

InSe-GaSe SİSTEMİNDƏ YENİ İNDİUM QALLYUM SELENİDLƏRİN KRİSTAL STRUKTURUNUN XÜSUSİYYƏTLƏRİ

KƏMALƏ ƏZİZOVA KAMAL qızı ^{1,2}

¹Elm və Təhsil Nazirliyi, Fizika İnstitutu,

²Azərbaycan Universiteti,

AZ1001 Baku, Azərbaycan

email: kama-azizova@rambler.ru.

InSe-GaSe birləşməsində heksaqonal və tetraqonal sistemdə kristallaşan yeni bərk məhlul fazaları aşkar edilmiş. Buna əsaslanaraq isə yeni tip struktur blokları ilə yeni ortorombu faza təklif edilmişdir. $In_{1-x}Ga_xSe$ bərk məhlullarının struktur xüsusiyyətləri (burada $0 \leq x \leq 1$) rentgen difraksiyasından (XRD) istifadə edilməklə tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: bərk məhlul, kristal quruluşu, Raman spektroskopiyası, diferensial termik analiz (DTA), rentgen difraksiyası metodu (XRD).

DOI: 10.70784/azip.2.2024428

1. GİRİŞ

Qrafenin geniş yayılmış elektron xassələri tədqiqatçıları ekzotik xüsusiyyətlərə malik yeni ikiölçülü laylı (2D) materialları tədqiq etməyə ruhlandırdı. Yeni 2D materialların yaradılması müasir materialşünaslıq və bərk cisimlər fizikası üçün çox perspektivli sahədir. Struktur bloklarının bir neçə atom layına malik olduğu digər 2D materiallar da son illərdə çox cəlbədicidir. Bu cür materialların elektron, optik və maqnit xüsusiyyətlərinin tənzimlənməsi onların tətbiq sahələrini genişləndirməyin əsas yollarından biridir. Maraqlı yarımkeçirici xüsusiyyətləri sayəsində laylı binar (ikili) InSe və GaSe birləşmələri yaxın, orta və uzaq infraqırmızı diapazonlarda genişzolaqlı şüalanma yaratmaq üçün perspektivli materiallar hesab edilir. Ötən əsrin 50-ci illərindən başlayaraq bu birləşmələrin kristal quruluşu və fiziki xassələri geniş şəkildə tədqiq edilmişdir. Bununla belə, bu binar birləşmələr əsasında alınmış üçlü birləşmələr çox məhdud çərçivədə öyrənilmişdir. Yəni, InGaSe₂ üçlü birləşməsinin kristal quruluşu haqqında ədəbiyyat məlumatları çox azdır və ziddiyyətlidir [1-4].

Hal-hazırkı ədəbiyyata nəzər saldıığımız zaman məlum olur ki, ikili InSe və GaSe birləşmələri heksaqonal sistemində kristallaşır və hər bir kristal blok Se-Me-Me-Se (M Ga, In) ardıcılığına uyğun olaraq birləşmiş dörd atom təbəqəsindən ibarət olur. Bu birləşmələrin izostruktur xüsusiyyətlərinə görə onların arasında $In_{1-x}Ga_xSe$ fasiləsiz bərk məhlulların əmələ gəlməsi gözlənilir. Qeyd olunan bərk məhlullar haqqında məlumat azdır və hətta, bəzən çox ziddiyyətlidir [1-6]. 1985-ci ildə Deyzerot və digərləri InGaSe₂ fazasının sintezi və strukturu haqqında məlumat verdi [1]. Onlar bu fazanın $Tl^{1+}Tl^{3+}Se_2$ tipli tetraqonal sistemdə kristallaşdığını aşkar etdilər. Digər tərəfdən, qeyd etmək lazımdır ki, bu işdə göstərilmiş difraksiya massivində kifayət qədər indeksləşdirilməmiş piklərin mövcudluğu qeyd olunur. InGaSe₂ üçün heksaqonal fazanın mövcudluğu ilk dəfə Mobarak və digərləri tərəfindən bildirilmişdir [2]. Bununla belə, bu işdə göstərilmiş heksaqonal qəfəs parametrləri heksaqonal fazaya deyil, InGaSe₂-nin tetraqonal fazasına uyğundur. Üstəlik, təqdim olunan difraksiya mənzərəsinin analizi aydın göstərir ki, difrak-

siya şəkilindəki Miller indeksləri (*hkl*) heksaqonal fazaya deyil, tetraqonal fazaya uyğun gəlir. Bu səhv [4]-cü istinadda düzəldilib, burada eyni difraksiya təsvirindən istifadə olunub [4], lakin müəllif bu təsviri tetraqonal kimi xarakterizə edir. Beləliklə, heksaqonal struktura malik InGaSe₂-nin fiziki xassələrinin öyrənilməsinə dair çoxsaylı məqalələrin olmasına baxmayaraq, onun kristal quruluşu haqqında heç bir nəşr yoxdur. [7] işdə müəlliflər bu faza üçün GaSe-InSe struktur bloklarından ibarət P-6m2 fəza qrupunun qorunması ilə yeni Van Der Waals heterostrukturunu təklif edirlər. Onlar düşünürlər ki, InGaSe₂ tipli heterostruktur Van Der Waals epitaksisi vasitəsilə yetişdirilə bilər. Daha çox GaSe-InSe sistemində tetraqonal fazalar haqqında indiyə qədər bir məlumat bildirilməyib, Beləliklə, InGaSe₂ birləşməsi üçün bu günə qədər məlum olan yeganə tetraqonal faza TlSe tipli strukturda kristallaşır [8, 9]. Digər perspektivli istiqamət isə yaxın və uzaq infraqırmızı dalğa uzunluğu diapazonunda optik tezliklərin çevrilməsi üçün qallium və indium monoselenidlərinin istifadəsidir. Uyğun spektroskopik metodlarla bu birləşmələrin Raman və infraqırmızı xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir [9, 10]. InSe üçün Raman və infraqırmızı spektrlərin verilənlərinin müqayisəsi kristal quruluşu ilə bağlı heç bir uyğunluq olmadığını göstərir. Bu birləşmənin β , ε və γ politipləri müxtəlif tədqiqat qrupları tərəfindən öyrənilmiş və analiz edilmişdir [11-17].

InSe nanoölçülü optoelektron tətbiqlər üçün perspektivli material hesab olunur [13-14]. Elmi tədqiqatlar əsasında InSe və GaSe nazik təbəqələrinin otaq temperaturunda havaya qarşı davamlılığını öyrənmək üçün fotoluminessensiya və Raman spektroskopiyasından istifadə edilmişdir. Beləliklə, InSe-GaSe faza diaqramının və onun bərk məhlullarının əmələ gəlməsi xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi onların elektron xassələrinin rəşional optimallaşdırılması üçün çox vacibdir. InSe və GaSe strukturlarının ən xarakterik xüsusiyyəti müvafiq olaraq In-In və Ga-Ga metallararası rabitələrinin olmasıdır. Üstəlik, ərintinin kristal quruluşunda Ga-In rabitəsi $Ga_{0.9}In_{0.1}$ də aşkar edilmişdir və [13, 16]. Ədəbiyyatlarda həmçinin öz əksini tapmışdır. Belə metallararası bağları nəzərə alaraq, biz burada InGaSe₂ birləşməsi üçün yeni struktur modelləri təklif edirik. Bundan

əlavə, burada Pnnm konfigurasiyasında InGaSe₂ fazası üçün DFT hesablamaları- qəfəsin elektron, optik, elastik sabitləri və rəqsi xüsusiyyətləri təqdim olunur. Qadağan olunmuş zonanın dəqiq qiymətləndirməsini əldə etmək üçün GGA və MBJ istifadə edərək hesablamalar aparıldı. Fanon tezlikləri GGA vasitəsilə hesablanmışdır, belə ki gücün və tam enejinin hesablanması MBJ vasitəsilə mümkün deyil.

2. EKSPERİMENTAL HİSSƏ

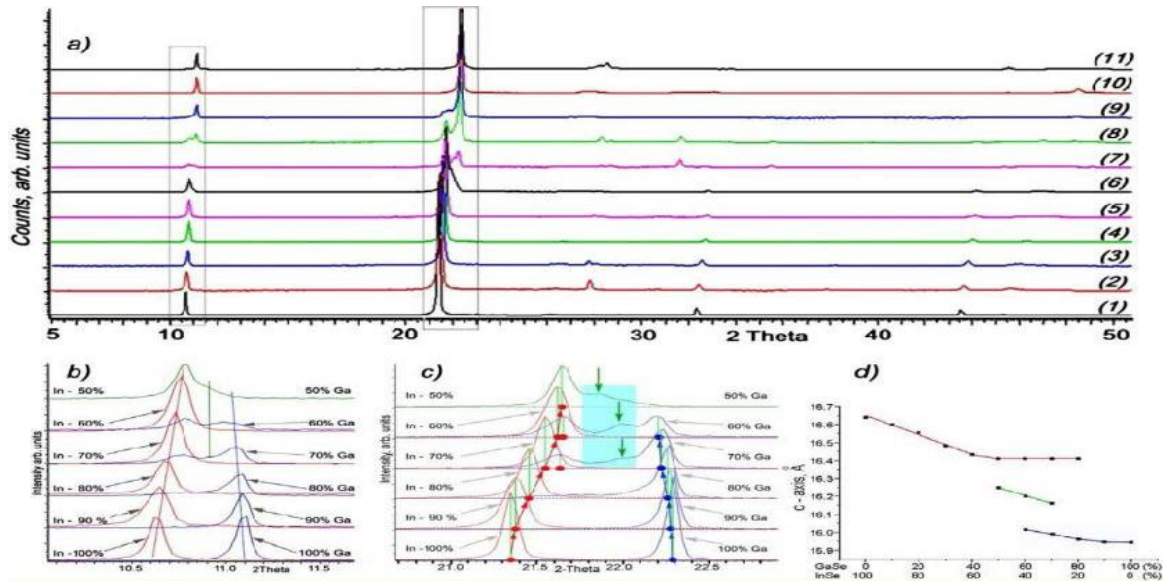
2.1. Sintez

InSe və GaSe həmçinin In_{1-x}Ga_xSe (x =0, 0.1, 0.2, ...,1.0) bərk məhlullar seriyasının ilkin sintezi üçün Alfa Aesar firmasından alınmış qallium (99,999 kütlə%), indium (99,99 kütlə%) və selen(99,999 wt%) istifadə edilmişdir. Polikristal külçələri tərkib elementlərinin stexiometrik tərkibinə uyğun miqdarda götürülmüş elementlərin birbaşa olan əriməsi ilə sintez edilmişdir. Bütün nümunələrin sintezi 10³Pa təzyiqlə qədər vakuumləşdirilmiş “qrafitləşdirilmiş” kvarts ampulalarda aparılmışdır. Ampulaların daxili divarlarının qrafitlə örtülməsi asetonun parçalanması yolu ilə tətbiq edilmişdir. Belə ki, yuxarı temperaturlarda elementar selen yüksək buxar təzyiqinə malik olduğundan, prosesin əvvəlində

sobanın temperaturu 350°C-ə qədər qızdırılıb və bu səviyyədə saxlanılıb. Həm prosesin başlanğıcında və daha sonra da bu temperaturda 2 saat saxlanılır. Selen elementinin əsas hissəsi digər komponentlərlə reaksiyaya girdikdən sonra, soba 1000°C temperatürə qədər qızdırılır. Prosesin minimuma endirilməsi qüvvə modulu 10⁻⁴e VÅ⁻¹-dən az olana qədər davam etdirilir. Sonra elementar seleniumun əsas hissəsi digər komponentlərlə reaksiya verir, soba 1000°C-yə qədər qızdırılır. Hər bir nümunə bu temperatürda saxlayaraq silkləyib və sonra 400°C-ə qədər qızdırılır. Daha sonra tam homogenləşməyə nail olmaq üçün nümunələr iki həftə bu temperatürda saxlanıldı və sonra otaq temperaturuna qədər yavaş-yavaş soyuduldu. InSe-GaSe sisteminin yüksək temperatur fazaları eyni sintez texnikası ilə hazırlanmışdır, lakin həmin nümunələr daha sonra su ilə təbirlənmişdir, yəni birdən soyudulmuşdular.

2.2. Analiz

Toz halında olan maddənin rentgen difraksiyasının (PXRD) eksperimental məlumatları otaq temperaturunda BRUKER D2 Phaser difraktometrində (5≤2θ≤120°; CuKα) toplanmış və kristal quruluşun dəqiqləşdirilməsi BRUKER EVA və TOPAS-4.2 proqram təminatından istifadə edərək Rietveld metodu ilə aparılmışdır.



Şəkil 1. a), Ga_{1-n}In_nSe-nin XRD nümunələri (n = 0.1; 0.2 ... 1.0): 1, GaSe; 2, In_{0.1}Ga_{0.9}Se; 3, In_{0.2}Ga_{0.8}Se; 4, In_{0.3}Ga_{0.7}Se; 5, In_{0.4}Ga_{0.6}Se; 6, In_{0.5}Ga_{0.5}Se; 7, In_{0.6}Ga_{0.4}Se; 8, In_{0.7}Ga_{0.3}Se; 9, In_{0.8}Ga_{0.2}Se; 10, In_{0.9}Ga_{0.1}Se; 11, InSe; b), Genişlənmiş diapazon 2θ = 10-11,5; c), Genişlənmiş diapazon 2θ = 21-23; d), InSe (qırmızı xətt), GaSe (mavi xətt) və aralıq faza (yaşıl xətt) əsasında bərk məhlullar üçün “c” qəfəs parametrisinin dəyişməsi.

Şəkil 1-də InSe-GaSe sisteminin bütün sintez edilmiş külçələrin rentgen difraksiya şəkilləri, şəkil 1b və 1c-də isə uyğun olaraq 2θ=10-11.5° və 2θ=21-23° diapazonunda iki ən intensiv [002] və [004] difraksiya piklərinin böyüdülmüş profilləri yerləşir. Göründüyü kimi, ən intensiv difraksiya pikləri [002] və [004] 2θ~11° və 2θ~22°-də qeyd olunur. Həmçinin şəkil 1b və 1c, InSe, GaSe ikili birləşmələri, aşağıdakı külçə-

lər üçün vahid və simmetrik difraksiya pikinin müşahidə olunduğu sahələri təsvir edilir: In_{0.9}Ga_{0.1}Se, In_{0.8}Ga_{0.2}Se, In_{0.7}Ga_{0.3}Se, In_{0.6}Ga_{0.4}Se, In_{0.2}Ga_{0.8}Se və In_{0.1}Ga_{0.9}Se. Bu külçələrin difraksiya nümunələrində əlavə piklər müşahidə edilməmişdir. Şəkil 1d-də InSe (qırmızı xətt), GaSe (mavi xətt) və aralıq faza (yaşıl xətt) əsasında bərk məhlullar üçün “c” qəfəs parametrisinin dəyişməsi göstərilib. Nanofinder (Tokio Instr.,

Yaponiya) 30 3D konfokal mikrospektrometrdən istifadə edərək nümunənin səthindən işığın kombinasiya seçilmə ölçmələri aparılmışdır. Həyəcanlandırıcı işıq mənbəyi kimi Nd:YAG lazerindən istifadə edilmişdir ($\lambda=532$ nm). Müvafiq olaraq nümunənin səthindəki işıq şüasının radiusu 4 mm və həyəcanlanma gücü 10 mVt-dan çox olmamışdır. Raman siqnalını qeyd etmək üçün -70°C -yə qədər soyudulmuş CCD kameradan istifadə edilmişdir. Spektrlər otaq temperaturunda əks seçilmə həndəsəsində əldə edilmişdir.

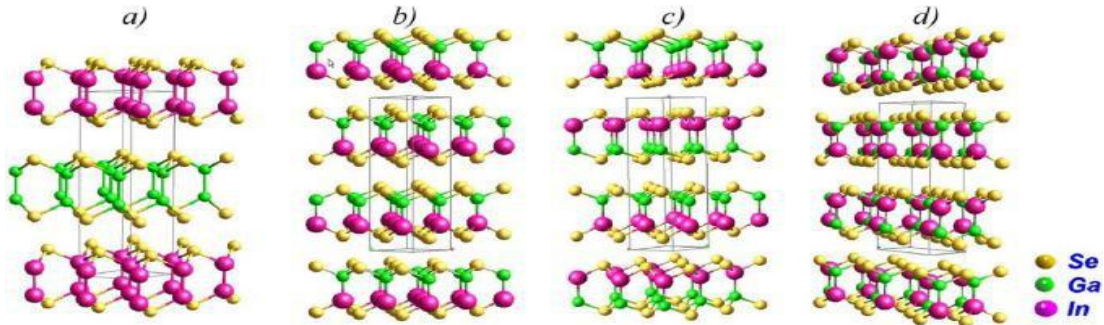
Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, GaSe və InSe birləşmələrinin Raman spektrləri həm eksperimental, həm də nəzəri cəhətdən öyrənilmişdir [10, 13, 14]. Bununla belə, GaSe-InSe sisteminin aralıq fazaları haqqında məlumat ədəbiyyatda rast gəlinmir.

$\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}$, $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}$ və $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}$ birləşmələrinin difraksiya nümunələrinin diqqətlə öyrənilməsi [004] əksinin üç pikə bölünməsinə aydın göstərir. Onlardan ikisini - sol və sağ hissədə yerləşən piklər InSe və GaSe əsaslı bərk məhlulların pikləri hesab edilə bilər. Bu isə o deməkdir ki, InSe-GaSe sistemi bütün diapazonda davamlı bərk məhlul əmələ gətirmir.

Şəkil 1b və c də yaşıl oxlarla göstərilən və mərkəzdə yerləşən üçüncü pik yuxarıda qeyd edilən birləşmə-

lər əsaslı bərk məhlulların heç birinə aid deyil. Həmçinin şəkil 1b-də qırmızı oxlarla qeyd edilmiş üçüncü pik, verilmiş birləşmələrə əsaslanan bərk məhlullara aid edilə bilməz. Göründüyü kimi, qeyd olunan bərk məhlullar silsiləsi ilə yanaşı, In və Ga atomlarının sayı bərabər (InGaSe_2) olan yeni struktur əmələ gəlir.

Bu aralıq pikləri izah etmək üçün mümkün fikirlərdən biri də odur ki, GaSe və InSe struktur bloklarına əsaslanan qarışıq tipli strukturun formalaşması ola bilər. Bu halda, Se-Ga-Ga-Se və Se-In-In-Se blokları 1:1 nisbəti ilə vahid strukturda növbələşərək bu struktur formalaşdırılmış olur (şəkil 1a). [9]-də belə bir model nəzəri hesablamalar üçün istifadə edilmişdir. Çox güman ki, bu, istənilən blok nisbətində və ya davamlı bərk məhlulların bir çoxuna uyğun gələn çox elastik model ola bilər. Bununla belə, yuxarıda qeyd edildiyi kimi, rentgen struktur analizinin təhlili GaSe-InSe sahəsində davamlı bərk məhlulların olmadığını göstərdi. Beləliklə, alternativ modellərin təklifi aktualdır. Biz güman edirik ki, bu piklərin yaranması qallium və indium atomlarının nizamlı şəkildə düzüldüyü yeni tipli struktur blokların əmələ gəlməsi ilə bağlıdır. Bu halda, üçlü InGaSe_2 -nin yeni modelləri GaSe tipli heksaqonal quruluşdan əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənə bilər. Biz aşağıdakı şəkildə göstərilən üç yeni struktur modeli təklif etdik 2b-d.



Şəkil 2. GaInSe_2 kristal strukturunun müxtəlif 3D modelləri: a) heksaqonal P-6m2 konfigurasiyası, [12]-də istifadə edilib. [7]; b) altıbucaqlı P63mc; c) triqonal P-3m1, d) rombik Pnnm.

NƏTİCƏLƏR

InSe-GaSe sistemində heksaqonal fazalı bərk məhlulun sahələri (oblastları) dəqiqləşdirilmişdir. Göstərilmişdir ki, InGaSe_2 tərkibi ilə InSe və GaSe ilkin komponentlərinin bərk məhlullarına aid olmayan yeni faza əmələ gəlir. InGaSe_2 fazasının yeni struktur

modelləri təklif edilmişdir. Tetraqonal fazanın kristalları $\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}$ sintez edilmiş və strukturu təmizlənməmişdir. Bu faza üçün altıbucaqlıdan tetraqonal faza keçidi üçün temperatur intervalları müəyyən edilir. Alınan nəticələr GaSe-InSe sisteminin həm altıbucaqlı, həm də tetraqonal fazalarının sintezi üçün istifadə oluna bilər.

- [1] H. J. Deiseroth, D. Muller, H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. 525, 1985, 163.
- [2] M. Mobarak, H. Berger, G.F. Lorusso, V.Capozzic, G. Pernak, M. M. Ibrahim, G.Margaritondo. J. Phys. D: Appl. Phys. 30, 1997, 2509.
- [3] M. Mobarak. Physica B 404, 2009, 1259.
- [4] R.H. Al Orainy. Acta Phys. Polonica A, 121(3), 2012, 666.
- [5] E. Godjaev, Z. Jahangirli, P. Alieva, Kh. Khalilova, T. Musaev. Open J. Inorg. Nonmetall. Mater. 3, 2013, 1.

- [6] E.M. Gojaeva, Z.A. Jaxhangirli, R.S. Ragi-mova, P.F. Alieva. Inorg. Mater. 53(7), 2017, 670.
- [7] W.Ibarra-Hernández, H.Elsayed,A.H.Romero, A.Bautista-Hernández,D.Olguín,A.Cantarero. Phys. Rev. B 96, 2017, 035201.
- [8] J.A.A. Ketelaar, W.H. Hart, D. Polder. Z.Kristallographie. Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 144. 1977, 396.
- [9] S. Bradtmoeller, R. K. Kremer, P. Boettcher. Z. Anorg. Allg. Chem. 620, 1994, 1073-1080.
- [10] T.J. Wieting, J.L. Verble. Phys. Rev. B 5, 1972, 1473.

- [11] *M. Hayek, O. Brafman.* R.M.A. Lieth,: Phys. Rev. B8, 1973, 2772. 1985, 199.
- [12] *G. Ghemard, S. Jaulmes, J. Etienne, J. Flahaut.*, ActaCrystall. C, 39, 1983. 968. [15] *O. Tougait, J. A. Ibers.* Inorg. Chem. 39, 2000, 1790.
- [13] *J. Yao, D. Mei, L. Bai, Zh. Lin, W. Yin, P. Fu, Y. Wu.* Inorg. Chem. 49, 2010, 9212. [16] *K. Stoewe.* The phase transition of TlTe: crystal structure Journal of Solid State Chemistry, 2000, 149, 123-132.
- [14] *H.P. Trah, V. Kraemer.* Z. Kristallogr. 173,

Kamala Azizova Kamal

PROPERTIES OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF NEW INDIUM GALLIUM SELENIDES IN THE InSe-GaSe SYSTEM

The new solid solution phases crystallized in the hexagonal and tetragonal system were revealed in the GaSe-InSe system, and a new orthorhombic phase with a new type of structural blocks has been proposed. The structural features of the $In_{1-x}Ga_xSe$ solid solutions (where $0 \leq x \leq 1$) were studied using X-Ray Diffraction (XRD).

Камала Азизова Камал

СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НОВЫХ СЕЛЕНИДОВ ИНДИЙ-ГАЛЛИЯ В СИСТЕМЕ InSe-GaSe

В системе GaSe-InSe обнаружены новые фазы твердого раствора, кристаллизующиеся в гексагональной и тетрагональной системе, а также предложена новая орторомбическая фаза с новым типом структурных блоков. Структурные особенности твердых растворов $In_{1-x}Ga_xSe$ ($0 \leq x \leq 1$) изучены методом рентгеновской дифракции (XRD).

Qəbul olunma tarixi: 10.12.2024