

İTERKALASIYA VƏ FOTOİTERKALASIYA EDİLMİŞ GaSe LAYLI MONOKRİSTALININ OTAQ TEMPERATURUNDA İLKİN ELEKTRİK XÜSUSİYYƏTLƏRİ

R.S. MƏDƏTOV^{1,2}, T.B. TAĞIYEV¹, R.M. MƏMİŞOVA¹, L.E. SADIQLI¹

¹Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Radiasiya Problemləri İnstitutu, Azərbaycan, Bakı, AZ 1143, B.Vahabzadə 9.

²Milli Aviasiya Akademiyası, AZ1045, Bakı, Mərdəkan qəs., 30
lamiye.isgenderova.96@mail.ru

p tip GaSe laylı monokristal mis kuporosu ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) məhlulunda elektrokimyəvi metodla interkalasiya və fotointerkalasiya edilmiş, otaq temperaturunda ilkin elektrik xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, interkalasiya və fotointerkalasiya zamanı uyğun temperatur, məsafə və müddətin seçilməsi vacib şərtidir. Dəqiq xüsusiyyətlər (metodika) seçildikdən sonra materialın daxilində seçilmiş məqsədə uyğun nanooblastlar yaratmaq mümkündür. Belə ki, yaranan nanooblastlar da kristalın elektrik xassələrini məqsədli şəkildə dəyişməyə, materialı unikallaşdırmağa imkan verir.

Açar sözlər: interkalasiya, fotointerkalasiya, elektrik keçiriciliyi, konsentrasiya, nanooblast.

PACS: 64.60.-i.621.315.592

GİRİŞ

Laylı materiallarda, adətən, hər lay daxilində güclü müstəvidaxili kovalent rabitə və qonşu laylar arasında zəif müstəvidən kənar Van-der-Vaals (VdV) rabitələri mövcuddur. Qonşu təbəqələr arasındakı zəif VdV əlaqəsi müstəvidəki kovalent rabitələri pozmadan laylar arasına kənar atomları daxil edilə bilmə imkanı verir. İnterkalasiya edilmiş qonaq növlərinin və laylı materialların tərkibini, ölçüsünü, strukturunu və elektron xassələrini seçməklə, yüksək dəyişkən tərkib və struktur xüsusiyyətləri ilə, eləcə də geniş diapazonda fiziki/kimyəvi xassələri (elektrik, optik, superkeçirici, termoelektrik, kataliz və enerjinin saxlanması da daxil olmaqla) dəyişməklə yeni texnologiya ilə işlənmiş interkalasiya edilmiş laylı materiallarının geniş ailəsi istehsal edilə bilər [2, 5].

Son illər A^3B^6 əsaslı yarımkəçirici birləşmələrinin yüksək fətohəssaslığa malik olması və bu xüsusiyyətin kristalın anizotropiyasından asılı olaraq dəyişməsi onun xassələrini məqsədyönlü şəkildə idarə etməyə imkan verir. Bu birləşmələrin maraqlı nümayəndələrindən biri də laylı quruluşa malik GaSe monokristalıdır. GaSe halkogenidi dörd təbəqəli, laylı birləşmədir. Bu kristala olan maraq yalnız əsas xassələri ilə deyil, həmçinin mümkün praktik tətbiqi ilə də seçilir. Ga-Se üçün fəza diaqramının təsviri və bütün bərk fazaların struktur tədqiqatları bir çox müəlliflər tərəfindən verilmişdir [1, 3, 7].

Laylı materiallarda hər lay daxilində güclü müstəvidaxili kovalent rabitə və qonşu laylar arasında zəif müstəvidən kənar Van-der-Vaals rabitələri vardır. Qonşu təbəqələr arasındakı zəif Van-der-Vaals əlaqəsi müstəvidəki kovalent rabitələri pozmadan kənar atomların laylararası oblasta daxil edilməsinə imkan yaradır. İnterkalasiya olunan atomun təbiətindən və konsentrasiyasından asılı olaraq anizotrop xassələrə malik kristalların, xüsusən laylı kristalların fiziki xassələrini məqsədyönlü idarə etməyə imkan verir [2-4]. Qeyd olunan texnoloji prosesin laylı kristallara, o cümlədən p tip GaSe monokristalına tətbiq edilməsi, onun anizotropik

xassələrinin idarə olunmasına imkan verə bilər. Qeyd olunan laylı monokristallarda interkalasiya prosesinin qismən öyrənilməsi onlarda baş verən elektron prosesləri haqqında model qurmağa imkan vermir.

Bu məqsədlə təqdim edilən işdə laylı GaSe monokristalında elektrik cərəyanının keçmə mexanizminə müxtəlif rejimli (qaranlıqda və işıqlanma) interkalasiya proseslərinin təsirinin tədqiqinə aid nəticələr verilmişdir.

NÜMUNƏNİN ALINMASI VƏ ÖLÇMƏ METODİKASI

Tədqiq etdiyimiz A^3B^6 birləşməli laylı quruluşa malik yarımkəçirici GaSe monokristal Bricmen-Stokbargerin istiqamətlənmiş kristallaşma metodu ilə alınmışdır [1]. Kristallaşma zonasında temperatur qradienti 20-30 K/sm, yetişdirilmə sürəti isə 0,13 mm/saat olmuşdur. Alınmış monokristallar p -tip keçiriciliyə malikdir, otaq temperaturunda onların xüsusi müqaviməti (ρ) $2 \cdot 10^9$ Om·sm olmuşdur. GaSe kristalının alınması zamanı yaranan Se vakansiyasının konsentrasiyasını azaltmaq məqsədi ilə Se elementinin artıqlığı nəzərə alınmışdır. Kristallik oxa nəzərən anizotropluq dərəcəsi $\sim 10^2$ olmuşdur. Mikroquruluş və rentgenfaza analizləri əsasında müəyyən edilmişdir ki, əldə edilmiş monokristal bircinsli olub, kristallik yığıcı müşahidə edilməmişdir. Tədqiqat üçün lay istiqamətində (0001) skan edilmiş, güzgü səthə malik və qalınlığı 200 mkm olan nümunələr hazırlanmışdır. Alınmış kristal rentgen və DTA vasitəsilə analiz edilmiş və kristalın parlaq qırmızı rəngdə GaSe olması müəyyən olunmuşdur. Bu işdə GaSe monokristalın Cu atomları ilə interkalasiya və fotointerkalasiyası edilmişdir. Müxtəlif texnoloji proseslərdə alınmış nümunələrin yükdaşıyıcılarının keçmə mexanizmi otaq temperaturunda araşdırılmışdır.

TƏCRÜBİ HİSSƏ VƏ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Tədqiq etdiyimiz GaSe p tipli laylı monokristal olub, ölçüləri 7.2x3.65x1.3 mm tərtibindədir. Kristalda

interkalasiya prosesi elektrokimyəvi üsulla aparılmışdır. Proses mis kuporosu ((CuSO₄·5H₂O)+H₂O məhlulunda (distillə edilmiş)) aparılmışdır. 70:3 nisbətində hazırlanmış məhlulda interkalasiya 2.5 sm məsafədə 4 müxtəlif zamanda $t=15$ dəqiqə, $t=30$ dəqiqə, $t=1$ saat və $t=2$ saat müddətlərində aparılmışdır.

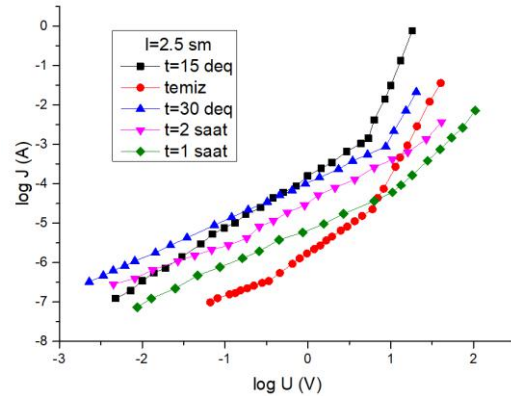
Şəkil 1-də müxtəlif texnoloji rejimlərdə interkalasiya olunmuş laylı GaSe monokristalının otaq temperaturunda Volt-Amper xarakteristikaları verilmişdir (elektrodlarası məsafə $l=2.5$ sm, interkalasiya müddəti: $t=15$ dəqiqə, $t=30$ dəqiqə, $t=1$ saat və $t=2$ saat). İnterkalasiya zamanı elektrodlara tətbiq edilən gərginlik $U=0.3$ V, kristaldan keçən cərəyan isə $J=4-5$ mA olmuşdur. İnterkalasiya zamanı başlanğıc temperatur $T=70^{\circ}\text{C}$ götürülmüşdür. Təmiz GaSe kristalında sərbəst yükdaşıyıcıların konsentrasiyası $n_{or}=8.8 \cdot 10^{14} \text{sm}^{-3}$, elektrik keçiriciliyi isə $\sigma_{or} = 2.81 \cdot 10^{-3} \text{ A/V}\cdot\text{sm}$ olmuşdur. Şəkil 1-dən görünür ki, interkalasiya olunmuş GaSe nümunədən keçən cərəyan qaranlıqda bütün əyri-lər üçün (1-5) eksponensial xarakterlidir və üç xarakterik oblastdan: omik, kvadratik və kəskin qalxma oblastından ibarətdir.

Alınmış nəticələr əsasında yükdaşıyıcıların konsentrasiyası n_{or} və məxsusi elektrik keçiriciliyi σ_{or} elektrodlar arasındakı məsafənin sabit qiymətində hesablanmışdır ($l=2.5$ sm): $t=15$ dəqiqədə $n_{or}=4.99 \cdot 10^{14} \text{sm}^{-3}$, $\sigma_{or}=1.6 \cdot 10^{-3} \text{ A/V}\cdot\text{sm}$; $t=30$ dəqiqədə $n_{or}=6.75 \cdot 10^{14} \text{sm}^{-3}$, $\sigma_{or}=2.16 \cdot 10^{-3} \text{ A/V}\cdot\text{sm}$, $t=1$ saatda $n_{or}=2 \cdot 10^{15} \text{sm}^{-3}$, $\sigma_{or}=6.4 \cdot 10^{-3} \text{ A/V}\cdot\text{sm}$; $t=2$ saatda $n_{or}=8.85 \cdot 10^{14} \text{sm}^{-3}$, $\sigma_{or}=2.85 \cdot 10^{-3} \text{ A/V}\cdot\text{sm}$.

Göründüyü kimi, məsafəni sabit saxlamaqla müxtəlif zamanlarda interkalasiya apardıqda, elektrik keçiriciliyi və konsentrasiyanın miqdarı dəyişir. Belə ki, təmiz kristala nəzərən $t=15$ dəq. və $t=30$ dəq. Müddətlərində uyğun olaraq konsentrasiya və elektrik keçiriciliyinin qiymətləri daha aşağıdır. Buna səbəb Cu atomlarının laylararası boşluqda olan struktur tipli defektlər tərəfindən tutulmasıdır. Cu atomlarının interkalasiyası zamanı laylararası oblastda Cu-Se rabitəsinin yaranması laydaxili Ga-Se rabitələrinin zəifləməsinə səbəb olur. Bu isə kristalın keçiriciliyinin dəyişməsinə gətirib çıxarır. Müvafiq nəticələr şəkil 1-də öz əksini tapmışdır. $t=1$ saat və $t=2$ saat müddətlərində təmiz kristala nəzərən konsentrasiya və elektrik keçiriciliklərinin qiymətlərində artım müşahidə edilmişdir. Buna səbəb Cu (mis) atomlarının uzun müddət toplanması nəticəsində miqdarının artması və say etibarlı ilə akseptor tipli defektlərin miqdarından çox olmasıdır. Bu da öz növbəsində sərbəst yükdaşıyıcıların konsentrasiyanın, o cümlədən elektrik keçiriciliyinin artmasına səbəb olur. Eyni zamanda. $t=2$ saat müddətində elektrik keçiriciliyi və konsentrasiyanın qiymətlərində müşahidə edilən azalmalara səbəb laylar arasındakı boşluğun müəyyən bir limit qiymətə malik olmasıdır. Bu isə mis atomlarının böyük bir qisminin struktur tipli defektlər tərəfindən tutulması ilə izah edilə bilər.

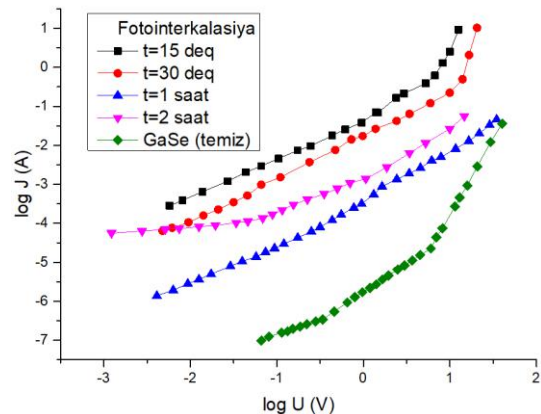
Şəkil 2-də $l=2.5$ sm məsafədə birbaşa işıq şüalarının təsiri altında interkalasiya aparılmışdır. Bu formada aparılan interkalasiya, yəni işıq şüalarının təsiri altında aparılan interkalasiya fotointerkalasiya adlanır. Qrafikdə $l=2.5$ sm məsafədə fotointerkalasiya $t=15$ dəq., $t=30$ dəq., $t=1$ saat və $t=2$ saat müddətlərində aparılmış-

dır. Qrafikdən də görüldüyü kimi, $t=15$ dəq müddətində fotointerkalasiya zamanı konsentrasiya $n_{or}=8.9 \cdot 10^{13} \text{sm}^{-3}$, elektrik keçiriciliyi $\sigma_{or}=2.85 \cdot 10^{-4} \text{ A/V}\cdot\text{sm}$, $t=30$ dəq. müddətdə $n_{or}=2.75 \cdot 10^{14} \text{sm}^{-3}$, elektrik keçiriciliyi $\sigma_{or}=8.8 \cdot 10^{-4} \text{ A/V}\cdot\text{sm}$, $t=1$ saat müddətdə aparıldıqda $n_{or}=6.2 \cdot 10^{14} \text{sm}^{-3}$ və elektrik keçiriciliyi $\sigma_{or}=1.98 \cdot 10^{-3} \text{ A/V}\cdot\text{sm}$ və $t=2$ saat müddətində isə $n_{or}=5.8 \cdot 10^{14} \text{sm}^{-3}$, elektrik keçiriciliyi $\sigma_{or}=1.86 \cdot 10^{-3} \text{ A/V}\cdot\text{sm}$ olmuşdur.



Şəkil 1. Laylı GaSe monokristalının $l=2.5$ sm məsafədə qaranlıqda və müxtəlif zamanlarda interkalasiyasının Volt-Amper xarakteristikası/

İşıq şüalarının təsiri nəticəsində elektroliz hadisəsinin sürətlənməsi baş verir. Bu proses interkalantların laylı ana materiala daxil olma ehtimalını azaldır. Belə ki, interkalasiya müddəti artdıqca kristalın konsentrasiyası nə qədər artsa da, ümumilikdə təmiz kristalın konsentrasiyasından azdır.



Şəkil 2. Laylı GaSe monokristalının $l=2.5$ sm məsafədə müxtəlif zamanlarda fotointerkalasiyasının Volt-Amper xarakteristikası.

İşdə laylı p -tip GaSe monokristalının layları arasında Cu atomları ilə nanooblastlar yaratmaq üçün interkalasiyadan istifadə edilməsi əks olunmuşdur. Tədqiqat zamanı müəyyənləşdirilmişdir ki, interkalasiya zamanı yaranan nanooblastların xüsusiyyətləri prosesin aparılma müddətindən, temperaturdan, işıq şüalarının təsirdən kəskin asılıdır. Qarşıya qoyulmuş məqsəddən asılı olaraq yaradılan nanooblastların konsentrasiyasını, elektrik keçiriciliyini artırıb-azaltmaq mümkündür.

- [1] *A.З.Абасова, P.С.Мадатов, В.И Стафеев.* Радиационно-стимулированные процессы в халькогенидных структурах, Эльм, 2010, 352с.
- [2] *Yanbou Ni, Haixin Wu, Changbao Huang, Mingsheng Mao, Zhenyou Wang, Xudong Cheng.* Journal of Crystal Growth, 2013, 381, 10-14.
- [3] *Jingyuan Zhou, Zhaoyang Lin, Huaying Ren, Xidong Duan, Imran Shakir, Yu Huang, Xiangfeng Duan.* Layered Intercalation Materials, Advanced Materials, vol. 33, Issue 25, June 24, 2021.
- [4] *Dr. Ali Yaraş.* Kimyasal metalurji ders notları, Hidrometalurji ve uygulamaları, s.60, Bartın 2017-2018.
- [5] *Orhan Karabulut.* İmplantation effect on GaSe single crystal, LAP LAMBERT Academic Publishing -2012, p.112.
- [6] *M.S. Dresselhaus.* İntercalation in layered materials, Mrs Bulletin, March 17- May 15, 1987, p. 28-34.
- [7] *V. Angelli, C. Manfredotti, R. Murri, A. Rizzo, L. Vasanelli.* Sol.Stat.Commun 1977, V.21, N.6, p.575-578.

R.S. Madatov, T.B. Tagiyev, R.M. Mamishova, L.E. Sadigli

INITIAL ELECTRICAL PROPERTIES OF INTERCALATED AND PHOTOINTERCALATED LAYERED GaSe MONOCRYSTAL AT ROOM TEMPERATURE

A layered p-type GaSe single crystal was intercalated and photointercalated in a copper sulfate solution ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) by the electrochemical method, and the initial electrical properties at room temperature were studied. It was determined that the selection of the appropriate temperature, distance and time during intercalation and photointercalation is an important condition. Once the exact properties (methodology) are selected, it is possible to create nanoblasts within the material to suit the chosen purpose. Thus, the resulting nanoblasts also allow to purposefully change the electrical properties of the crystal, to make the material unique.

Р.С. Мадатов, Т.Б. Тагиев, Р.М. Мамишова, Л.Е. Садыглы

ИСХОДНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО И ФОТОИНТЕРКАЛИРОВАННОГО СЛОИСТОГО МОНОКРИСТАЛЛА GaSe ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Слоистый монокристалл *p*-типа GaSe интеркалирован и фотоинтеркалирован в растворе сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) электрохимическим методом. Исследованы исходные электрические свойства при комнатной температуре. Установлено, что выбор подходящей температуры, размера образца и процесса времени при интеркаляции и фотоинтеркаляции является важным условием. После выбора точных свойств (методика) можно создавать нанобласти внутри материала в соответствии с выбранной целью. Таким образом, полученные нанобласти позволяют целенаправленно изменять электрические свойства кристалла и делать материал уникальным.

Qəbul olunma tarixi: 26.07.2022