

KİMYƏVİ ÇÖKDÜRMƏ YOLU İLƏ ALINAN CdSe NAZİK TƏBƏQƏSİNDƏ FAZA KEÇİDLƏRİ

LEYLA İBRAHİMOVA¹, MƏFTUN ƏLİYEV²

Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Təbii Ehtiyatlar İnstitutu, Naxçıvan,¹AZ-7000

Naxçıvan Dövlət Universiteti, Naxçıvan,²AZ-7012

e-mail: leyla.ibrahimova.1992@bk.ru¹

Bu işdə kimyəvi çökmə yolu ilə müxtəlif qalınlıqda nazik kadmium selenid plyonkaları alınmış və onlarda faza əmələ gəlmə prosesləri tədqiq edilmişdir. Alınan nazik təbəqələrin qalınlığı $d=150 - 500$ nm-dir. Struktur tədqiqatları rentgen şüalarının difraksiyasından istifadə etməklə aparılmışdır. Otaq temperaturunda alınan spektrlər təhlil edilmişdir. CdSe birləşməsinin struktur xüsusiyyətlərinin nazik təbəqələrdə mövcud olduğu müəyyən edilmişdir. Faza formalaşması prosesi $D = 400$ nm qalınlığından sonra başlayır. Faza əmələ gəlməsi prosesində müşahidə olunan atom müstəviləri və Miller indeksləri müəyyən edilir.

Açar sözlər: Kimyəvi çökmə; CdSe nazik film; Kristal quruluş; X-şüalarının difraksiyası

GİRİŞ

Yarımqeçirici kristallar geniş şəkildə öyrənilən materiallardır. Onların strukturları və fiziki xassələri müasir tədqiqat metodlarından istifadə etməklə öyrənilir [1-5]. Bu materiallara marağın əsas səbəbi onların müxtəlif cihazlarda istifadəsidir. Müəyyən edilmişdir ki, cihazlarda materialların nazik təbəqələr halında formalaşdırılaraq istifadə edilməsi ölçülərin kiçilməsinə səbəb olur. Hal-hazırda daha kiçik çeviricilər mövcuddur. Bu səbəbdən, son vaxtlar nazik təbəqələrin alınması və onların daxilində faza əmələ gəlməsi proseslərinin tədqiqi istiqamətində geniş tədqiqatlar aparılmışdır [6-10].

Almazabənzər yarımqeçiricilər qrupuna aid olan kadmium selenid CdSe iki polimorfik modifikasiya şəklində kristallaşır: kub kristal quruluşda sfalerit tipli qəfəslə (F43m fəza qrupu) B3 [11] və termodinamik cəhətdən daha sabit olan B4 tip Vürşit altıbucaqlı quruluşunda (kosmik qrup P63mc) [12]. CdSe kiçik zolaq boşluğuna malik n tipli yarımqeçiricidir (məsələn, sfalerit üçün $E_g = 1,74$ eV və Vürşit üçün məsələn $E_g = 1,80$ eV). Bu göstəricilər günəş işığının udulması və onun elektrik enerjisinə çevrilməsinin optimal diapazonundadır və yüksək udma əmsalı ilə birlikdə CdSe günəş elementlərinin istehsalı üçün perspektivli material hesab olunur [13,14]. CdSe birləşməsindən yarımqeçirici lazerlərdə [15], maye kristal displeylərdə, qamma şüalanma detektorlarında və qaz analizatorlarında [16] aktiv mühit kimi istifadə olunur. Bundan əlavə, CdSe fotorezistorlar və LED-lər [17,18], yüksək performanslı nazik təbəqəli tranzistorlar [19], optik gücləndiricilər, fotokatalizatorlar və fotokatalitik sistemlər üçün materiallarda [20] istifadə olunan perspektivli birləşmədir. Materialın nazik təbəqələrinin istehsalı onların daha kiçik ölçülərdə istifadə imkanını müəyyən edir. Buna görə də, tətbiq imkanlarını müəyyən etmək üçün hər bir materialın nazik təbəqələrini araşdırmaq vacibdir. Bu səbəbdən CdSe birləşməsi də kiçik ölçülərdə öyrənilir.

CdSe birləşməsinin nazik təbəqələrinin optik və elektrik xassələri tədqiq edilsə də, bu təbəqələrdə faza əmələ gəlmə prosesləri lazımı səviyyədə tədqiq edilməmişdir. Məlumdur ki, bu birləşmənin kristal quruluşu yüksək simmetriyaya malikdir. Buna görə də yüksək

simmetriyaya malik, müxtəlif qalınlıqlarda nazik təbəqələrin alınması və onların kristal strukturlarının tədqiqi vacibdir. Bu işdə kimyəvi çökmə üsulu ilə müxtəlif qalınlıqda nazik CdSe plyonkaları alınmış və onların kristal strukturları rentgen şüalarının difraksiyası ilə tədqiq edilmişdir.

X-şüalarının difraksiyası kristalların quruluşunu, faza keçidlərini və faza əmələ gəlmə proseslərini öyrənmək üçün unikal üsul hesab olunur. $d=150-500$ nm qalınlığında olan nanolayların strukturu təhlil edilərək, CdSe nazik təbəqələrində faza əmələ gəlmə prosesləri tədqiq edilmişdir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Kimyəvi çökmə üsulu ilə aparılan tədqiqatlar zamanı müxtəlif qalınlıqda nazik CdSe plyonkaları əldə edilmişdir. CdSe nazik təbəqəsinin kimyəvi çökdürülməsi üçün istifadə olunan məhlul aşağıdakı tərkibə malik hazırlanmış məhlulların hər birindən bərabər miqdarda (13 ml) götürülərək əldə edilmişdir: 0,5 M kadmium xlorid ($CdCl_2 \times 2,5H_2O$), 13,4 M (10%) ammonium hidroksid (NH_4OH), 7,4 M trietanolamin ($C_6H_{15}NO_3$) və 0,2 M natrium selenosulfat (Na_2SSeO_3). Kimyəvi çökdürmə otaq temperaturunda 60 ml stəkanda aparılmışdır.

Natrium selenosulfat (Na_2SeSO_3) 6qr selenium tozu 10 qram natrium sulfid (Na_2SO_3) 100 ml distillə edilmiş su məhlulu əlavə edilmiş kolbaya Graham kondensatoru birləşdirilərək 90°C-də 7 saat ərzində hazırlanır. Reaksiyadan sonra, məhlul otaq temperaturuna qədər soyudulur və həll olunmayan selen hissəcikləri filtrdən keçərək məhluldan çıxarılır. Nəticədə natrium selenosulfatın şəffaf məhlulu alınır.

Natrium selenosulfat CdSe istehsalında selenium komponenti kimi istifadə edildikdə, ən yaxşı nəticələr pH 9 məhlulunda əldə edilə bilər. Kristal quruluşlu nazik CdSe təbəqəsi yalnız pH 9-da əldə edilə bilər ki, yuxarıdakı qarışıqdakı məhlulun pH-ı 9-a bərabər olsun. Məhlulun pH-nı ölçmək üçün Aquilon pH-410 pH metrindən istifadə edilmişdir.

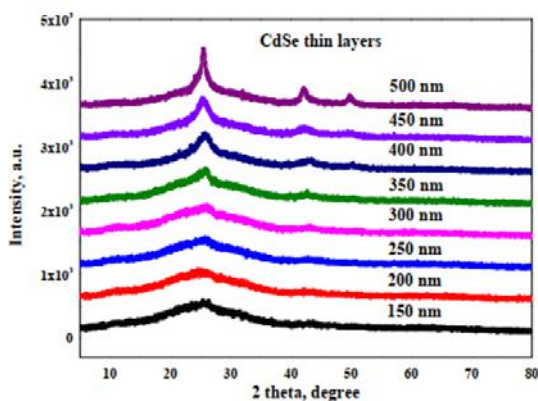
Amorf şüşə substratlar ($38 \times 26 \times 1$ mm) bir neçə saat ərzində xrom məhlulunda isladılmış, distillə edilmiş su ilə yuyulmuş və məhlula əlavə edilməzdən əvvəl havada qurudulmuşdur. Şüşə altlıqlar məhlul olan

stəkanda şaquli şəkildə yerləşdirilmişdir. Kimyəvi çökdürmə otaq temperaturunda (27°C) 48 saat ərzində aparılmışdır. Proses zamanı şüşənin dibində ağ pambıqvari çöküntü əmələ gəlmişdir. Üç-dörd saatdan sonra bu çöküntü və şüşədəki şəffaf məhlul CdSe ilə uyğun olaraq tünd sarıya, sonra narıncıya, daha sonra qırmızıya çevrildi. Bu prosedurdan sonra şüşə altlıq təcrübə stəkanından çıxarıldı, distillə edilmiş su ilə yuyuldu və quruduldu. Nəticədə substrata yaxşı yapışan homojen nazik qırmızı CdSe təbəqələri əldə edilmişdir. Yaranan layların qalınlığı qravimetrik üsulla təyin edilmiş və onların qalınlığının $d=150-500$ nm olduğu müəyyən edilmişdir.

CdSe nazik təbəqələrinin struktur tədqiqatları rentgen şüalarının difraksiyasından istifadə etməklə aparılmışdır. Təcrübələr otaq temperaturunda və normal şəraitdə aparılmışdır. Nümunələrin rentgen şüalarının difraksiyası aşağıdakı parametrlərə malik D8 Advance difraktometrində (Bruker) aparılmışdır: 40 kV, 40 mA, $\text{CuK}\alpha$ şüalanması ($\lambda=1,5406$ Å). Alınan spektrlər Origin proqramında təhlil edilmiş və nazik CdSe plyonkalarının kristalloqrafik parametrləri, difraksiya pikləri, Miller indeksləri müəyyən edilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏLƏR

Kimyəvi çökmə yolu ilə əldə edilən nazik kadmiyum selenid plyonkalarında faza əmələ gəlmə proseslərini araşdırmaq üçün struktur tədqiqatlar aparılmışdır. CdSe nazik təbəqələrinin kristal quruluşu otaq temperaturunda rentgen şüalarının difraksiyası ilə tədqiq edilmişdir. $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ difraksiya bucağı diapazonunda alınan rentgen şüalarının difraksiya spektrləri şəkil 1-də təqdim olunur.



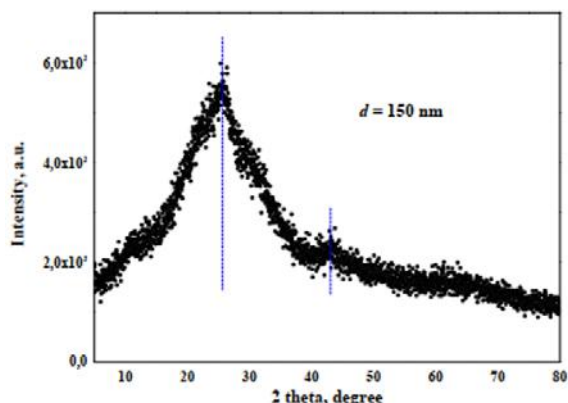
Şəkil 1. Müxtəlif qalınlıqlarda alınan nazik CdSe plyonkalarının rentgen şüalarının difraksiya spektrləri.

Şəkil 1-də göstərilən spektrlərdən aydın olur ki, yaranan nazik təbəqələrdə qalınlığı $d=150-500$ nm olan CdSe kristallarına uyğun bir faza əmələ gəlir. $2\theta=25^\circ$ difraksiya bucağında mərkəzi zirvə altıbucaqlı simmetriyanın kristal strukturunda Miller indekslərinin atom müstəvilərinə uyğun gəlir.

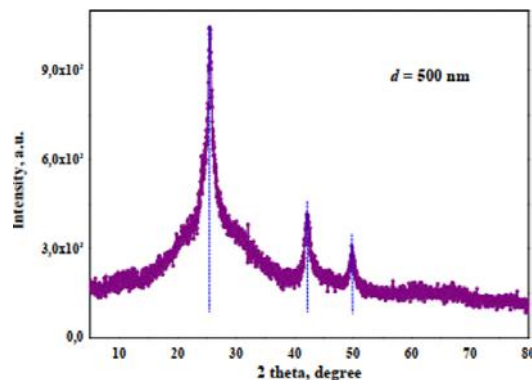
(111) CdSe birləşməsi Spektrlərdən aydın görünür ki, nazik təbəqələrin qalınlığı artdıqca zirvələrin intensivliyi artır. Lakin bu faza ən kiçik qalınlığı $d=150$ nm olan nazik təbəqədə də müşahidə edilmişdir.

Spektrlərdə zirvələri daha dəqiq müşahidə etmək üçün ən nazik və ən qalın nazik təbəqələrin rentgen şüalarının difraksiya spektrləri ayrı-ayrılıqda təhlil edilmişdir. Şəkil 2 qalınlığı $d=150$ nm olan nazik CdSe plyonkasının spektrini göstərir. Şəkildən görünür ki, zirvə $2\theta=25^\circ$ difraksiya bucağında aydın görünür. $2\theta=43^\circ$ difraksiya bucağında da yeni pik müşahidə edildi. CdSe birləşməsinin kristal quruluşu tədqiq edildikdə, əldə edilən nəticələrdən məlum olur ki, bu pik (220) Miller indekslərinin atom müstəvilərinə uyğun gəlir [21].

İncə CdSe filmlərində faza əmələ gəlmə proseslərini öyrənmək üçün qalın nazik təbəqələrin rentgen spektrləri də təhlil edilmişdir. Şəkil 1 yeni zirvələrin $d=400$ nm qalınlığından sonra görünməyə başladığını göstərir. Bu, daha mükəmməl bir mərhələnin baş verdiyinə işarədir. Spektrlərdən aydın görünür ki, nazik təbəqələrin qalınlığı artdıqca bu zirvələrin intensivliyi artmağa başlayır. Buna görə də, ən böyük qalınlığa malik spektr ayrıca təhlil edilmişdir. Qalınlığı $d = 500$ nm olan nazik CdSe plyonkasının rentgen şüalarının difraksiya spektri şəkil 3-də göstərilmişdir. Şəkil 3-dən görünür ki, spektrdə 3 zirvə müşahidə olunur. Bu zirvələrdən ikisi əvvəlki spektrlərdə $2\theta=25^\circ$ və 43° difraksiya bucaqlarında müşahidə edilmiş Miller indekslərinin (111) və (220) atom müstəvilərinə uyğundur. Müəyyən edilmişdir ki, $2\theta=50^\circ$ difraksiya bucaqlarında müşahidə olunan pik Miller indekslərinin atom müstəvisinə uyğundur (311)



Şəkil 2. Qalınlığı $d=150$ nm olan nazik CdSe plyonkasının rentgen şüalarının difraksiya spektri.



Şəkil 3. Qalınlığı $d=500$ nm olan nazik CdSe plyonkasının rentgen şüalarının difraksiya spektri.

CdSe birləşməsinin qəfəs parametrləri $a=b \approx 4$ Å (0,4 nm), $c \approx 7$ Å (0,7 nm) [12]. Ölçüləri $d \sim 100$ nm olan

CdSe nazik təbəqələri birdən çox təbəqədən ibarət olduğundan onların struktur xüsusiyyətləri tam formalaşma bilmir. Lakin təbəqənin qalınlığı artdıqca, faza formalaşması prosesi başlayır. İlk növbədə (111) müstəvisi ilə birlikdə (220) müstəvisinə uyğun gələn zirvə tamamilə formalaşmışdır. $d > 400$ nm qalınlığında faza əmələ gəlməsi prosesi başlayır və (311) müstəvisinə uyğun pik də əmələ gəlir. Göründüyü kimi, $d \sim 100$ nm ölçüsündən başlayan nazik CdSe filmləri öz xassələrini saxlaya bilir. Məlumdur ki, CdSe yarımkeçirici müasir elektronika geniş istifadə olunan materialdır. Kimyəvi çökmə yolu ilə əldə edilən nazik təbəqələrin strukturunun tədqiqi göstərir ki, onlardan istifadə etməklə daha kiçik ölçülü konvertorlar əldə etmək mümkündür.

NƏTİCƏLƏR

Bu işdə nazik CdSe filmləri alınmış və onların strukturları tədqiq edilmişdir. Yarımkeçirici CdSe-nin

nazik təbəqələrinin istehsalı texnologiyası haqqında geniş məlumat mövcuddur. Kimyəvi çökmə üsulu ilə bu materialın şüşəsi üzərində nazik təbəqələr əmələ gətirə biləcəyi müəyyən edilmişdir. Kimyəvi elementlərin sintez şəraitindən və stoxiometrik miqdarından asılı olaraq müxtəlif qalınlıqdakı təbəqələr alınmışdır. Qalınlığı $d = 150-500$ nm olan nazik təbəqələrdə faza əmələ gəlməsi prosesi tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar rentgen şüalarının difraksiya üsulu ilə aparılıb. Otaq temperaturunda alınan spektrlərin hər biri ayrıca təhlil edilmişdir. Müxtəlif qalınlıqdakı təbəqələrdə 3 müxtəlif difraksiya pikinin alındığı müəyyən edilmişdir. Təhlil zamanı məlum oldu ki, bu zirvələr (111), (220) və (311) atom müstəvilərinə uyğundur. İncə təbəqələrin hər birində CdSe birləşməsinin struktur xüsusiyyətləri müşahidə edilsə də, 400 nm ölçüsündə faza əmələgəlmə prosesi başlamışdır.

- [1] B.G. Tağıyev, O.B. Tağıyev, A.İ. Məmmədov, V.X. Quang, T.G. Nağıyev, S.H. Cabarov, M.S. Leonenya, et al.. "СaxBa $1-x$ Ga 2 S 4 : Eu $2+$ xalkogenid yarımkeçirici bərk məhlulların struktur və lüminesans xüsusiyyətləri," Physica B: Kondensasiya olunmuş maddə, 478, 58-62 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.08.061>
- [2] G.M. Ağamirzəyeva, G.G. Hüseyinov, Y.İ. Əliyev, T.T. Abdullayeva və R.F. Novruzov. "Cu 3 Fe 0.5 Se 2 birləşməsinin kristal quruluşu və maqnit xassələri", Qabaqcıl Fiziki Tədqiqatlar, 5(1), 19-25 (2023).
http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/APR/V5N1/Agamirzayeva_et_al.pdf
- [3] S.H. Cabarov. "Yüksək təzyiqlik altında Ag 2 S-də struktur faza keçidinin ilkin tədqiqi prinsipləri", İntegrasiya edilmiş ferroelektriklər, 230(1), 23-28 (2022).
<https://doi.org/10.1080/10584587.2022.2102794>
- [4] A.S. Ələkbərov, A.O. Daşdəmirov, A.E. Şumskaya və S.H. Cabarov. "High Temperature Exciton Photoconductivity of Ge $_{1-x}$ NdxS Crystals", Crystallography Reports, 66, 1322-1327 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1063774521070026>
- [5] N.A. Aliyeva, Y.I. Aliyev, and A.S. Abiyev. "Study of thermal properties of Cu 4 Se 1.5 Te 0.5 and Cu 4 Te 1.5 Se 0.5 compounds by differential thermal analysis," Advanced Physical Research, 4(2), 94-99, (2022).
http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/APR/V4N2/Aliyeva_et_al.pdf
- [6] Kh.N. Ahmadova, and S.H. Jabarov. "Obtaining of Al nanosized thin layers and their structural properties," Arabian Journal for Science and Engineering, 48, 8083-8088 (2023).
<https://doi.org/10.1007/s13369-022-07449-2>
- [7] E.Sh. Alekperov, S.G. Jabarov, T.A. Darziyeva, G.B. İbragimov, A.M. Nazarov and S.S. Farzaliyev. "Effect of an electric field on the crystallization behavior of amorphous TlIn $_{1-x}$ Sn x Se 2 films," Inorganic Materials, 59(1), 8-11 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S0020168523010028>
- [8] N.N. Mursakulov, N.N. Abdulzade, S.H. Jabarov, and Ch.E. Sabzalieva. "Investigation of CuIn $_{1-x}$ Ga x Se 2 thin films for solar cells obtained by the magnetron sputtering method from two magnetrons shifted to each other," New Materials, Compounds and Applications, 6(2), 140-147 (2022).
http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/v6n2/Mursakulov_et_al.pdf
- [9] R.S. Madatov, A.S. Alekperov and A.E. Nabiliev. "Influence of Sm impurity atoms on the switching effect in thin films of GeS," Izvestiya of Saratov University. Physics, 16(4), 212-217 (2016).
- [10] A.O. Dashdemirov. "Thermal emission properties of Re-C thin film systems," Advanced Physical Research, 2(2), 102-107 (2020).
<http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/APR/V2N2/Dashdemirov.pdf>
- [11] D.M. Freik, L.I. Nykyruy, T.O. Parashchuk and B.P. Volochanska. "Thermodynamic properties of CDSE crystals using first principles calculations and experiment," International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT), 4(2), 99-104 (2014).
https://www.ijeit.com/Vol%204/Issue%202/IJEIT1412201408_19.pdf
- [12] Y.N. Xu and W.Y. Ching. "Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals," Physical Review B, 48, 4335-4351 (1993).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4335>
- [13] C. Li, F. Wang and Y. Chen. "Characterization of sputtered CdSe thin films as the window layer for CdTe solar cells," Materials Science in Semiconductor Processing, 83, 89-95 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.04.022>
- [14] C.D. Lokhande, E.-H. Lee, K.-D. Jung and O.S. Joo. "Materials Chemistry and Physics, 91, 200-

- 204, 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.11.014>
- [15] S. Wageh. "Raman and photoluminescence study of CdSe nanoparticles capped with a bifunctional molecule," *Physica E: Low Dimensional Systems and Nanostructures*, 39, 8-14 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.12.003>
- [16] R.A. Potyrailo and A.M. Leach. "Selective gas nanosensors with multisize CdSe nanocrystal/polymer composite films and dynamic pattern recognition," *Applied Physics Letters*, 88, 134110 (2006).
<https://doi.org/10.1063/1.2190272>
- [17] F. Li, W-N. Li, S-Y. Fu and H-M. Xiao. "Formulating CdSe quantum dots for white light-emitting diodes with high color rendering index," *Journal of Alloys and Compounds*, 647, 837-843 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.232>
- [18] X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, et al. "Solution-processed, highperformance light-emitting diodes based on quantum dots," *Nature*, 515, 96-99 (2014).
<https://doi.org/10.1038/nature13829>
- [19] F.Y. Gan and I. Shih. "Preparation of thin-film transistors with chemical bath deposited CdSe and CdS thin films," *IEEE Transactions on Electron Devices*, 49(1), 15-18 (2002).
<https://doi.org/10.1109/16.974742>
- [20] A. Kubacka, M.Fernández-García and G.Colón. "Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications," *Chemical Reviews*, 112, 1555-1614 (2012).
<https://doi.org/10.1021/cr100454n>
- [21] A. Singh, A. Kunwar and M.C. Rath. "L-cysteine capped CdSe quantum dots synthesized by photochemical route," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18, 3419-3426 (2017).
<https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14687>

L.N. Ibrahimova, M.E. Aliyev

PHASE FORMATION PROCESSES IN CdSe THIN FILM OBTAINED BY CHEMICAL DEPOSITION

In this work, thin films of cadmium selenide of different thicknesses were obtained by chemical deposition and the processes of phase formation in them were studied. Thin layers with a thickness of $d = 150 - 500$ nm were obtained. Structural studies were carried out using X-ray diffraction. The spectra obtained at room temperature were analyzed. The presence of structural features of the CdSe compound in thin layers has been established. After a thickness $d = 400$ nm, the process of phase formation begins. The observed atomic planes and Miller indices during the phase formation process are determined