Oluyamo, A.S.Ojo, M.S.Nyayba // Journal of Applied Physics, -2015. -p.10-15.
- 101. Pauling, L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry / L.Pauling. Cornell University press, -1960. -620 p.
- 102. Paulraj, K. Praseodymium doped PbS thin films for optoelectronic applications prepared by nebulizer spray pyrolysis / K. Paulraj, S.Ramaswamy, I.Yahia et al. // Applied Physics A., -2020. -T.126, -p.1-10.
- 103. Pankove, J.I. Neutralization of acceptors in silicon by atomic hydrogen / J.I. Pankove, R.O.Wance, J.E.Berkeyheiser // Applied Physics Letters, -1984. -T. 45, №10, -p.1100-1102.

- 104. Peter, Y.U. Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties / Y.U.Peter, M.Cardona // Springer, Fourth Edition, Heidelberg Dordrecht London New York, -2010. 775, -p.261-263.
- 105. Pushpalatha, H.L. Growth and characterization of CdS thin films by photochemical and chemical bath deposition / H.L.Pushpalatha, R.Ganesha // International Journal of ChemTech Research, -2015. -T.7, № 1, -p.185-189.
- 106. Ramsdell, L.S. The crystal structure of some metallic sulfides / L.S.Ramsdell // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, -1925, -T.10, № 9, -p.281-304.
- 107. Ravi, K. Characteristics of lead selenide (PbSe) thin films deposited by CBD / K.Ravi, V.Chitra // AIP Conference Proceedings, AIP Publishing, -2020. -T. 2224, № 1, -p.1-7.
- 108. Ren, Y.X. Evidences of sensitization mechanism for PbSe thin films photoconductor / Y.X.Ren, T.J.Dai, W.B.Luo et al. // Vacuum, -2018. -T.149, -p.190-194.
- 109. Ribeiro, I.R.B. Low temperature growth of high quality CdTe polycrystalline layers / I.R.B.Ribeiro, J.Suela, Oliveira et. al. // Journal of Physics D: Applied Physics, -2007. -T.40, № 15, -p.4610-4614.
- 110. Rumianowski, R.T. Growth of PbSe thin films on Si substrates by pulsed laser deposition method / R.T.Rumianowski, R.S.Dygdala, W.Jung et al. // Journal of crystal growth, -2003. -T.252, №1-3, -p.230-235.
- 111. Rusu, G.I. On the electronic transport properties of polycrystalline ZnSe films / G.I.Rusu, M.E.Popa, G.G.Rusu et al. // Applied Surface Science, -2003. -T. 218, №1-4, -p.223-231.
- 112. Sankapal, B.R. Chemical synthesis of Cd-free wide band gap materials for solar cells / B.R.Sankapal, S.D.Sartale, C.D.Lokhande et al. // Solar energy materials and solar cells., -2004. T. 83, №4, -p.447-458.
- 113. Sosnowski, L. Lead sulphide photocon-ductive cells / L.Sosnowski,
   J.Starkiewicz, O.Simpson // Nature, -1947. -T.159, №4050, -p.818-819.
- 114. Tang, J. Schottky quantum dot solar cells stable in air under solar illumination /

J.Tang, X.Wang, L.Brzozowski et al. // Advanced materials, -2010. -T.22, №12, -p.1398-1402.

- 115. Tauc, J. Amorphous and liquid semiconductors / J.Tauc. Springer Science & Business Media, -2012. -378 p.
- 116. Tsai, W.T. Environmental risk assessment of hydrofluoroethers (HFEs) /
   W.T.Tsai // Journal of hazardous materials, -2005. -T.119, №1-3, -p.69-78.
- 117. Vaidyanathan, R. Quantum confinement in PbSe thin films electrodeposited by electrochemical atomic layer epitaxy (EC-ALE) / R.Vaidyanathan, J. L.Stickney, U.Happek // Electrochimica acta., -2004. -T.49, №8, -p.1321-1326.
- 118. Valenzuela-Jauregui, J.J. Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures / J.J.Valenzuela-Jauregui, R.Ramırez-Bon, A. Mendoza-Galvan et al. // Thin Solid Films, -2003. -T.441, № 1-2, - p. 104-110.
- 119. Wang, C. Influence of Mn doping on the microstructure and optical properties of CdS / C.Wang, H.M.Wang, Z.Y.Fang // Journal of alloys and compounds, -2009.
  -T.486., №1-2, -p.702-705.
- 120. Wawrzynczyk, D. Third-order nonlinear optical properties of infrared emitting PbS and PbSe quantum dots / D.Wawrzynczyk, J.Szeremeta, M.Samoc et al. // The Journal of Physical Chemistry C., -2016. -T.120, № 38, -p.21939-21945.
- Westbrook, R.J.E. Functional Characterisation of Perovskite Films for Solar Cell Applications / University College London (UCL), -2020. -p.82-83.
- 122. Wise, F.W. Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement / F.W.Wise // Accounts of Chemical Research, -2000. -T. 33, №11, p.-773-780.
- 123. Yan, Q. Solar fuels photoanode materials discovery by integrating highthroughput theory and experiment / Q.Yan, J.Yu, S.K.Suram et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences, -2017. -T.114, №12, -p. 3040-3043.
- 124. Zhu, J. Photochemical synthesis and characterization of PbSe nanoparticles / J. Zhu, X.Liao, J.Wang et al. // Materials research bulletin, -2001. -T.36, №7-8, -p.1169-1176.