

CuInS₂ MONOKRİSTALININ FOTON DİSKRET SPEKTRLƏRİ

İ. QASIMOĞLU, Q.S. MEHDİYEV, Z.Q. MƏMMƏDOV, H.M. ƏSGƏROV

Azərbaycan Respublikası, Elm və Təhsil Nazirliyi, H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu,
Bakı: 1143, H.Cavid, 131E-mail: gasimoglu@yahoo.com

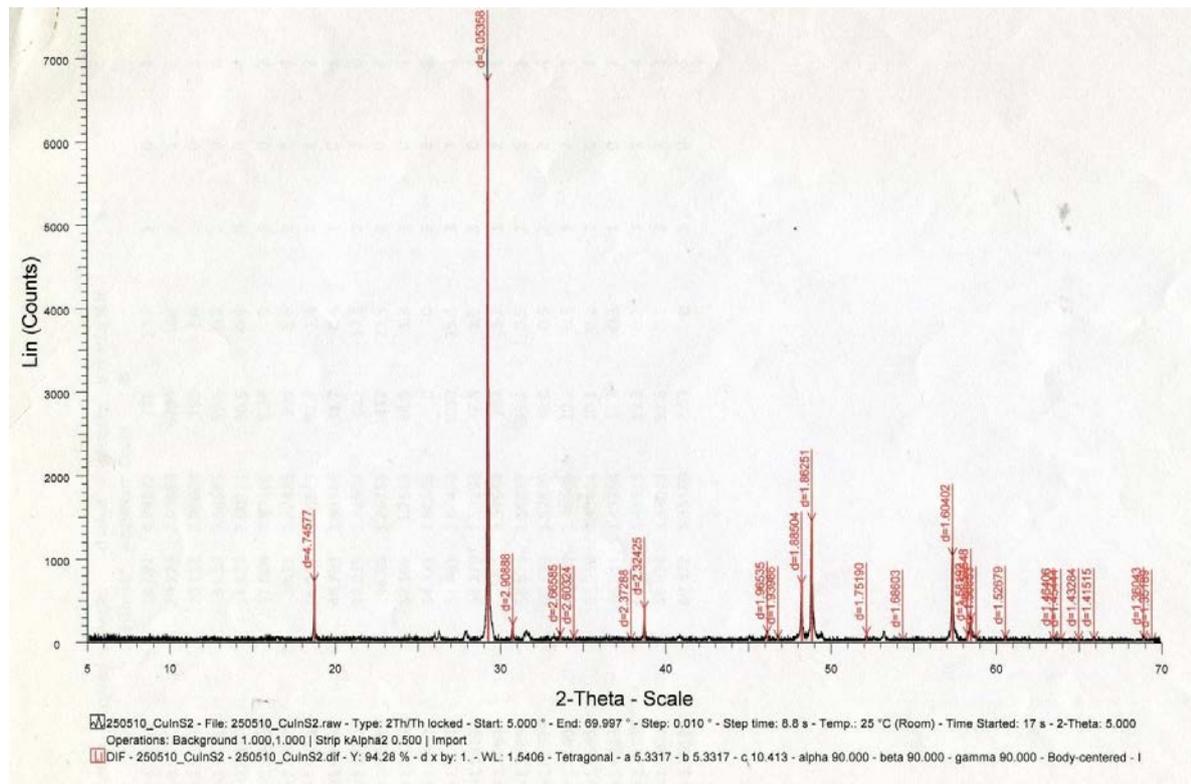
Təcrübi olaraq CuInS₂ monokristalı ilə nanotəbəqənin sərhəddində kvantlanmış elektron dalğalarına məxsus diskret spektrlər alınmışdır. Qeyd olunmuşdur ki, bu xassələrə məxsus cihazların köməyi ilə ultraqısa lazer dalğalarını idarə edə etmək mümkündür.

Açar sözlər: monokristal, lazer, dispersiya, diskret spektr.

PACS: 61.80.Ed.

Son illər tədqiqatçılar tərəfindən almazabənzər quruluşlu yarımkəçiricilərə maraq artmışdır [1]. Həmin qrupa daxil olan birləşmələrin bir qismi A^IB^{III}C₂^{VI} ümumi formulu ilə ifadə olunur. A^I(Cu,Ag), B^{III}(Ga,In,Al), C^{VI}(S,Se,Te) kimi maddələri ifadə edir. Tədqiqata cəlb etdiyimiz obyekt CuInS₂, CdS-in üçqat analoqudur. T.Xan və əməkdaşları tərəfindən rentgen analizi üsulu ilə müəyyən olunmuşdur ki, bu sinif birləşmələrin demək olar ki, hamısı xalkopirit strukturunda kristallaşır və əksəriyyəti p-tip keçiriciliyə malikdir [2]. Yarımkəçirici monokristal CuInS₂ nümunəsi p-tip

keçiriciliyə malikdir. Monokristallarda güclü ikiqat sınıma müşahidə olunmuşdur ki, bu xassə qeyri-xətti optika üçün xüsusi əhəmiyyətə malikdir [3]. Materialların üstün cəhətlərindən biri də odur ki, bağlı zonanın daxilində çoxlu sayda energetik səviyyələr mövcuddur. Bunlar passiv və aktiv rekombinasiya mərkəzləridir [4]. Birləşmələr düzgün zona quruluşuna malikdir və mütləq ekstremumları, Brillüen zonasının Γ nöqtəsində yerləşir. A^IB^{III}C₂^{VI} şəklində birləşən yarımkəçiricilərin zona quruluşunun ümumi mənzərəsi hörmətli alimimiz F.Həşimzadə tərəfindən tədqiq olunmuşdur [5].

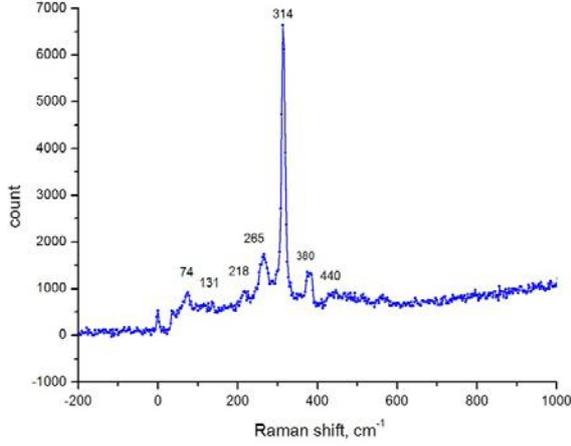


Şəkil 1. CuInS₂ monokristalında Rentgen şüalarının difraksiyası. $T=300K$.

CuInS₂ monokristalının sintezi ilk dəfə tərəfimizdən, ikitemperaturlu alışıma deyilən yeni üsulla 1 saat müddətinə sürətli şəkildə sintez olunmuşdur. Sonra isə Bricmen-Stokbarqer texnologiyası ilə, monokristalı yetişdirilmişdir. Xam maddələr havası sorulmuş kvarts ampulalara doldurulmuşdur. İstifadə olunan maddələrin təmizlik dərəcələri aşağıdakı kimidir. Cu-99,999, In-99,9999, S-99,9999. Ərimə temperaturu

1423°K-dir. Ampulanın qızdırıcı sisteminin içərisindəki sürəti 4mm/saat-dır. Sabitləşmə və soyuma üçün, ampula sistem söndürüldükdən 8 saat sonra qızdırıcıdan çıxarılmışdır. Alınan yeni nümunədə ölçülər aparmanın mümkün olması üçün aşağıdakı işlər görülmüşdür. Karbid bor tozu ilə səthi hamarlanmışdır. HCl+HNO₃(1:1) məhlulunda 40 saniyə müddətində, kənardan daxil olan aşqarlardan təmizlənmişdir. Sonra

isə distillə edilmiş suda yuyulmuşdur. 367°K-də 6 saat xüsusi qurutma peçində qurudulmuşdur. Nümunənin müqaviməti $R=150$ om-dur. Ölçüləri: eni-1mm, uzunluğu-2mm, qalınlığı-170mkm-dir. Müasir rentgen analizi üsulu ilə alınan nəticə göstərdi ki, birləşmə yarımkeçiricidir və fiziki parametrləri elmi ədəbiyyatda mövcud olan nəticələrlə uyğunluq təşkil edir (şəkil 1).



Şəkil 2. CuInS₂ monokristalı işığın Raman səpilməsi spektri.

Raman səpilmə spektrindən alınan nəticə də dediklərimizi təsdiq edir (şəkil 2). Parametrlər aşağıdakı kimidir. $a=5,3317$ $b=5,3317$, $c=10,413$, $\alpha=90$, $\beta=90$, $\gamma=90$. Fəza simmetriya qrupu (42m)-dir.

MÖVZUNUN AKTUALLIĞI

Maddə müasir texnologiya tətbiq edilməklə termoliz üsulu ilə alınmışdır. Praktiki tətbiq üçün yararlı olduğu məlumdur. Əsas tətbiqi materiallardan biri sayılan CdS-in üçqat analoqudur. Digər xalkopirit birləşmələrdən fərqli olaraq, CuInS₂ kristalları texnoloji olaraq həm n -tip həm də p -tip keçiriciliyə malik maddə olaraq alınır. Bağlı zonanın enerjisi $E=1,55$ eV-dur. Bu qiymət fotoelementlərin bağlı zonasının optimal enerjisi ilə üst-üstə düşdüündən, material kimi onun əhəmiyyətini bir daha artırır. Bunlara əsaslanaraq deyə bilərik ki, CuInS₂ kristalının fundamental şəkildə öyrənilməsinə ehtiyac duyulur.

Məsələnin qoyuluşu

CuInS₂ monokristalı fotoelementlərin hazırlanması baxımından yararlı materiallardan biri hesab olunur. Tətbiq sahələrini genişləndirmək məqsədi ilə, kristala sabit sahə tətbiq etdikdən sonra, sahənin kristalın fotokeçiriciliyinə təsirinin öyrənilməsi qarşıya məqsəd qoyulmuşdur. Anizotrop mühit olaraq kvantlanmış elektron dalğalarının öyrənilməsi tətbiq üçün yararlı nəticələrin alınmasına imkan verəcəkdir.

Təcrübənin aparılması

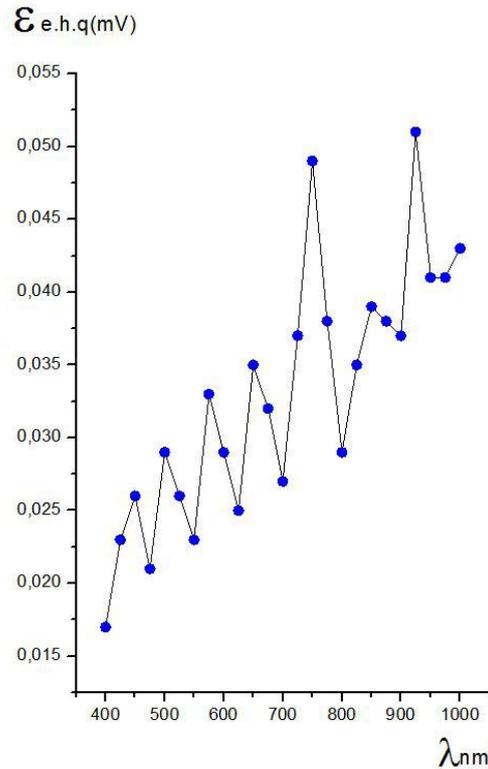
Rentgenoqram çıxarılmış, Raman spektri çəkilmiş, mütənasib verilən sabit xarici sahə tətbiq etməklə, fotokeçiriciliyin spektral asılılığı bir neçə rejimdə təkrarlanmışdır. Təcrübələrin aparılmasında spektrin

təmizlənməsi və gücləndirilməsini təmin edən detektor və modulyator kimi cihazlardan istifadə olunmuşdur. Sonra isə müasir cihazlardan olan Multimer (34465A), nanovoltampermetr ilə siqnalın, modulyasiya olunmuş işığın dalğa uzunluğundan asılılığının spektrləri çəkilmişdir. Təcrübə olaraq foton kristallara məxsus xassələr araşdırılmışdır.

Alınan nəticələrin müzakirəsi

Aparılmış çoxlu saylı təcrübələrə istinadən deyə bilərik ki, üçqat birləşmələrdə baş verən daşınma hadisələrini nöqtəvi defektlərsiz təsəvvür etmək mümkün deyil. Biroxlu kristallarda nöqtəvi defektlərlə bərabər quruluş pozulmalarından yaranan defektlər də kristalın fiziki parametrlərinə təsir edir. Quruluş pozulmaları elektrik sahəsinin və işığın təsirindən sonra yaranır. Anizotrop kompozit quruluşlar hansıki, biroxlu kristalların xüsusi halları onlara aiddir, təkrarlanan və və sındırma əmsalları müxtəlif olan iki və daha çox laylardan ibarət olur. Təqdim etdiyimiz işdə massiv maddə olaraq CuInS₂ və termoliz üsulu ilə üzərində yaranan nanoklasterlərin yaratdığı ikikomponentli laminar sistemdir. Defektlərin yaranma səbəblərini əks etdirən bir neçə misali təqdim edirik.

1. Kimyəvi aşqarlardan yaranan defektlər
2. Plastik deformasiya zamanı yaranan dislokasiyalar.
3. Üçqat birləşmənin qəfil soyuması zamanı yaranan dislokasiyalar, düyün nöqtələri arasında yerləşən atomlar, quruluş pozulmaları yaranan vakansiyalar.



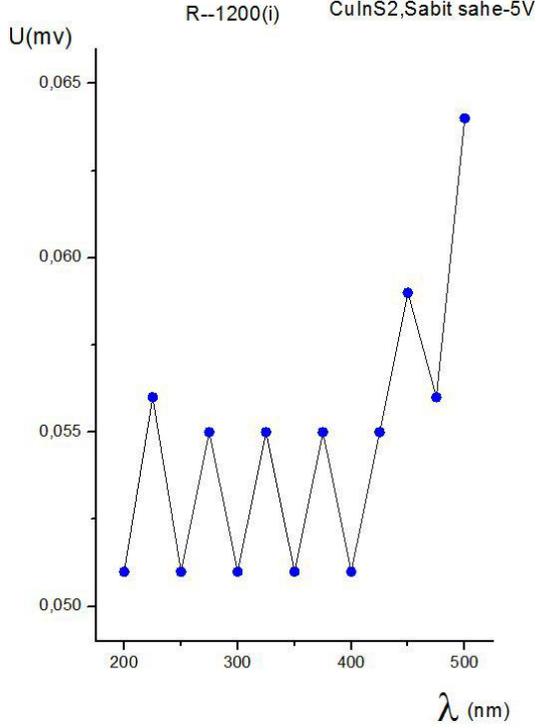
Şəkil 3. CuInS₂ monokristalında elektrik hərəkət qüvvəsinin dalğa uzunluğundan asılılığı.

Xalkopirit quruluşu məxsus maddələrin əksəriyyəti p -tip olduğundan hər xətti dislokasiyanın

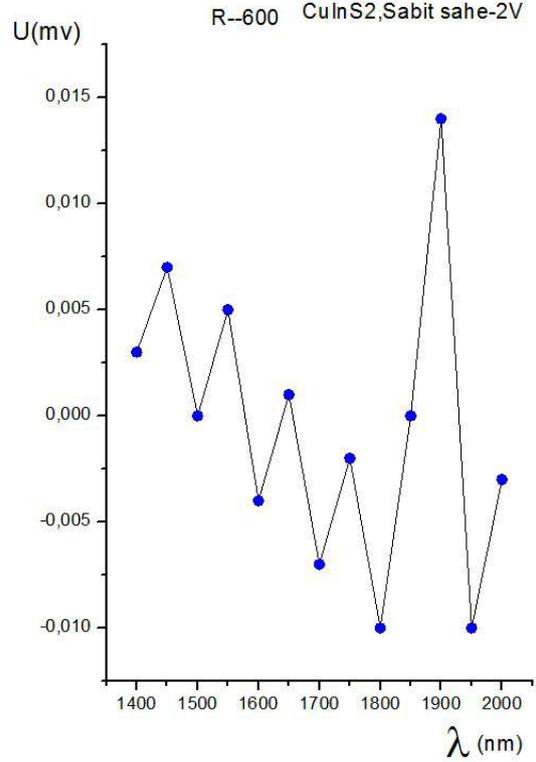
CuInS₂ MONOKRİSTALININ FOTON DİSKRET SPEKTRLƏRİ

$4 \cdot 10^{-6} \text{sm}^{-3}$ akseptor yaratdığı üçün fiziki xassələrə təsiri böyükdür [6]. Kristal səthində nanoklasterlər metal tərkibli birləşmələrin yüksək ərimə temperaturunda, metal kationlar və molekulyar anionlar hesabına əmələ gəlir. Bunu tərkibində metalorqanik birləşmələrin olduğu maddələrdə görmək mümkündür. Laminar quruluşlar dedikdə, bir-birini əvəz edən müxtəlif sındırma əmsalına malik quruluşlar nəzərdə tutulur.

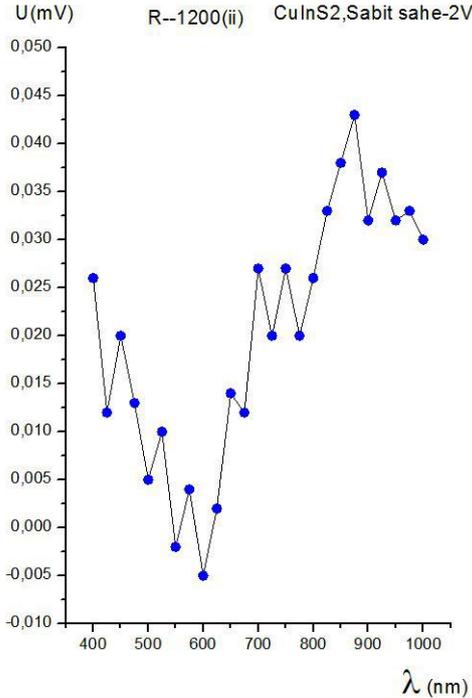
dalğa formasında yayılması elektronun potensial sahədəki hərəkəti ilə eynilik təşkil edir. Nanoölçü oblastlarında aparılan tədqiqatların çətinliyini və mürəkkəbliyini nəzərə alsaq, infraqırmızı və ondan sonrakı oblastlarda əldə olunan nəticələri elektronun potensial sahədəki hərəkətinə tətbiq etmənin böyük önəm daşması məlum olur. Bəzi spektral intervallarda buraxan və buraxmayan oblastlar əmələ gəlir (şəkil 3, 4, 5).



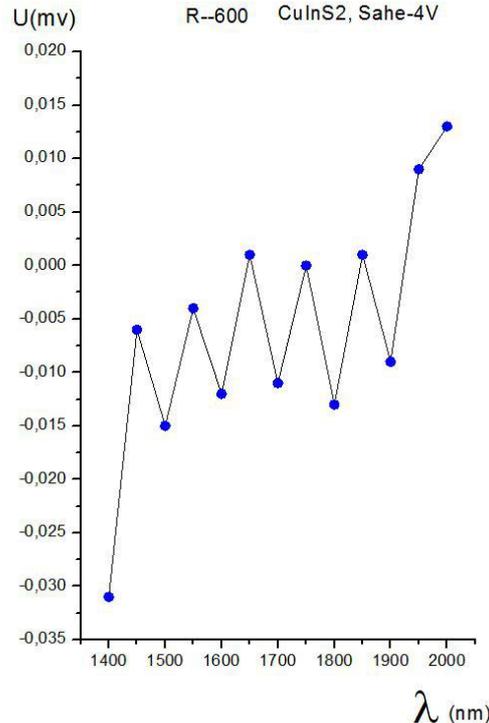
Şəkil 4. CuInS₂ monokristalında fotokeçiricilik. Sabit sahə 5V.



Şəkil 6. CuInS₂ monokristalında fotokeçiricilik. Sabit sahə 2V.

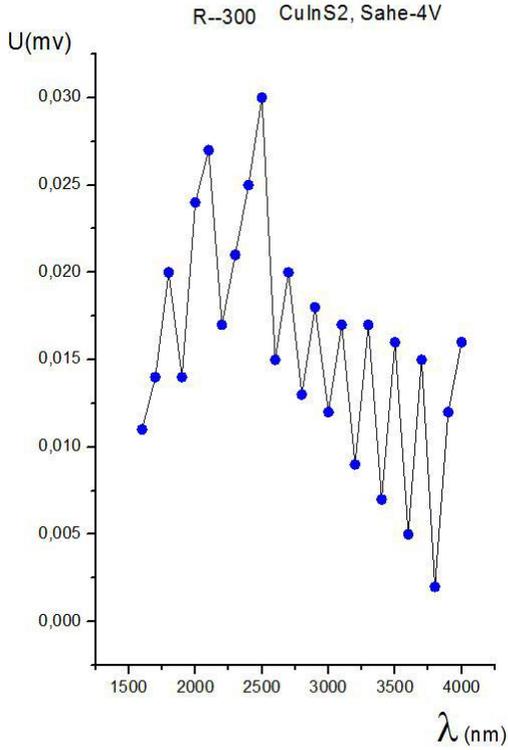


Şəkil 5. CuInS₂ monokristalında fotokeçiricilik. Sabit sahə 2V.



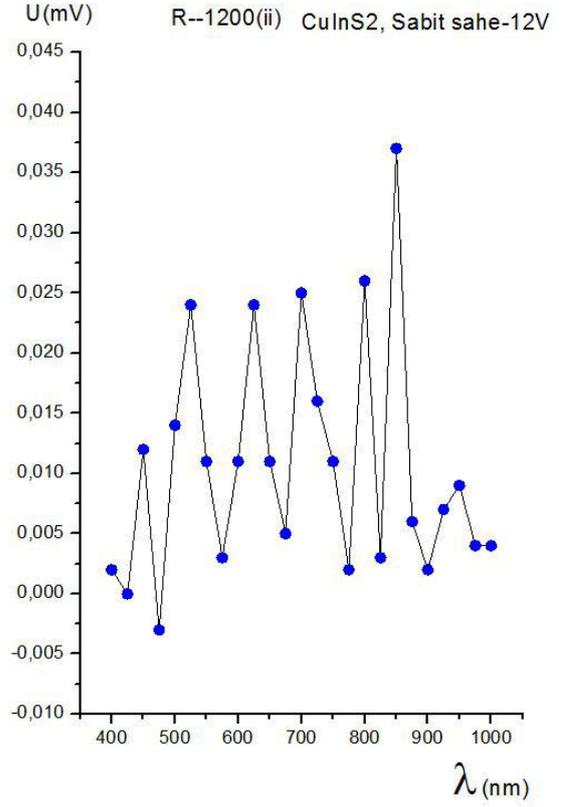
Şəkil 7. CuInS₂ monokristalında fotokeçiricilik. Sabit sahə 4V.

Foton kristallar o kristallara deyilir ki, qeyri bircinslikdə bir nizam görünmüş olsun. Belə mühitlərdə işığın

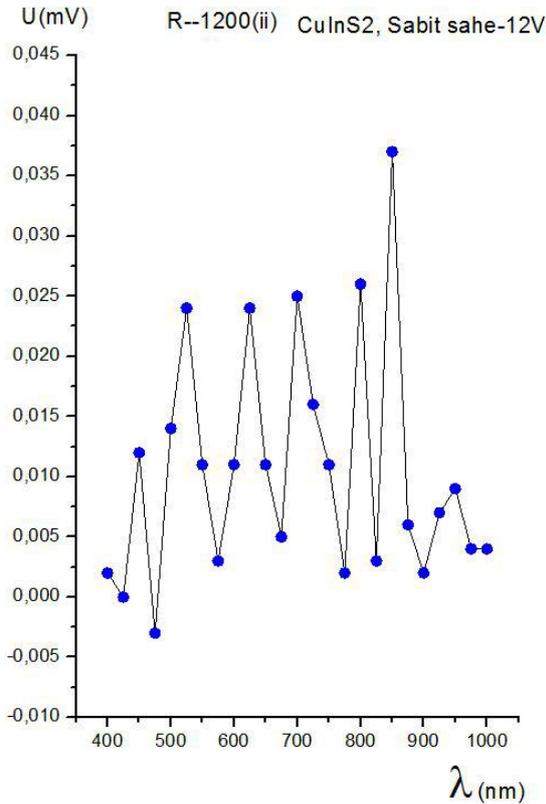


Şəkil 8. CuInS₂ monokristalında fotokeçiricilik. Sabit sahə 4V.

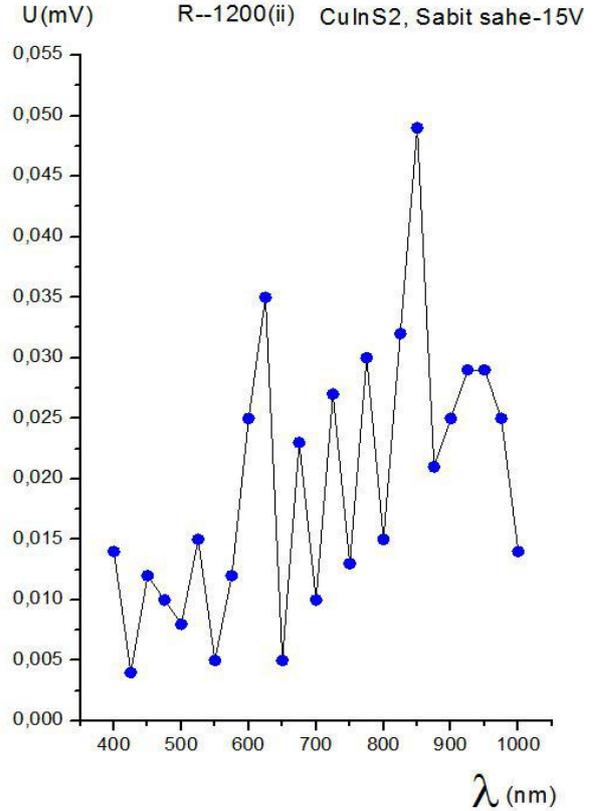
Bunlara foton bağlı zonaları deyilir. Periodik quruluşun pozulması zamanı yaranan qeyri-simmetrik vəziyyət bərk cisimlərdə defektlərlə alınan mənzərə ilə eynidir. Belə hallar kompoziti təşkil edən komponentlərdən birinin qalınlığının digərindən fərqli olduğu hallarda meydana gəlir (şəkil 6, 7, 8).



Şəkil 10. CuInS₂ monokristalında fotokeçiricilik. Sabit sahə 9V.



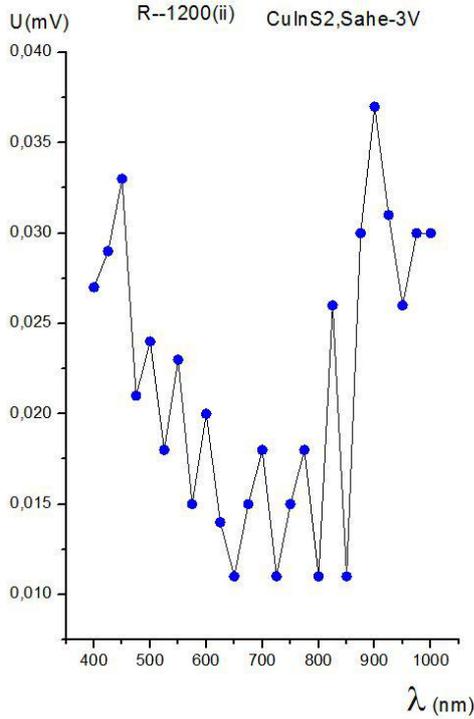
Şəkil 9. CuInS₂ monokristalında fotokeçiricilik. Sabit sahə 12V.



Şəkil 11. CuInS₂ monokristalında fotokeçiricilik. Sabit sahə 15V.

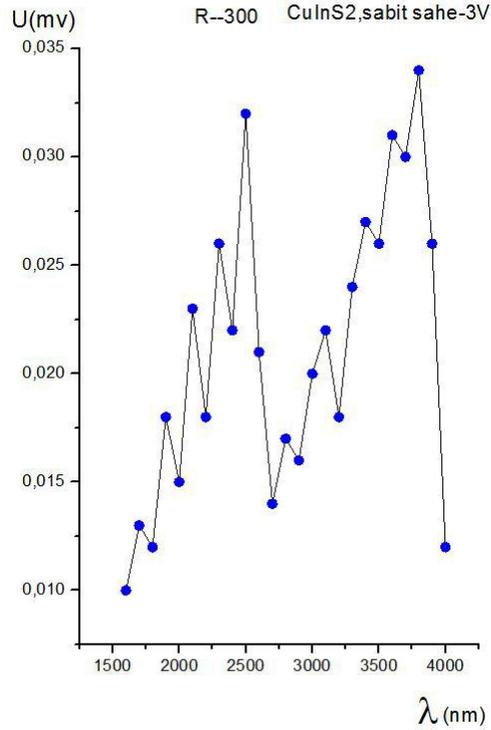
Foton kristalların bir üstünlüyü də ondan ibarətdir ki, işığın mühitdə yayılma sürəti, elektronun kristallar-

da yayılma sürətindən böyükdür. Ona görə biz spektrlərdə rezonans maksimumlarının və periodik quruluşların şahidi oluruq (9, 10, 11).



Şəkil 12. CuInS₂ monokristalında fotokeçiricilik. Sabit sahə 3V.

Optik cihazlar hazırlanarkən həyəcanlanma işıqla olduğu üçün, belə xassəli cihazlara üstünlük verilir. Cəlbədicə cəhət ondan ibarətdir ki, təqdim etdiyimiz spektrlədə, siqnalın kristal tərəfində təkrar olaraq moduləsiya olunmasını görürük (şəkil 12, 13). Şəkil 13-də güclənmənin ekponensial və iki mərhələli olması onu deməyə əsas verir ki, uzaq infraqırmızı oblastlardan sonra mm-lik oblastlarda effektin təkrarlanması mümkündür.



Şəkil 13. CuInS₂ monokristalında fotokeçiricilik. Sabit sahə 3V.

Yekun nəticə

Yekun nəticə olaraq onu deyə bilərik ki, mütənasib sabit elektrik sahəsinin təsirindən sonra CuInS₂ monokristallarının, foton xassəli olduğunu ifadə edən diskret spektrlər alınmışdır. Bu effektədən istifadə etməklə, ultraqısa lazer dalğalarının gücləndirilməsini təmin edən cihazların, həmçinin zəif siqnalların onlarla qəqəhers gücləndirilməsini təmin edən cihazların hazırlanmasında istifadə etmək olar.

- [1] D.Wole, R.Lerner, G.Müller. Study of the nukleation of CuInS₂ on III-V substrates by liquid phase epitakxy. Crystal Research and Texnologu, v. 31, 1996, p. 317-320.
- [2] İ.Qasımoğlu. Elektrik sahəsinin təsiri ilə CuGaS₂ monokristalında yaranan döyünən cərəyan. AJP, v. XX, №3, sektion: Az, 2014, p. 25-27.
- [3] Л.И. Бергер, Ф.Э.Балыневская. Неорганические материалы том. III, 1966. №8, стр. 1514-1515.
- [4] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, Д.Т. Гусейнов, И. Гасымоглу. Диэлектрические свойства монокристаллов CuInS₂ в переменных электрических полях радиочастотного диапазона. ФТТ, 2015, т. 57, в. 6, ст. 1079-1083.
- [5] N.A. Abdullayev, İ. Qasımoğlu, İ.A. Mamedova. Variable range hopping conductivity at low temperatures in CuGaS₂ single crystals. Physic Status Sol c. №6, 789-792, 2015.
- [6] Технология полупроводниковых материалов. М.1961, ст.248
- [7] İ.Qasımoğlu. γ -şüasının təsirindən sonra CuGaSe₂ monokristalında mənfi fotovoltaiq effektin yaranması. Azerbaijan Journal of Physics Fizika, v. XIX, №1, Section: Az, 2013, p. 19-21.
- [8] Optical Phonons in I-II-III₂ compounds, W.H.Koschel, F.Sorger and J.Baars. Journal de Physique №9, tome36, September, 1975, p. C3-177.
- [9] G.D. Boyd, H.Mc. Kasper, Jh.Mc. Fee. Quantum Electronics, IEEE Journal of 7(12), 1971, p563-573.
- [10] Ф.М. Гашимзаде. ФТТ, 5, 1199,1963; А.А. Вайнолин, Ф.М.Гашимзаде, Н.А.Горюнова, Ф.П.Касаманлы, Д.Н. Наследов, Э.О. Османов, Ю.В. Рудь. Изв. А.Н. сср, сср. Физ., 1964, т. 28, с.1085.
- [11] Л.А. Головань, В.Ю. Тимощенко, П.К. Кашикаров. Оптические свойства нанокompозитов на

- основе пористых систем. УФН, 2007, том 177, номер 6, ст.619-638.
- [12] *В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин.* Физическая мезомеханика и неравновесная термодинамика как методологическая основа наноматериаловедения. Физическая мезомеханика 12,4, 2009, с. 7-26.
- [13] *А.П. Бахтинов, В.Н. Водоньянов, З.Д. Ковалюк, В.В.Нетяга, Д.Ю. Конаплянко.* Транспорт носителей заряда в композитных наноструктурах на основе слоистого полупроводника Р- GaSe и сегнетоэлектрика KNO₃. ФТП, 2011, том 45, вып3, ст. 348-359.
- [14] *İ. Qasimoğlu.* γ -radiyasiyanın CuAlS₂ monokristalının Volt-Amper xarakteristikasına təsiri. Fizika, 2017, v. XXIII, №2, Section Az, s.10-14.
- [15] Optical Properties of II-IV-V₂ and I-III-VI₂ Crystals with Particular Reference to Transmission limits. By *G.C. Bhar and R.C.Simith.* Phys. Stat.sol. (a), 13, 157, 1972, p.157-167.
- [16] Visible Stimulated Emission in ternary Chalcopyrite sulfides and selenides. *J.L.Shay and B.Tel and H.M. Kasper.* Ap. Physics Letters, v. 19, №9, 1971, p. 366-368, p. 366-368.
- [17] Growth and characterization of CuAlS₂, and CuAlSe₂ single crystals. *L.Roa, P.Grima, J.Gonzalez, J.C.Chervin, J.P.Itie, A.Chevy.* Cryst. Res. Technol, v. 31, 1996, p. 49.
- [18] Optical properties of the chalcoprite semiconductors ZnGeP₂, ZnGeAs₂, CuGaS₂, CuAlS₂, CuInSe₂, and AgInSe₂. *J.C.Rife, and R.N.Dexter, P.M.Bridenbaugh, B.W.Veal.* Physical Rev. Volume16, Number 10, 15 November 1977, p.4491-4500.
- [19] *Л.И. Бергер, Ф.Э. Балневская.* Неорганические материалы. 1966, том. III, №8, стр. 1514-1515, 1966.
- [20] *С.Т.Хüseynov, Т.О.Қасимов.* Azərbaycan EA Xəbərləri, Fizika-texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, 1976, №6, s.105-107.
- [21] Комбинационное рассеяние света и динамика кристаллической решетки. М.1982. *Н.Г.Басов.* с.223

I. Gasimoglu, G.S. Mekhtiev, Z.G. Mamedov, G.M. Asgerov

PHOTON DISCRETE SPECTRA OF CuInS₂ SINGLE CRYSTALS

Boundaries of CuInS₂ single crystals and nanolayers, quantizing spectra of electron waves were obtained. It is clear that devices with such properties can be controlled by ultra-short laser waves.

Qəbul olunma tarixi: 05.02.2024