

KİMYƏVİ ÇÖKDÜRMƏ ÜSULU İLƏ ALINAN PbS, PbSe VƏ PbS_{0,5}Se_{0,5} NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN ELEKTRİK XASSƏLƏRİ

¹S.İ. MEHDİYEVA, ¹R.İ. ƏLƏKBƏROV, ²M.H. HÜSEYNƏLİYEV, ²S.N. YASİNOVA

¹Azərbaycan Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutu,

Az – 1143, Bakı, H. Cavid pr., 131.

²Azərbaycan Elm və Təhsil Nazirliyi Təbii Ehtiyatlar İnstitutu,

Az-7000, Naxçıvan şəhəri, H.Əliyev pr., 76.

m.salima@physics.science.az, mamedhuss@mail.ru; sara.novruzova@yahoo.com

İşdə qurğuşun xalkogenidlərinin nazik təbəqələri (PbS, PbSe, PbSSe) kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınmış və onların xüsusi elektrik keçiriciliyinin ($\sigma(T)$) temperatur asılılığı $T=177\div 311$ K temperatur intervalında tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, qurğuşun xalkogenidlərinin tərkibində küükürlə əlaqəli olan homo (S-S) və heteropolyar rabitələrin (Se-S) konsentrasiyasının artması nanoölçülü kristallitlər daxilində rabitələrin kovalentlik dərəcəsinin və nəticədə maddələrin qadağan zonasının eninin (E_g) qismən artmasına gətirir.

1. GİRİŞ

Son illər elmi ədəbiyyatda müxtəlif texnoloji üsullarla alınan qurğuşun xalkogenidlərində yükdaşınma hadisələrinin aşkar olunan yeni mexanizmləri və məqsədyönlü idarə olunmasının mümkünlüyü onların kompleks şəkildə araşdırılmasının zəruriliyini birmənalı şəkildə sübut edir [1, 2, 3, 4]. Tədqiqatlar göstərir ki, qurğuşun xalkogenidlərində orta və aşağı yüksəliqlik halların iştirakı olduğu halda yükdaşınma hadisələrinin mexanizmlərinin araşdırılması elmi-nəzəri və praktiki baxımdan xüsusi əhəmiyyət daşıyır. Müəyyən olunmuşdur ki, qurğuşun 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 mexanizmlərindən, 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.

Təqdim olunan məqalənin əsas məqsədi kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərinin nazik təbəqələrinin nanoölçülü kristallitlərin ölçülərindən və, o cümlədən, tərkibə daxil olan xalkogenlərin miqdarından asılı olaraq keçiricilik xüsusiyyətlərinin dəyişmə mexanizmlərinin araşdırılmasıdır.

2. TƏCRÜBƏNİN METODİKASI VƏ NÜMUNƏLƏRİN ALINMASI

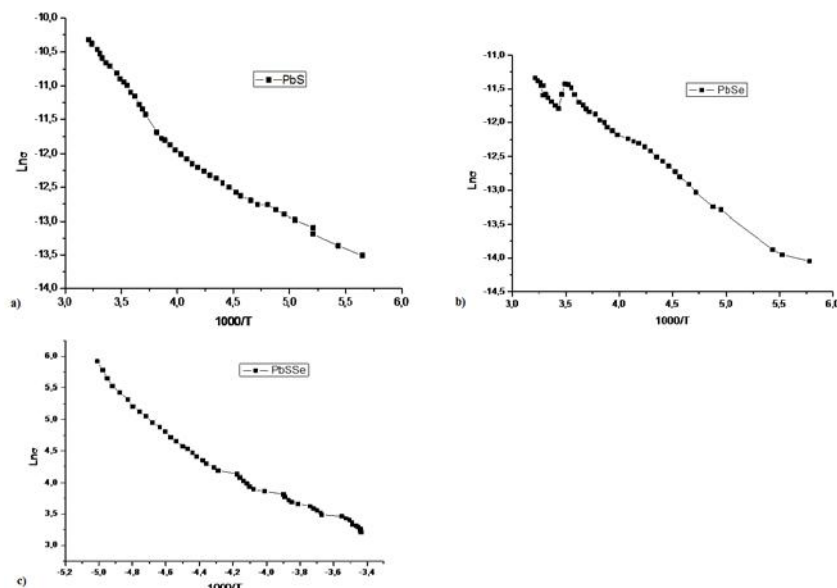
Kimyəvi çökdürmə üsulu ilə PbS nazik təbəqəsi qurğuşun asetat $Pb(CH_3COO)_2$ - 0,07 M, natrium hidröksid (NaOH)-0,3 M, trietanolamin $N(CH_2CH_2OH)_3$ -0,06 M, tiokarbamid $(NH_2)_2CS$ -0,17 M məhlulları, PbSe nazik təbəqəsi isə qurğuşun asetat $Pb(CH_3COO)_2$ - 0,07 M, natrium hidröksid (NaOH) -0,3 M, trietanolamin $N(CH_2CH_2OH)_3$ -0,06 M, natrium selensulfat Na_2SSeO_3 - 0,17 M məhlullarından bərabər miqdarda

(həcm üzrə) götürülməklə hazırlanmışdır. PbS nazik təbəqəsi üçün kimyəvi çökdürmə prosesi 40°C temperaturda və 20 dəqiqə müddətində aparılmışdır. Çökdürmə prosesinin yerinə yetirilməsi məqsədilə məhlulun içərisinə şaquli vəziyyətdə şüşə altlıq qoyulmuş və məhlul bütün proses boyu maqnit qarışdırıcı ilə qarışdırılmışdır. Nəticədə şüşə altlıq üzərində bircins və təkmil adgeziyaya malik PbS nazik təbəqəsi alınmışdır. PbSe nazik təbəqəsini alarkən selen komponentini məhlula daxil etmək üçün istifadə edilən natrium selensulfat məhlulunu almaq üçün 0,425 q metal selen tozu 100 ml distillə edilmiş suda həll olunaraq 1,245 q natrium sulfat məhlulunda 90°C temperaturda 7 saat müddətində saxlanaraq əldə olunmuşdur [5]. PbSe nazik təbəqəsi üçün kimyəvi çökdürmə prosesi 60°C temperaturda və 20 dəqiqə müddətində aparılmışdır. Məhlul proses zamanı maqnit qarışdırıcı ilə 40 dəqiqə müddətində qarışdırılmışdır. PbS_{0,5}Se_{0,5} nazik təbəqəsi alarkən isə istifadə olunan məhlulların nisbətləri nisbətən dəyişdirilərək otaq temperaturunda və 40 dəqiqə ərzində maqnit qarışdırıcı ilə qarışdırılaraq 24 saat məhlulda saxlanaraq şüşə altlıq məhluldan çıxarılmış və distillə suyu ilə yuyulmuşdur. Qeyd olunan prosesin sonunda analoji olaraq şüşə altlıqlar üzərində bircins və təkmil adgeziyalı nazik təbəqələr almaq mümkün olmuşdur.

Kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərinin (PbS, PbSe, PbSSe) nazik təbəqələrinin xüsusi elektrik keçiriciliyinin ($\sigma(T)$) temperaturdan asılılığı $T=177\div 311$ K temperatur intervalında ölçülmüşdür. Xüsusi elektrik keçiriciliyinin qiymətinin hesablanması sabit gərginlik ($U=10$ V) tətbiq olunduğu halda nümunədən keçən cərəyanın qiymətinin temperaturdan asılı olaraq ölçülməsi ilə yerinə yetirilmişdir.

3. NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-də kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərinin (PbS, PbSe, PbSSe) nazik təbəqələrinin elektrik keçiriciliyinin ($\sigma(T)$) temperaturdan asılılığı təsvir olunmuşdur.



Şəkil 1. Kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərinin (PbS, PbSe, PbS_{0,5}Se_{0,5}) nazik təbəqələrinin elektrik keçiriciliyinin ($\sigma(T)$) temperaturdan asılılığı.

Elektrik keçiriciliyinin loqarifmik qiymətinin temperaturdan asılılığının ($\text{Ln}\sigma$ -nın $1000/T$ -dən asılılığı) xətti qanuna tabe olması göstərir ki, elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı yarımkeçirici maddələrə məxsus eksponensial qanunla ifadə oluna bilər [6,7].

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/kT) \quad (1)$$

burada, E_g -qadağan zonanın eni, σ_0 -nümunənin xüsusiyyətlərindən (qalınlıq, struktur və s.) asılı olan parametr, k -isə Bolsman sabitidir. (1)-düsturunun loqarifmlənməsi nəticəsində alınan $\text{Ln}\sigma$ -nın $1000/T$ -dən asılılığının meyli bucağının $\text{tg}\alpha$ -ni bilərək tədqiq olunan maddələrin qadağan zonalarının eni (E_g) təcrübi olaraq təyin edilmiş və alınan nəticələr cədvəl 1-də təsvir edilmişdir. Kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınan qurğuşun xalkogenidlərinin nazik təbəqələrinə məxsus nanoölçülü kristallitlərin ölçülərindən asılı olaraq qadağan zonalarının eninin (E_g) təcrübi olaraq təyin edilmiş qiymətlərinin dəyişmə mexanizmlərini müqayisəli təhlil etmək üçün [8]-işində uyğun tərkiblərin Rentgen difraksiya səpilmə əyrilərindən hesablanan nanoölçülü kristallitlərin ölçülərinə dair nəticələr də cədvəl 1-ə daxil edilmişdir. Cədvəl 1-də β - nümunələrin Rentgen difraksiya səpilmə əyrilərində təsvir olunan kəskin maksimumların yarım enini, θ -isə Breqq əksolma bucağıdır. Aşağıda təsvir olunan nəticələrdən birmənalı olaraq belə nəticəyə gəlmək olur ki, maddələrin tərkib modifikasiyasına məruz etdirilməsi, yəni kükürdün (S) se-

lenlə (Se) əvəz olunması $\text{Ln}\sigma$ -nın $1000/T$ -dən asılılığından təyin olunan qadağan zonanın eni və nanohissəciklərin kristallit ölçülərini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. 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 (β) azalmasına, nanoölçülü kristallitlərin ölçülərinin və qadağan zonanın eninin (E_g) isə artmasına səbəb olur.

Cədvəl 1

Parametrlər	PbS	PbSe	PbSe _{0,5} S _{0,5}
E_g	0,366 eV	0,292 eV	0,39 eV
β_1	0,67	0,55	0,44
d_1	12,1 nm	14,8 nm	18 nm
β_2	0,7	0,77	0,46
d_2	11,7 nm	10,7 nm	17,9 nm
β_3	0,61	0,72	0,45
d_3	14,1 nm	11,6 nm	30,8 nm

Kükürdün (S) selenlə (Se) yarı nisbətdə əvəz olunması nəticəsində nanoölçülü kristallitlərin ölçülərinin və qadağan zonanın eninin (E_g) artmasının səbəbini izah etmək üçün aşağıdakı düsturlardan [9] istifadə edərək tərkibə daxil olan Se-Se, Se-S və S-S rabitələrinin enerjisi və onların kovalentlik dərəcəsi hesablanmış və alınan nəticələr [10] yuxarıda təsvir olunan cədvəldəki nəticələrlə müqayisəli analiz olunmuşdur.

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

$$KD = 100 \exp \left[- \frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4} \right] \quad (3)$$

Yuxarıda qeyd olunan düsturlarda E_{A-A} və E_{B-B} tərkibə daxil olan atomların (A və B) homopolyar

rabitələrinin enerjisi, χ_A və χ_B isə onların elektromənilikləridir. 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 [10]. 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.1 –dəki $\ln\sigma$ -nın $1000/T$ -dən asılılığından təyin olunan qadağan zonaların eninin artmasına gətirir.

4. NƏTİCƏ

Məqalədə qurğuşun xalkogenidlərinin nazik təbəqələri (PbS, PbSe, PbSSe) kimyəvi çökdürmə üsulu ilə alınmış və onların xüsusi elektrik keçiriciliyinin ($\sigma(T)$) temperatur asılılığı $T=177\div 311$ K temperatur intervallında tədqiq olunaraq göstərilmişdir ki, kükürdün (S) selenlə (Se) yarı nisbətdə əvəz olunması nümunələrdə nanoölçülü kristallitlərin ölçülərinin və qadağan zonanın eninin (E_g) artmasına səbəb olur. Alınan nəticə nanoölçülü kristallitlər daxilində rabitələrin kovalentlik dərəcəsinin qismən artması ilə izah olunur.

- [1] *Matan Arbell, Elad Hechster and Gabby Sarusi.* Electrical conduction mechanisms in PbSe and PbS nano crystals 3D matrix layer AIP ADVANCES 6, 025314, 2016.
- [2] *Yao Liu et al.* "Dependence of carrier mobility on nanocrystal size and ligand length in PbSe nanocrystal solids," Nanoletters 10(5), 1960-1969, 2010.
- [3] *Yunan. Gao,* Photogeneration Diffusion and Decay of Charge Carriers in Quantum-Dot Solids (Delft University of Technology, Diss. TU Delft, 2012).
- [4] *Moon Sung Kang et al.* Size-and temperature-dependent charge transport in PbSe nanocrystal thin films, Nanoletters 11(9), 3887-3892 (2011).
- [5] *T.R. Kumar, M. Vedamalai.* Deposition of ZnSe thin film by chemical bath deposition and for photovoltaic application, International Journal of Pure and Applied Mathematics Volume 119 № 12 2018, 6665-6675
- [6] *E.B. Мараева.* Особенности образования оксидных фаз в наноструктурированных слоях на основе халькогенидов свинца //Наноматериалы и наноструктуры-XXI век. – 2015. – Т. 6. – № 1. – С. 41-44.
- [7] *F.G. Hone, F.B. Dejene.* Synthesis lead sulphide thin films from tartaric acid chemical bath: study the role of film thickness on the structural, optical and electrical properties //Thin Solid Films. 2019, T. 692, p. 137600-137608.
- [8] *S.N. Yasinova, S.I. Mekhtiyeva, M.H. Huseynaliyev, R.I. Alekberov.* Properties of X-ray diffraction and Raman scattering in PbSe, PbS and PbS_{0,5}Se_{0,5} thin films// Chalcogenide Letters, Vol. 21, № 5, 2024, p.377-383
- [9] *L. Pauling.* The Nature of the Chemical Bond/ L. Pauling. Ithaca, USA: Cornell University Press, 1960. 656p.
- [10] *R.I. Alekberov, A.I. İsayev, S.I. Mekhtiyeva.* Features of the optical absorption, phonon spectrum and glass transition in As-Se, As-Se-S, As-Se-Te chalcogenide semiconductors// Journal of Optoelectronics and Advanced materials, 2020, 22(11), p.596-605.

S.N. Yasinova, S.I. Mekhtiyeva, M.H.Huseynaliyev, R.I. Alekberov

ELECTRICAL PROPERTIES OF PbS, PbSe AND PbS_{0,5}Se_{0,5} THIN FILMS OBTAINED BY CHEMICAL DEPOSITION

In this work, thin films of lead chalcogenides (PbS, PbSe, PbSSe) were obtained by chemical deposition and temperature dependence of their specific electrical conductivity ($\sigma(T)$) was studied in temperature range $T=177\div 311$ K. It was determined that the increase in the concentration of both homo (S-S) and heteropolar bonds (Se-S) connected to sulfur in lead chalcogenides leads to a partial increase in the degree of covalency of bonds within nanoscale crystallites and, as a result, the increase of band gap (E_g) of substances.