

## CuAlSe<sub>2</sub> MONOKRİSTALININ SƏTHİNDƏ YARANAN NANOQURULUŞLARIN ONUN ELEKTRİK VƏ OPTİK XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

**İ. QASIMOĞLU, Q.S. MEHDİYEV, Z. QƏDİROĞLU, Ə.H. BAĞIROV**

*Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika İnstitutu*

*Az 1143, Bakı şəhəri.H.Cavid pr.131.*

E-mail: [gasimoglu@yahoo.com](mailto:gasimoglu@yahoo.com)

CuAlSe<sub>2</sub> monokristalının səthindəki nanoquruluşların özlərini donor-akseptor mərkəzləri kimi apardığı məlum olmuşdur. Elektrik sahəsinin təsiri ilə alınan, spektral asılılıqdan istifadə edərək, səthin elektron quruluşunu izah etməyin mümkün olduğu göstərilmişdir.

**Açar sözlər:** yarımkeçirici, nanoquruluş, defektlər, optik xassələr.  
**PACS:** 61.80.Ed.

### GİRİŞ.

Son vaxtlar biroxlu üçqat birləşmələrə tədqiqatçıların marağı artmışdır. Həmin qrupa daxil olan birləşmələrin bir qismi  $A^I B^{III} C_2^{VI}$  ümumi formulu ilə ifadə olunur. Onlardan biri də CuAlSe<sub>2</sub>-dir. *p* tip keçiriciliyə malikdir. Xalkopirit strukturunda kristallaşır [1]. Aldığımız yeni maddənin, bağlı zonasının enerjisi böyük qiymətə malikdir. Lüminessensiya spektri üzərində aparılan hesablamalara görə, alınan zolaqların enerjisi uyğun olaraq belədir:  $E_1=1,9\text{eV}$ ,  $E_2=1,63\text{eV}$ ,  $E_3=1,8\text{eV}$ -dur. CuAlSe<sub>2</sub> birləşməsi iktemperaturlu soyutma üsulu ilə sintez olunmuş, Bricmen-Stokberqer üsulu ilə yetişdirilmişdir. Tərkibə daxil olan maddələrin təmizlik dərəcəsi aşağıdakı kimidir: Cu-99,999%, Al-99,9999%, Se-99,9999%. Ərimə temperaturu 1243°K-dir. Ampulanın qızdırıcı sistemin içərisinə daxil olma sürəti 1mm/saatdır. Reaksiya 48 saat davam etmişdir. Stabilliyi təmin etmək üçün, ampula peçin içərisindən 10 saat sonra çıxarılmışdır. Yeni alınmış maddə, üzərində ölçülər aparmaq üçün xüsusi olaraq hazırlanmışdır. Nümunənin səthi (M14) karbid bor tozu ilə işlənmişdir. Tərkibi HCl+HNO<sub>3</sub> (1:1) nisbətində olan məhlulda 30 saniyə saxlanmış, sonra distillə edilmiş suda yuyulmuş və qurutma peçində 3 saat qurudulmuşdur. Nümunənin otaq temperaturundakı müqaviməti  $R=0,1$  Mom-dur, ölçüləri isə  $1,5 \times 0,5 \times 2,5 \text{ mm}^3$ -dir.

### MÖVZUNUN AKTUALLIĞI.

Üçqat birləşmələr, özlərinin ikiqat analoqlarından fərqli olaraq, bir çox üstün xassələrə malikdirlər. İkiqat sınımanın müşahidə olunması, inversiya mərkəzinin olmaması, kristalların səthinin məsaməli olması hesabına kristal səthində kənar təsirlərdən yeni fiziki dəyişmələr meydana gəlir. Obyektlərin monokristal olaraq öyrənilmiş fiziki xassələrinə səthdəki nanoquruluşlar hesabına yeniləri əlavə olunur. Bu isə tətbiq imkanlarını artırmış olur.

### MƏSƏLƏNİN QOYULUŞU.

Tədqiqat obyektinin monokristaldan ibarət olan əsas hissəsi müəyyən qədər öyrənilməyi halda, səthdə baş verənlərə yeni baxış tələb olunur. Yəni, kristal sə-

thinin öyrənilməsi cihazların faydalı iş əmsalını artırmış olacaqdır. Bu üsulun üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, heç bir kənar aşqar maddə vurmadan kristal səthindəki hər hansı kənar təsir və oksidləşmə hesabına yaranan defektləri düzgün idarə etməklə müasir, daha təkmilləşmiş elektron cihazların hazırlanması üçün tətbiq imkanları genişlənmiş olur.

### TƏCRÜBƏNİN APARILMASI.

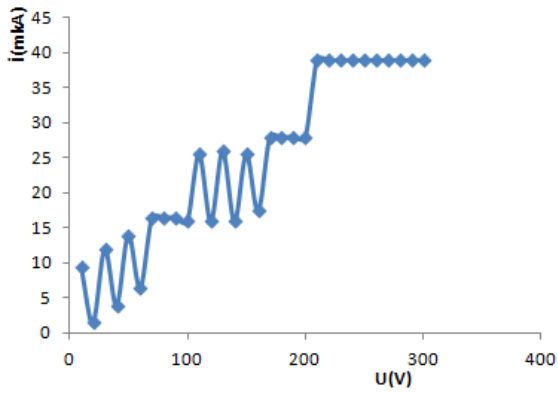
Qarşıya qoyulan məsələni həll etmək üçün hərtərəfli və təkrarlanan çoxsaylı təcrübələr aparılmışdır. Yöndəli sahənin kristalın və onun səthinin fiziki xassələrinə təsirinin güclü olduğunu bilərək, elektrik xassələrinin ölçülməsinə xüsusi fikir verilmişdir. Nümunələrin Volt-Ampere xarakteristikalarının spektrləri, müxtəlif rejimlərdə çəkilmişdir. Aydın olmuşdur ki, intensivliyin periodik təkrarlanan sıçrayışlarla artması səthdəki noqtəvi defektlər arasında yüklərin daşınmasından yaranmışdır. Lüminessensiyanın, Raman spektrinə çəkilməsi ilə alınan nəticələr bir daha öz təsdiqini tapmışdır. Nümunələrin səthində baş verən proseslər atom güc mikroskopu (AGM) vasitəsi ilə öyrənilmişdir.

### ALINAN NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ.

Kristalın səthi kristal qəfəsin periodikliyinə tərif olunduğu məkan deməkdir. Qəfəsin periodikliyi səthdə qırılan zaman atom zəncirləri də qırılmış olur və tamamlanmamış əlaqələr meydana gəlir. Bu cür atomlar özlərini akseptor kimi aparır, yəni özlərinə əlavə elektronlar yapışdırmaq xassəsinə malikdirlər. Kristal qəfəsin periodikliyinə səthdə pozulması bağlı zonanın içərisində lokallaşmış halların yaranmasına səbəb olur [2]. Bu hallar səth halları, yaxud Tamm səviyyələri adlanır [3]. Bu səviyyələrin sıxlığı səthdəki atomların sıxlığına bərabərdir. Kristalın real səthində həmişə mikroskopik və makroskopik tipli olmaqla struktur defektləri olur. Bunlar kristalın alınması və xüsusi vasitələrlə işlənməsi zamanı meydana gəlir. Kristalın səthi mühitdəki müxtəlif qazlar və havadakı molekullar ilə daim təmasda olduğundan oksidləşməyə görə, səth atomlarının valent əlaqələri həmişə tamamlanmamış olur. Xarici mühitin təsirindən asılı olaraq səthə oturan ionlardan və səthin işlənməsindən

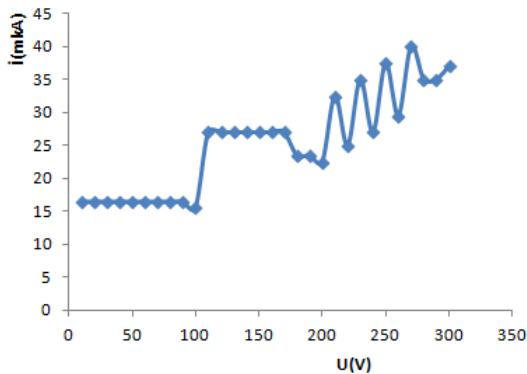
asılı olaraq alınan nanoquruluşlar özlərini donor və akseptor kimi aparır. Kristal səthindəki nanoquruluşlar elektron və deşiklərin konsentrasiyasından asılı olaraq səthdə tərənəmz həcmi yüklər yaradırlar. Bu yüklər də, öz növbəsində, zonanın bu və ya digər tərəfə əyilməsinə səbəb olur. Sübut olunmuşdur ki, rekombinasiya səthdəki struktur defektləri arasında baş verir. Bizim baxdığımız obyektlərdə bu proses donor və akseptorlar arasında gedir. Ona görə də, səthdəki rekombinasiya sürətindən asılı olaraq, Volt-Amper xarakteristikasından istifadə etməklə, alınan əyrinin monokristalla nanoquruluş arasındakı zonaya və ya səthdəki nanoquruluşa aid olduğunu təyin etmək mümkündür. Bunun iki yolu vardır:

1. Alt zonalar arasındakı məsafə böyük, yükdaşıyıcıların rekombinasiya sürəti kiçik, yaşama müddəti böyük olduğu halda diskret, pilləli, artan spektr almış olur (şəkil 1).



Şəkil 1. Volt-Amper xarakteristikası.  $T=300K$ .

2. Alt zonalar arasında məsafə kiçikdirsə və yükdaşıyıcıların rekombinasiya sürəti böyük, yaşama müddəti kiçikdirsə kəsilməz spektr, yəni düz xətt alınır (şəkil 2).

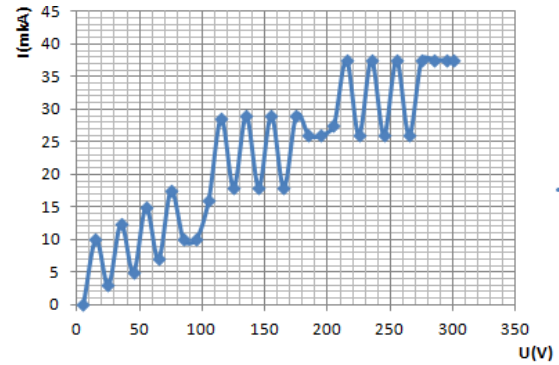


Şəkil 2. Volt-Amper xarakteristikası.  $T=300K$ .

Yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki, şəkillərdəki diskret əyriyə monokristal ilə onun səthindəki nanoquruluşlar arasındakı qarşılıqlı təsirin xarakteristikasıdır. Düz xətlər isə nanoquruluşların mühitlə (indiki halda hava ilə) qarşılıqlı təsirinə ifadəsidir.

Kristalın içərisinə nüfuz etməyən nanoquruluşlar səthdə öz səviyyələrini yaradırlar və bu səviyyələr sonradan yardımçı zonalarə çevrilirlər. Bu minizonalar kristalın elektrofiziki parametrlərinə, keçiriciliyinə, çir-

xış işinə, fotoelektrik xassələrinə güclü təsir etmiş olurlar (şəkil 3). Kristal səthindəki nanoquruluşların elektron-deşik qaz halı ilə qarşılıqlı təsirinə təbiətinin izah olunması mikroelektronikanın birinci dərəcəli məsələsi kimi ortaya çıxmış olur [4].



Şəkil 3. Volt-Amper xarakteristikası.  $T=300K$ .

Yaranan nanoquruluşların kristalın elektrik və optik xassələrinə təsiri Fermi səviyyəsi ilə tənzimlənen elektron və deşiklərin konsentrasiyasından asılı olacaqdır. Ona görə də, kristal səthində Fermi səviyyəsi özünü donor akseptor mərkəzləri kimi, ya da elektron-deşiklərin rekombinasiya mərkəzi kimi aparacaqdır [5]. Səthin öyrənilməsinin makroskopik nəzəriyyəsinə görə, səthdəki nanoquruluşların elektrofiziki və digər xassələrinə öyrənmək üçün onlara donor-akseptor nöqtəy-nəzərindən yanaşmaq lazımdır [6]. Nəzəriyyədə göstərilədiyi kimi, kristal səthində daşınmaların ionlar vasitəsi ilə mövcudluğu bu əlaqədə elektronların iştirak etdiyini göstərir. Səthin fərqli bir keçiriciliyə malik olması fiziki proseslərin monokristaldakı və onun üzərindəki nanoquruluşlardakı ionlar arasındakı elektron keçidləri hesabına baş verdiyi məlum olur. Yaranan nanoquruluşlarda sərbəst yüklərin lokallaşması hesabına, elektrik yükləri toplanmış olur. Səthdəki yüklərin sıxlığı  $\rho_s$  ilə işarə olunur.  $\rho_s$ -i müəyyən etmək üçün, müxtəlif üsullar mövcuddur, onlardan biri də elektrik sahəsi tətbiq etməkdir. Səthdəki yüklərin elektrik sahəsi ilə əlaqəsini ifadə edən Puasson düsturu aşağıdakı kimidir.

$$dE/dx = \rho_s / \epsilon_r \epsilon_0 \quad (1)$$

Burada  $E$ -elektrik sahəsini,  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_0$ -uyğun olaraq mühitin dielektrik nüfuzluğu və elektrik sabitidir.  $\rho_s$ -isə səthi yüklərin sıxlığını ifadə edir. Yönləndirici sahənin təsiri ilə yükdaşıyıcıların polyarizə olunmasını nəzərə almaqla müəyyən sadələşmələr aparıldıqdan sonra elektronların potensial enerjisi ilə səthdəki yüklərin sıxlığı arasında aşağıdakı bərabərlik alınmışdır [3].

$$\rho_s = U_s e n_0 / kt \quad (2)$$

(2)-ci düsturdan görüldüyü kimi kristala elektrik sahəsi tətbiq etdikdə, onun səthini ifadə edən zonanın, əyilməsinin, verilən sahə ilə mütənəşib olduğunu görürük.  $U_s$ -in qiymət və istiqamətindən asılı olaraq elektron və deşiklərin konsentrasiyası kəskin dəyişə bilər.

Səthin elektron nəzəriyyəsində, kristalın qəfəsi ilə nanoquruluşlar arasında baş verən fiziki prosesləri izah etmək üçün, nanoquruluşlara və kristal qəfəsinə vahid bir kvantomexaniki sistem kimi baxılır və onların arasında fiziki kimyəvi əlaqə yaradılır. Əgər kristalın vahid səthində  $N$ -sayda nanoquruluşun olduğunu nəzərə alsaq və onlardan  $N^a$  sayda mökəm əlaqəli akseptor,  $N^d$  sayda mökəm əlaqəli donor ionları olarsa, aşağıda xüsusi hal üçün fermi səviyyəsini ifadə edən disturu alırıq. Bərabərlikdən görüldüyü kimi dolu zondan uzaqlaşdıqca və boş zonaya yaxınlaşdıqca nisbət qiyəti monoton olaraq artır. Səthdəki nanoquruluşlar özlərini akseptor ionları kimi aparır. Burada  $E_f - E_i \gg kt$  -dir. Sadələşmiş hal üçün Fermi statistikasından alınan düstur aşağıdakı kimidir.

$$N^a/N = Ix(1 + e^{-E_a - E_f/kt})^{-1} \quad (3)$$

Əgər Fermi səviyyəsi valent zonaya yaxındırsa  $E_i - E_f \gg kt$  olur. Səthdə olan nanoquruluşların hamısı özünü donor ionları kimi aparır. Bu hal üçün düstur aşağıdakı şəklini alır.

$$N^d/N = Ix(1 + e^{E_f - E_d/kt})^{-1} \quad (4)$$

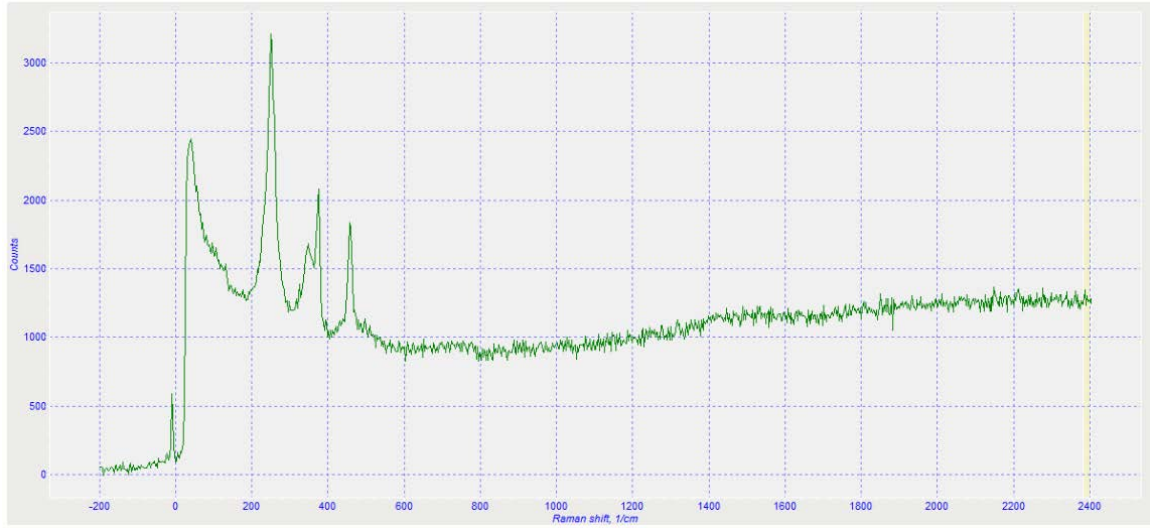
Səthin elektron nəzəriyyəsinin təhlilindən belə aydın olur ki, Fermi səviyyəsinin zonada öz yerini dəyişməsi aktivliyin dəyişməsinə səbəb olur. Fermi səviyyəsinin öz yerini dəyişməsi elektron və deşiklərin konsentrasiyasının dəyişməsi deməkdir.



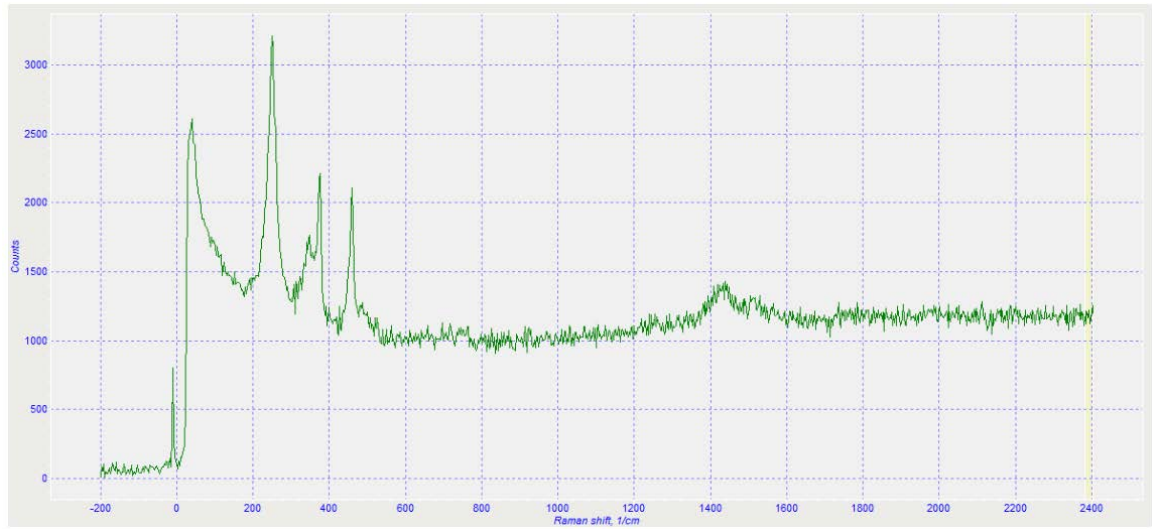
Şəkil 4. CuAlSe<sub>2</sub> monokristalında lüminessensiya. Birinci zolağın enerjisi  $E_1=1,9$  eV; ikinci zolağın enerjisi  $E_2=1,63$ eV.



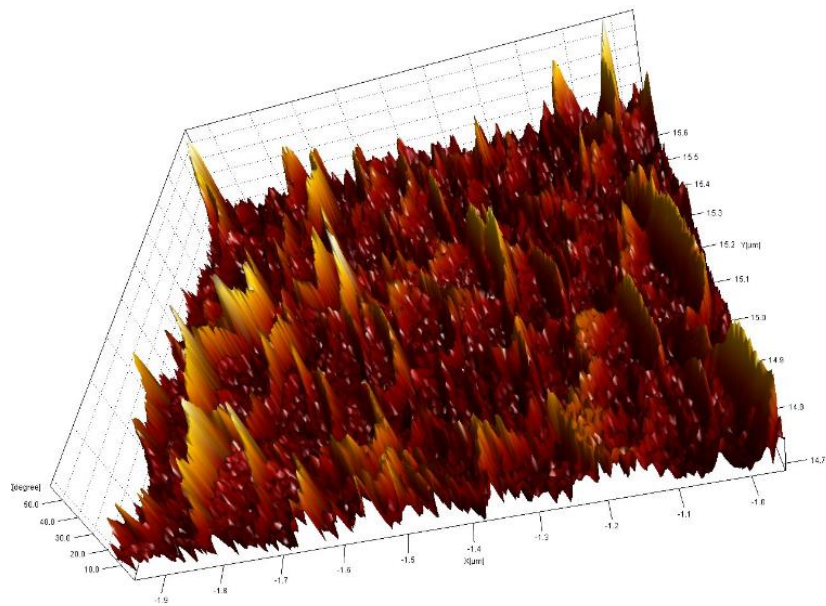
Şəkil 5. CuAlSe<sub>2</sub> monokristalında lüminessensiya. Eksiton zolağının enerjisi  $E_3=1,8$ eV.



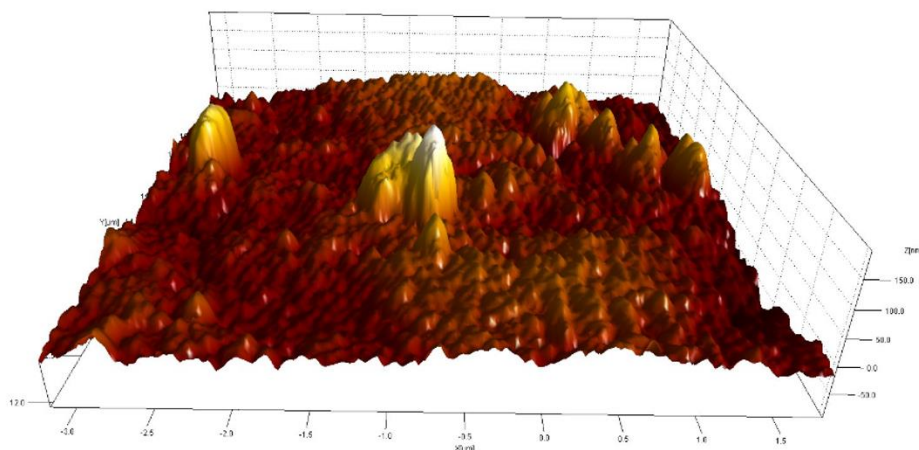
Şəkil 6. CuAlSe<sub>2</sub> monokristalında işığın Raman səpilməsi spektri.



Şəkil 7. CuAlSe<sub>2</sub> monokristalında işığın Raman səpilməsi spektri.



Şəkil 8. CuAlSe<sub>2</sub> monokristalı səthin atom güc mikroskopunda (AGM), 3D koordinatında çəkilmiş təsviri.



Şəkil 9. CuAlSe<sub>2</sub> monokristalın səthin atom güc mikroskopunda (AGM), 3D koordinatında çəkilmiş təsviri.

Fermi səviyyəsinin özünü donör-akseptor mərkəzi kimi aparmasının sübutu olaraq bunları lüminessensiya ayrılıqlarında da müşahidə edirik. Birinci lüminessensiya qrafikində iki zolağın görünməsi (şəkil 4) normal hal kimi qəbul oluna bilər. Lazerin intensivliyinin artmasına uyğun olaraq iki zolağın arasında eksiton pikinin görünməsi atomların ionlaşması hesabına, donör-akseptor molekullarının konsentrasiyasının artmasından yaranan eksiton defekt kompleksin hesabındadır (şəkil 5). Məlumdur ki, eksitonlar əsasən defektli kristallarda daha çox müşahidə olunur. Raman spektrində müşahidə olunan kəskin maksimumların olmasına da donör-akseptor tipli, defekt mərkəzləri arasında yüklərin daşınması halı kimi baxmaq lazımdır (şəkil 6, 7).

Atom güc mikroskopu (AGM) vasitəsi ilə çəkdiyimiz şəkillərdə kristal səthində yükdaşıyıcıların ləkəlləşməsinə təmin edən nanoçuxur və nanoiynələrin mövcudluğunu görmüş oluruq (şəkil 8, 9).

#### YEKUN NƏTİCƏ.

Aparılan təcrübələrin nəticəsi göstərdi ki, Volt-Amper xarakteristikasından alınan diskret və kəsilməz spektrlər vasitəsi ilə səthdəki elektrik yüklərinin verilən sahənin qiymətindən asılılığının qanunauyğunluğu tapılmışdır. Bu yolla tətbiqi üçün vacib məsələ olan, səthin elektron quruluşunu izah etmək mümkündür.

- [1] И.В. Боднар, А.Г. Кароза, Г.Ф. Смирнова. Том XXXIII, выпуск 4, 1980 г, с.718-722.
- [2] В.И.Ляшенко, В.Г.Литовченко, И.И.Стенко, В.И. Стриха, Л.В. Ляшенко. Электронные явления на поверхности полупроводников. Киев-1968, 380 с.
- [3] К.В.Шалимова. Физика полупроводников. М. 1985, 388 с.

- [4] Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс. Материалов и нанотехнологии. М.2010, 330 с.
- [5] Р.Г. Родес. Несовершенство и активные центры в полупроводниках. М.1968, 371 с.
- [6] Ф.Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, 1960, 136 с.

**I. Gasimoglu, G.S. Mehdiyev, Z. Gadiroglu, A.G. Bagirov.**

#### THE ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF CuAlSe<sub>2</sub> SINGLE CRYSTLE NANOPARTICLES

It is shown that CuAlSe<sub>2</sub> single crystal nanoparticles behave themselves as donor-acceptor centers. Thus, the spectral dependences obtained at electric field action, characterize the influences of these centers on electron structure of crystal surface.

**И. Гасымоглу, Г.С. Мехтиев, З. Гадироглу, А.Г. Багиров**

#### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МОНОКРИСТАЛЛОВ CuAlSe<sub>2</sub>

Показано, что наночастицы монокристаллов CuAlSe<sub>2</sub> ведут себя как донорно-акцепторные центры. Таким образом, спектральные зависимости, полученные под действием электрического поля, характеризуют влияние этих центров на электронную структуру поверхности кристаллов.

*Qəbul olunma tarixi: 08.06.2020*