

# AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

*Əlyazması hüququnda*

## **CuGaIn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, Ga<sub>0.5</sub>In<sub>1.5</sub>Se<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>SeTe və CuInZnSe<sub>3</sub> YARIMKEÇİRİCİLƏRİNİN QURULUŞ XÜSUSİYYƏTLƏRİ VƏ ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİ**

İxtisas: 2220.01 – Yarımkəçiricilər fizikası

Elmi sahəsi: Fizika

İddiaçı: **Sevinc İsmayıl qızı İbrahimova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim edilmiş dissertasiyanın

### **AVTOREFERATI**

**Bakı-2022**

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutu "Kristalloqrafiya" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: Fizika elmləri doktoru, dosent  
**Sakin Həmid oğlu Cabarov**

Rəsmi opponətlər: AMEA-nın müxbir üzvü,  
Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor  
**Səlimə İbrahim qızı Mehdiyeva**

Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor  
**Rəna Cümşüd qızı Qasımova**

Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor  
**Rəhim Səlim oğlu Mədətov**

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.14 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

AMEA-nın həqiqi üzvü,  
Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor  
**Nazim Timur oğlu Məmmədov**

Dissertasiya şurasının  
elmi kaibri:

Fizika elmləri doktoru, dosent  
**Rəfiqə Zabil qızı Mehdiyeva**

Elmi seminarın sədri:

Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, dosent  
**Tələt Rzaqulu oğlu Mehdiyev**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Dissertasiya işi  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  və  $\text{CuInZnSe}_3$  birləşmələrinin kristal quruluşlarının və bir sıra elektrofiziki xassələrinin tədqiqinə həsr edilmişdir. Xalkogenid yarımqeçiricilər müasir elektronikada geniş tətbiq edilən materiallardır. Ona görə də kristal quruluşları və elektrofiziki xassələri məlum olan tərkiblərdə anion-anion və ya kation-kation əvəzləmələri ilə yeni tərkiblərin sintezi və fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi, yeni funksional materialların axtarışı istiqamətində aparılan mühüm tədqiqatlardan hesab edilir. Materialların bir çox fiziki xassələri onların kristal quruluşlarından asılı olduğundan, alınmış yeni tərkiblərin quruluş xüsusiyyətlərinin müasir tədqiqat metodları ilə araşdırılması çox vacibdir. Rentgen difraksiyası, Raman spektroskopiyası kimi müasir tədqiqat metodları bərk cisimlərin kristal quruluşları və atom dinamikaları haqqında kifayət qədər dəqiq məlumat əldə etməyə imkan verir. Məlumdur ki, yarımqeçirici materialların tətbiq edildiyi bir çox cihaz və qurğularda qızma müşahidə edilə bilər. Xüsusilə bu materialların kosmik aparatlarda, peyklərdə tətbiq edilməsi zamanı yüksək temperaturun bilavasitə təsiri olduğu üçün yeni sintez edilmiş materialların müxtəlif fiziki xassələrinə temperaturun təsirinin tədqiqi, onların praktiki tətbiq imkanlarını artırır. İstilikkeçirmə, istidən genişlənmə kimi fiziki proseslərin öyrənilməsi müxtəlif termodinamik şəraitlərdə bu materialların öz xassələrini saxlaya bilməsi haqqında məlumat verir. Termik analizlərin aparılması isə kristallarda baş verən faza keçidləri, parçalanma, oksidləşmə, ərimə kimi bir çox proseslərin öyrənilməsinə köməklik göstərir.

Yarımqeçirici materialların elektrik və dielektrik xassələrinin tədqiq edilməsi, onlar əsasında müxtəlif temperatur intervalında işləyən çeviricilərin yaradılması üçün vacib olan bir çox parametrlərin təyininə imkan verir. Xüsusilə də, temperaturun təsiri ilə bu xassələrin dəyişməsinin öyrənilməsi, materialların öz baza xassələrinin saxladıkları temperatur intervalını müəyyən etməyə imkan verir.

Yuxarıda göstərilənləri nəzərə alaraq məlum binar ( $\text{GaSe}$ ,  $\text{InSe}$ ) və üçqat ( $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ) yarımqeçirici xalkogenidlərdə kation-

kation əvəzləmələri aparılmaqla  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  və  $\text{CuInZnSe}_3$  birləşmələri sintez edilmiş, ilk dəfə olaraq onların quruluş xüsusiyyətləri və müxtəlif elektrofiziki xassələri tədqiq edilmişdir.

Dissertasiya işi, Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunun Kristalloqrafiya laboratoriyasının elmi tədqiqat planına əsasən yerinə yetirilmişdir.

### **Tədqiqatın obyektı və predmeti:**

Tədqiqat obyektləri olaraq  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$ ,  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  və  $\text{CuInZnSe}_3$  yarımkəçirici xalkogenidlər götürülmüşdür. Göstərilən birləşmələr yaxın xassələrə malik element atomlarından sintez edilsələr də müxtəlif stexiometrik miqdarda götürüldüklərindən fərqli kristal quruluşa malik olduqlarına görə onların kristal quruluşlarının və elektrofiziki xassələrinin birgə öyrənilməsi bu materialların tətbiqi üçün yeni imkanlar yaradır.

### **Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri:**

Dissertasiya işinin məqsədi  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  və  $\text{CuInZnSe}_3$  yarımkəçirici xalkogenid birləşmələrinin kristal quruluşları, atom dinamikaları, termik və elektrik xassələrinin xüsusiyyətləri və onlar arasında korrelyasiyanın müəyyənləşdirilməsidir.

Dissertasiya mövzusunun məqsədində irəli sürülən məsələlərin uğurlu həllini təmin etmək üçün aşağıda qeyd edilən konkret məsələlərin həlli nəzərdə tutulmuşdur:

- Cu, In, Ga, Zn – Se, Te sistemlərində formalaşan  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$ ,  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$ ,  $\text{CuInZnSe}_3$  tərkiblərinin sintezi;
- Müxtəlif stexiometrik nisbətlərdə götürülmüş Cu, In, Ga, Zn, Se və Te elementləri əsasında sintez edilmiş  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$ ,  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  və  $\text{CuInZnSe}_3$  kristallarının kristalloqrafik parametrlərinin (fəza qrupu, sinqoniyası, qəfəs parametrləri, atom koordinatları) təyini;
- Sintez olunmuş maddələrin termik xassələrini öyrənməklə, yüksək temperaturun təsiri ilə termodinamik parametrlərin təyini;

- $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  və  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$  xalkogenid birləşmələrinin, uyğun olaraq  $80\text{K} \leq T \leq 320\text{K}$  və  $300\text{K} \leq T \leq 450\text{K}$  temperaturalar oblastında elektrofiziki xassələrinin öyrənilməsi;
- $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsinin  $280\text{K} \leq T \leq 850\text{K}$  temperaturalar oblastında elektrik keçiriciliyinin və termoelektrik hərəkət qüvvəsinin təyini;
- $\text{CuInZnSe}_3$  birləşməsinin  $308\text{K} \leq T \leq 473\text{K}$  temperatur oblastında və müxtəlif tezliklərdə elektrik keçiriciliyinin və dielektrik nüfuzluğunun təyini.

### **Tədqiqat metodları:**

Tədqiqat obyektlərinin quruluş faza analizlərini aparmaq və kristal quruluşlarını təyin etmək üçün rentgen difraksiya, atom dinamikasını tədqiq etmək üçün isə Raman spektroskopiyası metodlarından istifadə edilmişdir. Bu metodlar bərk cisimlərin kristal quruluşları, atom dinamikası, quruluş faza keçidləri haqqında müxtəlif məlumatların alınması üçün ən etibarlı eksperimental metodlar hesab olunurlar. Müasir rentgen difraksiya cihazları qısa müddət ərzində yüksək dəqiqlikli tədqiqatlar aparmağa, yalnız qəfəs parametrlərini deyil, atomların kristal qəfəsdəki koordinatlarını təyin edərək atomlararası məsafələri və rəbitələrarası bucaqları da təyin etməyə imkan verir.

Tədqiqat obyektlərinin fiziki xassələri bir neçə metodla tədqiq edilmişdir: Sistemlərin termik xassələri yüksək temperaturalar oblastında Diferensial skanedic kalorimetrdə, elektrik keçiriciliyi və termoelektrik hərəkət qüvvəsinin ölçülməsi dördzondlu üsullə yerinə yetirilmişdir. Dielektrik xassələri standart metodla yüksək temperatur və müxtəlif tezliklərdə elektrik tutumunu təyin edərək öyrənilmişdir.

Rentgen difraksiyası mənzərələri Ritveld metodu vasitəsilə "TOPAS" və "FullProf" proqramlarından istifadə edilməklə analiz edilmişdir. Müxtəlif tərkiblər üçün kristal quruluşların və parametrlərin temperatur asılılıqlarının qurulmasında və interpretasiya edilməsində Origin 9, DIAMOND 3.2 proqramlarından istifadə edilmişdir.

### **Müdafiyə çıxarılan əsas müddəalar:**

1. 350-1200K temperatur oblastında  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  birləşməsinin kristal quruluşu,  $350\text{K} \leq T \leq 1200\text{K}$  temperatur oblastında istidən genişlənmə əmsallarının hesablanması;
2.  $220\text{K} \leq T \leq 285\text{K}$  temperatur oblastında  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  birləşməsinin elektrik keçiriciliyi, temperaturun təsiri ilə dərin səviyyələrdəki yükdaşıyıcıların aktivləşməsi;
3.  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$  birləşməsində kation-kation əvəzləmələri zamanı poliedrlərin formalaşması, bipiramidaların və tetraedrlərin yaranması;
4. 300-450K temperatur intervalında  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$  birləşməsinin elektrik keçiriciliyi, yükdaşıyıcıların aktivləşmə enerjisinin hesablanması;
5. 280-850K temperatur intervalında  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsinin xüsusi müqavimətinin və elektrik keçiriciliyinin təyini;
6.  $\text{CuInZnSe}_3$  birləşməsinin sintezi, onun kristalloqrafik parametrlərinin müəyyən edilməsi;
7. 25Hs-1MHs tezlik və 303-473K temperatur intervalında  $\text{CuInZnSe}_3$  birləşməsinin elektrik və dielektrik xassələri.

### **Tədqiqatın elmi yeniliyi:**

- 350-1200K temperatur oblastında  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  birləşməsinin kristal quruluşu tədqiq edilmiş və kristalloqrafik parametrləri təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, göstərilən temperatur intervalında  $I\bar{4}$  fəza qruplu tetraqonal kristal quruluş saxlanılır və quruluş fəza keçidi baş vermir.
- $220\text{K} \leq T \leq 285\text{K}$  temperatur oblastında  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  birləşməsinin elektrik keçiriciliyi tədqiq edilərək müəyyən edilmişdir ki, göstərilən temperatur intervalında elektrik keçiriciliyinin dəyişməsi 3 oblastdan ibarətdir. Hər bir oblast üçün keçiriciliyin mexanizmi müəyyən edilmişdir.
- 300-450K temperatur intervalında  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$  birləşməsində elektrik keçiriciliyi tədqiq edilmiş, 300-350K və 350-410K temperatur intervallarında yükdaşıyıcıların aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır ( $\Delta E_1 = 0.85 \text{ eV}$ ,  $\Delta E_2 = 0.92 \text{ eV}$ ).

- $280\text{K} \leq T \leq 850\text{K}$  temperatur intervalında  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsində elektrik keçiriciliyi təyin edilərək müəyyən edilmişdir ki,  $540\text{K}$  və  $720\text{K}$  temperaturlarda müşahidə olunan quruluş faza keçidləri xüsusi müqavimətin və elektrik keçiriciliyinin həmin temperaturlarda müəyyən dəyişmələrinə gətirir:  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığının 3 hissədən ibarət olduğu müəyyən edilmişdir. 1-ci hissədə temperaturun qiyməti artdıqca keçiriciliyin qiymətində  $\sigma_{(280\text{K})} = 19.87 \cdot 10^{-7} \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ -dən  $\sigma_{(550\text{K})} = 7.14 \cdot 10^{-7} \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ -dək azalma müşahidə olunmuşdur. 2-ci hissədə  $550\text{K} \leq T \leq 720\text{K}$  intervalında anomaliya müşahidə edilmişdir. 3-cü hissədə temperaturun  $720\text{K} \leq T \leq 810\text{K}$  intervalında keçiriciliyin qiyməti  $\sigma_{(810\text{K})} = 2.10 \cdot 10^{-7} \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ -dək azalmış,  $T \geq 810\text{K}$  temperaturlarda isə doyma halı baş vermişdir.
- $25\text{Hs}$ - $1\text{MHs}$  tezlik və  $308\text{K} \leq T \leq 473\text{K}$  temperatur intervallarında  $\text{CuInZnSe}_3$  birləşməsinin elektrik xassələri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki,  $338\text{K}$  temperaturundan başlayaraq kristalda dayaz səviyyələrdəki yükdaşıyıcılar,  $378\text{K}$ -dən yuxarı temperaturlarda isə daha dərin səviyyələrdəki yükdaşıyıcılar aktivləşir. Həmin səviyyələr təxminən  $418\text{K}$ -də tam aktivləşir və keçiricilikdə doyma yaranır. Dəyişən tezlikli elektrik sahəsinin təsiri ilə yükdaşıyıcıların aktivləşməsi  $f \geq 10^4$  Hs tezlikdə başlayır.

### **Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti:**

Mövzu üçün seçilən obyektlərin zonalararası düz keçidli yarımkəçiricilər qrupuna aid olmalarına görə onlar bir sıra optoelektron cihazlar sənayesində effektiv günəş enerji çeviricilərinin, infraqırmızı dedektorların, müxtəlif növ heteroquruluşların və digər qurğuların hazırlanmasında istifadə edilə bilər. Bu birləşmələrin kristal quruluşlarının tədqiqi nəticəsində alınmış məlumatlar, həm onlar əsasında daha mürəkkəb materialların alınmasında, həm də bu birləşmələr əsasında model obyektlərin qurulmasında istifadə edilə bilər. Bu modelin qurulması, təcrübədə tədqiqi mümkün olmayan xassələrin araşdırılması və ya təcrübədən alınacaq məlumatların əvvəlcədən proqnozlaşdırılması məqsədi ilə nəzəri hesablamaların aparılması üçün əhəmiyyətlidir. Elektrofiziki xassələr zamanı alınmış

məlumatlar isə bu materiallar əsasında müxtəlif şəraitlərdə işləyə bilən çeviricilərin yaradılması üçün mühüm əhəmiyyətə malikdir.

### **Aprobasiyası və tətbiqi:**

Dissertasiya işində alınmış ayrı-ayrı tədqiqatların nəticələri aşağıdakı beynəlxalq və respublika səviyyəli konfranslarda müzakirə edilmişdir:

- International Conference “Modern Trends in Physics”, 20-22 April 2017, Baku, Azerbaijan.
- “II International Ankara Conference of Scientific Research”, 6-8 March 2020, Ankara, Turkey.
- IV International Scientific Conference of Young Researchers devoted to the 98<sup>th</sup> anniversary of AZERBAIJANI national leader Heydar Aliyev, 29-30 April 2021, Khirdalan, Azerbaijan.
- Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», 12-17 Сентября 2021 г., Махачкала, Россия.
- The 10<sup>th</sup> International Conference: “Technical Thermodynamics: Thermophysical Properties and Energy Systems (THERMAM)” 9 September 2021, Rostock, Germany.
- IX International Scientific Conference “Actual problems of solid state physics (APSSP-2021)”, 22-26 November 2021, Minsk, Belarus.

Dissertasiyanın əsas nəticələri 16 elmi işdə dərc edilmişdir. Onlardan 10-u məqalə (o cümlədən 7-si Web of Science platformasına daxil Q4 kateqoriyalı, biri isə Q1 kateqoriyalı jurnal) və 6-sı konfrans materialıdır (o cümlədən 4-ü xaricdə təşkil olunmuş beynəlxalq konfrans). Alınmış nəticələr Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunun elmi-tədqiqatlarının hesabatlarında dərc olunmuşdur.

### **Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı:**

Dissertasiya işi, Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunun “Kristalloqrafiya” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.



## **Tədqiqatın strukturu və həcmi:**

Dissertasiya işi girişdən, dörd fəsildən, əsas nəticələrdən və 162 adda istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İş ümumilikdə 150 səhifədən, 37 şəkildən, 11 cədvəldən, birinci fəsil: 49569, ikinci fəsil: 23513, üçüncü fəsil: 42552., dördüncü fəsil 43705 və ümumilikdə 220887 işarədən ibarətdir.

## **İŞİN MƏZMUNU**

**Girişdə**, dissertasiya işinin mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, dissertasiya işinin əsas məqsədi, elmi yeniliklər, işin elmi və praktiki əhəmiyyəti, qarşıya qoyulmuş məqsəd və müdafiəyə çıxarılan müddəalar, işin aprobeiyası, tədqiqat metodları haqqında məlumat verilmişdir.

Dissertasiya işinin **birinci fəsl**i, tədqiqat obyektlərinin kristal quruluşlarının və müxtəlif fiziki xassələrinə aid aparılmış tədqiqatların ədəbiyyat icmalına həsr edilmişdir.  $A^{III} - B^{VI}$  ( $A = Ga, In; B = Se, S, Te$ ),  $ABX_2$  ( $A = Cu; B = Fe, Ga, In; X = S, Se, Te$ ),  $AB_2X_4$  ( $A = Zn; B = Ga, In, Al$ ) birləşmələrinin kristal quruluşlarının və elektrofiziki xassələrinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələr geniş şəkildə təhlil edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, xalkogenid yarımkəçiricilərin kristallokimyəvi və kristallofiziki xassələrinin oxşar cəhətlərinin olmasına baxmayaraq elektrofiziki xassələrinə görə onlar arasında kifayət qədər ciddi fərqlər mövcuddur. Bu tərkiblərin quruluş xüsusiyyətləri əsasən xalkogen atomlarının metal atomları ilə birlikdə əmələ gətirdikləri tetraedrlər ilə izah edilir. Metal-xalkogen kovalent rabitələrinin sayından asılı olaraq oktaedrlər və bipiramidalarda yaranması mümkündür.

Birləşmələrin fiziki xassələrindəki fərqlər əsasən bu tərkiblərin elektron quruluşları ilə əlaqədardır. Kristal quruluşda yerləşən atomların xüsusiyyətlərindən asılı olaraq elektron quruluş da fərqli olur. Ona görə də tərkib dəyişdikcə elektrik xassələrində də dəyişikliklər müşahidə edilir. Belə ki,  $ABX_2$  tip xalkopirit quruluşlarda qadağan zolağın eni kiçik olur. Buna uyğun olaraq elektrik keçiriciliyinin qiyməti böyük olur.  $AB_2X_4$  tip birləşmələrdə

isə bu prosesin əksi müşahidə edilir. Qadağan zolağın eni böyük, elektrik keçiriciliyinin qiyməti isə kiçik olur. Göründüyü kimi eyni atomlardan təşkil olunmalarına baxmayaraq, elementlərin konsentrasiyasının fərqli olduğu tərkiblərin fiziki xassələri də müxtəlif olur.

Fəslin sonunda dissertasiya mövzusu əsaslandırılmış, işin aparılmasının əhəmiyyəti göstərilmişdir. Göstərilmişdir ki, yarımkəçirici xalkogenid birləşmələrin kristal quruluşları və elektrofiziki xassələri uzun illər tədqiq edilməsinə baxmayaraq, yenə də bu istiqamətdə tədqiqatlara ehtiyac vardır. Xüsusilə, kation-kation əvəzləmələri vasitəsilə yeni tərkiblərin alınması və onlarda maraqlı fiziki xassələrin formalaşmasının quruluş aspektlərinin izah edilməsində suallar qalmaqdadır. Məlumdur ki, elementlərin dövrü cədvəlində yerləşən yaxın ion radiusuna və eyni tip xassələrə malik olan element atomları kristal quruluşda bir-birlərini əvəz edə bilirlər. Bu səbəbdən belə əvəzləmələr zamanı kristal quruluşda baş verən dəyişikliklərlə materialların fiziki-kimyəvi xassələrini idarə etmək mümkündür. Ona görə yeni tərkiblərin alınması və onların fiziki xassələrinin tədqiqi yarımkəçiricilər fizikasının əsas istiqamətlərindəndir. Selen atomları mis, sink, gallium və indium atomları ilə birləşərək müxtəlif tərkiblər əmələ gətirirlər. Bu maddələrin kimyəvi tərkibi sintez şərtlərindən və sintez prosesi zamanı elementlərin götürülmüş stexiometrik miqdarından asılıdır. Məlumdur ki, bəzi element atomları müxtəlif valentliklər göstərdiyindən bu valentliklərlə əmələ gələn tərkiblərin yalnız kimyəvi formullarında deyil, ümumilikdə bu tərkiblərin fiziki-kimyəvi xassələrində fərqlər yaranır.

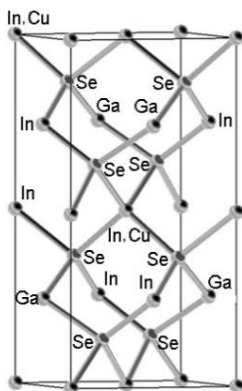
**İkinci fəsil**, tədqiq edilmiş xalkogenid birləşmələrin sintezi, onların kristal quruluşlarının və elektrofiziki xassələrinin tədqiqi zamanı istifadə edilmiş cihaz və qurğular, tədqiqat metodları və alınmış nəticələrin analizində istifadə edilmiş üsullar haqqında geniş məlumat verilmişdir.  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  və  $\text{CuInZnSe}_3$  birləşmələrinin kristal quruluşları rentgen difraksiya metodu ilə tədqiq edilmişdir. Rentgen difraksiyası spektlərinin analizi üçün TOPAS, Fullprof proqramları və Ritveld metodu haqqında məlumat təqdim edilmişdir. Nümunələrin atom dinamikasının tədqiqi

üçün istifadə edilmiş Raman spektroskopiya metodunun üstünlükləri göstərilmişdir.

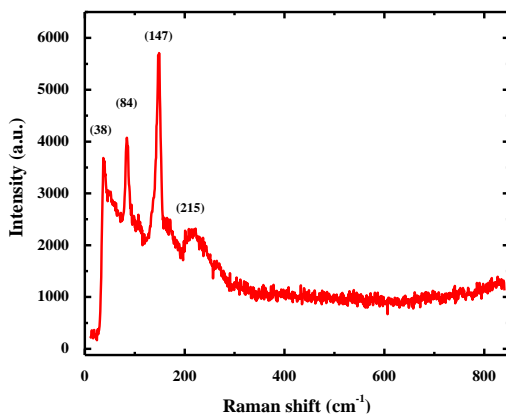
Nümunələrin termik xüsusiyyətləri  $300K \leq T \leq 1200K$  temperatur intervalında Diferensial skanedici kalorimetriya (DSK) metodu ilə öyrənilmişdir. Tədqiqatlar xüsusi ampulada vakuum şəraitində «Jupiter» STA 449F3 (Netzsch, Almaniya) kalorimetrində aparılmışdır. DSK spektrinin analizi zamanı parçalanma, oksidləşmə, faza keçidləri kimi fiziki-kimyəvi prosesləri öyrənmək və bu proseslər zamanı termodinamik parametrləri təyin etmək mümkündür.

$CuGaIn_2Se_5$ ,  $Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$ ,  $Cu_3SeTe$  və  $CuInZnSe_3$  xalkogenid yarımkəçirici birləşmələrin elektrofiziki xassələrinin öyrənilməsində müxtəlif metodlardan və cihazlardan istifadə edilərək kompleks tədqiqatlar aparılmışdır. Tədqiqatlar zamanı əsasən birləşmələrin müxtəlif temperatur oblastında elektrik keçiriciliyi tədqiq edilmişdir. Lakin bir çox fiziki proseslərin izahı məqsədi ilə paralel olaraq həm də bu birləşmələrin termoelektrik hərəkət qüvvəsi, dielektrik nüfuzluğu, dielektrik itkisi təyin edilmişdir. Tədqiqatlar zamanı TEC-41, B5-49 cərəyan mənbələrindən, B7-21A universal voltmetrindən, P33 rezistorundan və E6-13A teraohmmetrdən, МНППИ E7-21 RLC ölçü cihazından istifadə edilmişdir.

**Üçüncü fəsil**,  $CuGaIn_2Se_5$ ,  $Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$ ,  $Cu_3SeTe$  və  $CuInZnSe_3$  yarımkəçirici birləşmələrinin kristal quruluşlarının rentgen difraksiya metodu ilə öyrənilməsinə həsr edilmişdir.  $CuGaIn_2Se_5$  birləşməsinin kristal quruluşu tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda və normal şəraitdə bu birləşmənin kristal quruluşu  $I\bar{4}$  (82) fəza qruplu tetraqonal simmetriyaya uyğun gəlir (Şəkil 1). Qəfəs parametrlərinin qiymətləri:  $a=b=5.6689(2)\text{Å}$ ,  $c=11.3289(7)\text{Å}$  müəyyən edilmişdir. 350-1200K temperatur intervalında aparılmış tədqiqatlar zamanı müəyyən edilmişdir ki, yüksək temperatur oblastında quruluş faza keçidi baş vermir və tetraqonal kristal quruluş saxlanılır. Temperaturun təsiri ilə qəfəs parametrlərinin qiymətlərində artma baş vermişdir ki, buna əsasən istilikdən genişlənmə əmsalları hesablanmışdır.



Şəkil 1.  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  birləşməsinin kristal quruluşunun müxtəlif təsvirləri.

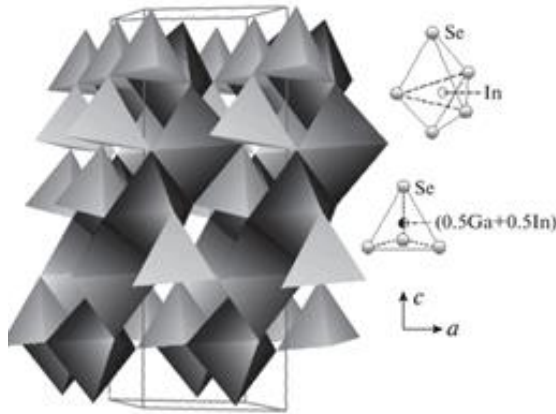


Şəkil 2.  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  birləşməsinin Raman spektri.

$\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  xalkogenid birləşməsinin atom dinamikası otaq temperaturunda Raman spektroskopiyası metodu ilə öyrənilmişdir. Analiz nəticəsində müəyyən edilmişdir ki,  $\nu = 0\text{--}800\text{cm}^{-1}$  tezlik intervalında alınmış spektrdə 4 əsas rəqs modu müşahidə edilir, bunlar:  $\nu_1 = 38\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 84\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 147\text{cm}^{-1}$  və  $\nu_4 = 217\text{cm}^{-1}$ . Bu rəqs modları Cu – Se, In – Se və Ga – Se rabitələrinin rəqs tezliklərinə uyğun gəlmişdir. Riyazi funksiyalarla analiz edilmiş Raman spektri şəkil 2-də verilmişdir.  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  birləşməsinin Raman spektrinin analizi əvvəlki tədqiqatlar nəticəsində Cu – Se, In – Se və Ga – Se

xalkogenid yarımkəçirici sistemləri üçün alınmış məlumatlar əsasında aparılmışdır.

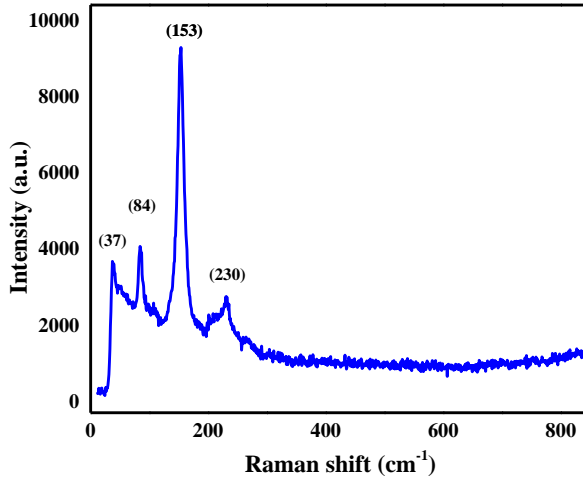
$Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$  xalkogenid birləşməsinin kristal quruluşu rentgen difraksiya metodu ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmənin kristal quruluşu heksaqonal sinqoniyaya və  $P6_1$  fəza qrupuna uyğun gəlir (Şəkil 3). Qəfəs parametrləri üçün:  $a = b = 7.0513\text{Å}$ ,  $c = 19.1482\text{Å}$  qiymətləri təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki,  $Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$  xalkogenid birləşməsinin kristal quruluşu poliedrlərdən, poliedrlər isə tetraedrlərdən və bu tetraedrlərin birləşməsindən əmələ gələn bipiramidalardan ibarətdir. In metal atomları kristal qəfəsdə iki müxtəlif mövqedə dayanırlar. Onlardan biri  $InSe_5$  bipiramidalarının mərkəzi, digəri isə  $InSe_4$  tetraedrlərinin mərkəzidir. Ga metal atomları isə In atomlarından fərqli olaraq yalnız bir mövqə tuta bilirlər. Beləliklə də, onlar tetraedrlərin mərkəzində dayanmış metal atomlarını əvəz edə bilirlər.



**Şəkil 3.  $Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$  birləşməsinin kristal quruluşu.**

$Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$  xalkogenid birləşməsinin atom dinamikasının tədqiqatları Raman spektroskopiyası metodu ilə aparılmışdır. Təcrübələr otaq temperaturunda və normal şəraitdə Nanofinder 30 Raman spektrometrində Nd:YAG lazeri ilə ( $\lambda = 532\text{ nm}$ ) yerinə yetirilmişdir. Alınmış Raman spektri şəkil 4 -də verilmişdir. Raman spektrinin analizi əvvəlki tədqiqatlar nəticəsində In – Se və Ga – Se

sistemləri üçün alınmış məlumatlar əsasında aparılmışdır.  $\nu = 0 - 800\text{sm}^{-1}$  tezlik intervalında alınmış spektrdə 4 əsas rəqs modları müşahidə edilmişdir:  $\nu_1 = 37\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 84\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 153\text{sm}^{-1}$  və  $\nu_4 = 230\text{sm}^{-1}$ . In atomları Se atomları ilə kovalent rabitələr əmələ gətirərkən yaranan poliedrlər bipiramidalar şəklində olurlar. InSe<sub>5</sub> bipiramidalarının rəqs tezlikləri:  $\nu_1 = 37\text{sm}^{-1}$  və  $\nu_2 = 84\text{sm}^{-1}$  qiymətlərinə malikdirlər. Rabitələrdə Ga atomları iştirak edərkən atomlararası məsafələr kiçilir və bu zaman poliedrlər tetraedrlər olurlar. In(Ga)Se<sub>4</sub> bipiramidalarının rəqs tezlikləri:  $\nu_3 = 153\text{sm}^{-1}$  və  $\nu_4 = 230\text{sm}^{-1}$  qiymətlərinə malikdirlər.

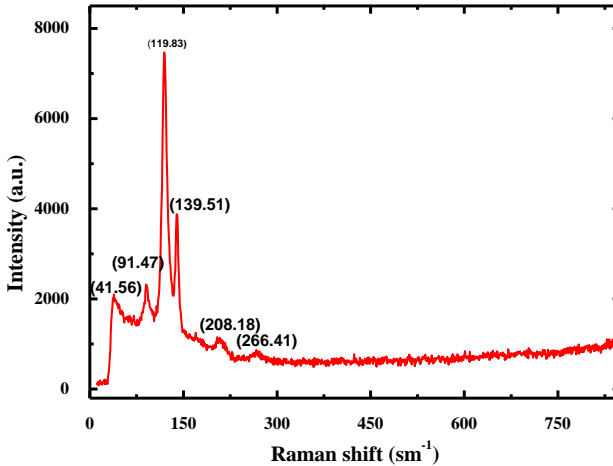


**Şəkil 4. Ga<sub>0.5</sub>In<sub>1.5</sub>Se<sub>3</sub> birləşməsinin Raman spektri.**

Se və Te atomlarının bərabər konsentrasiyası ilə Cu<sub>3</sub>SeTe birləşməsi sintez edilmiş və Rentgen difraksiya metodu ilə bu birləşmənin kristal quruluşu tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmənin kristal quruluşu  $P\bar{4}3m$  fəza qruplu kubik simmetriyaya uyğun gəlir. Qəfəs parametrlərinin qiymətləri:  $a=b=c=7.3062\text{Å}$  müəyyən edilmişdir. Kristal quruluşda selen və tellur atomları bərabər konsentrasiya ilə paylandıqda kristal quruluşun simmetriyası yüksəlir və Cu<sub>3</sub>SeTe birləşməsində kubik sinqoniyaya

malik yüksək simmetriyalı kristal quruluş formalaşır. Quruluş tədqiqatları nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, anion-anion əvəzləmələri zamanı daha mükəmməl sistemə malik kristal quruluşu əmələ gəlir.

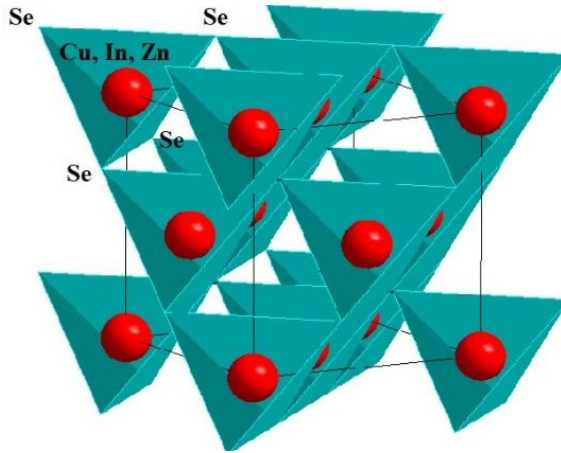
$\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsinin otaq temperaturunda və normal şəraitdə Raman spektroskopiyası tədqiqatları aparılmışdır. Nanofinder 30 Raman spektrometrində alınmış Raman spektri şəkil 5-də göstərilmişdir. Spektrin analizi zamanı müəyyən edilmişdir ki, tezliyin  $\nu = 0 - 800\text{sm}^{-1}$  intervalında 6 Raman modu müşahidə edilir. Bu modlar:  $\nu_1=41.56\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu_2=91.47\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu_3=119.83\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu_4=139.51\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu_5=208.18\text{sm}^{-1}$  və  $\nu_6=266.41\text{sm}^{-1}$ .  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  xalkogenid birləşməsinin təcrübi olaraq alınmış Raman modlarının tezliklərinin qiymətlərini Cu-Se və Cu-Te sistemləri üçün alınmış Raman modlarının tezliklərinin qiymətləri ilə müqayisə etdikdə görürük ki, tezlikləri  $\nu_1=41.56\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu_5=208.18\text{sm}^{-1}$  və  $\nu_6=266.41\text{sm}^{-1}$  olan rəqs modları Cu-Se və Se-Se rabitələrinə,  $\nu_2=91.47\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu_3=119.83\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu_4=139.51\text{sm}^{-1}$  Raman modları Cu-Te və Se-Se rabitələrinə uyğundur.



**Şəkil 5.  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsinin Raman spektri.**

$\text{CuInZnSe}_3$  birləşməsi birfazlı halda sintez edilmiş, onun kristal quruluşu tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu

birləşməsinin kristal quruluşu yüksək simmetriyalı kubik sinqoniyaya uyğun gəlir (Şəkil 6).

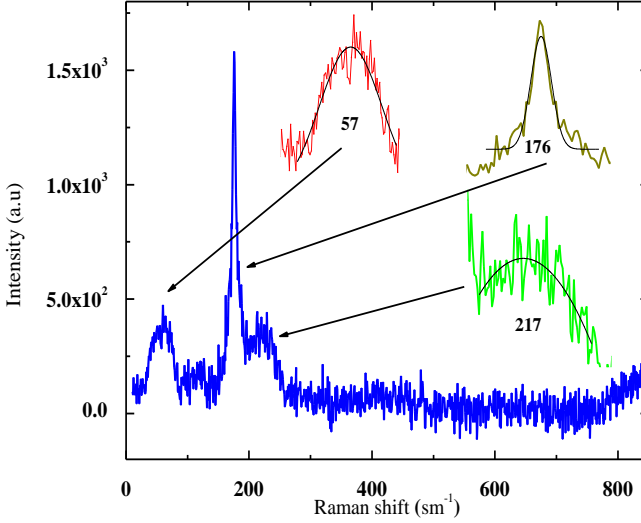


**Şəkil 6. CuInZnSe<sub>3</sub> birləşməsinin kristal quruluşu.**

Atom koordinatlarının qiymətləri təyin edilmiş və göstərilmişdir ki, Cu, In və Zn metalları eyni kristalloqrafik mövqedə, kristal qəfəsin düyünlərində qərarlaşırlar. Se atomları isə metal atomları ilə kovalent rabitələr əmələ gətirərək tetraedrlərdən ibarət kristal quruluş formalaşdırırlar. Kristal qəfəsin fəza qrupu  $F\bar{4}3m$ , qəfəs parametrləri isə:  $a = b = c = 5.7877 \text{ \AA}$  qiymətlərinə uyğun gəlmişdir.

Me –Se rabitələrinin və bu rabitələrin əmələ gətirdikləri  $\text{MeSe}_4$  tetraedrlərin rəqs modlarının öyrənilməsi məqsədi ilə Raman spektroskopiyası metodu ilə  $\text{CuInZnSe}_3$  birləşməsinin atom dinamikası tədqiqatları aparılmışdır. Otaq temperaturunda alınmış Raman spektri şəkil 7-də verilmişdir.  $\nu=0-850\text{sm}^{-1}$  tezlik intervalında alınmış spektrdə üç rəqs modu müşahidə edilmişdir. Bu rəqs modlarının tezlikləri  $\nu_1=57\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu_2=178\text{sm}^{-1}$  və  $\nu_3=217\text{sm}^{-1}$ -dir. Göründüyü kimi kristal quruluşun simmetriyasının yüksək olması səbəbindən bir əsas və onunla yanaşı daha iki maksimum müşahidə edilmişdir. Bizim tədqiqatlarımızdan alınmış Raman modları Cu, In və Zn metallarının Se atomları ilə əmələ gətirdikləri  $\text{MeSe}_4$  tetraedrlərinin rəqslərinə uyğun gəlir.





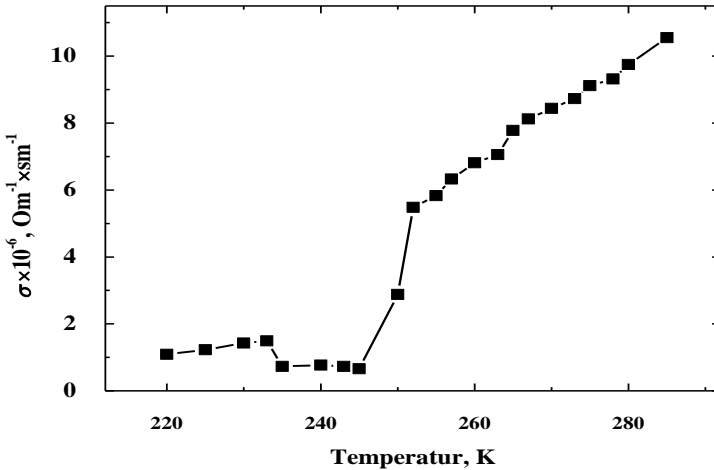
**Şəkil 7. CuInZnSe<sub>3</sub> birləşməsinin Raman spektri.**

CuGaIn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, Ga<sub>0.5</sub>In<sub>1.5</sub>Se<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>SeTe və CuInZnSe<sub>3</sub> yarımkəçirici xalkogenidlərin atom dinamikası Raman spektroskopiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Əsasən MeSe<sub>4</sub> tetraedrlərindən ibarət olan bu poliedrik quruluşlar üçün müəyyən edilmişdir ki, Raman spektrlərində müşahidə edilmiş maksimumlar əsasən Me–Se kovalent rabitələrinin və bu rabitələrin əmələ gətirdikləri poliedrlərin rəqslərinə uyğun gəlir.

**Dördüncü fəsil,** CuGaIn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, Ga<sub>0.5</sub>In<sub>1.5</sub>Se<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>SeTe və CuInZnSe<sub>3</sub> xalkogenid birləşmələrinin müxtəlif elektrofiziki xassələrinin tədqiqinə həsr edilmişdir. Bu yarımkəçiricilərin elektrofiziki xassələri temperaturun təsiri ilə tədqiq edilmişdir. CuGaIn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> birləşməsinin 220 K ≤ T ≤ 285K temperatur oblastında elektrik keçiriciliyinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, aşağı temperaturalarda bu birləşmə kifayət qədər yüksək müqavimətə və aşağı keçiriciliyə malikdir:

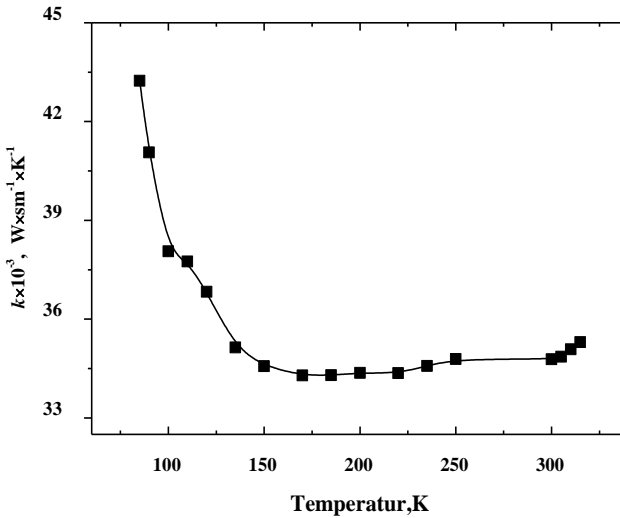
$\sigma \sim 10^{-6} \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ . 220K ≤ T ≤ 285K intervalında alınmış elektrik keçiriciliyin temperatur asılılığı şəkil 8-də verilmişdir. Temperaturun qiyməti yüksəldikcə T ~ 220K-dən başlayaraq keçiriciliyin qiymətində artma müşahidə edilmişdir. 220K ≤ T ≤ 235K temperatur intervalında

CuGaIn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> birləşməsində elektrik keçiriciliyi yarımkəçirici xalkogenid birləşmələrə məxsus keçiriciliyə uyğun gəlmişdir. 220K-də  $\sigma=1.09 \cdot 10^{-6} \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$  olmuş, 233K temperatúra qədər isə keçiricilik  $\sigma=1.49 \cdot 10^{-6} \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$  qiymətinə qədər yavaş sürətlə artmışdır. Temperaturun  $235\text{K} \leq T \leq 250\text{K}$  intervalında elektrik keçiriciliyində anomaliya müşahidə edilmişdir. Anomaliya nümunədə yükdaşıyıcıların kəskin şəkildə azalmasını göstərir ki, bu da əsasən quruluşda olan transformasiyalar ilə əlaqədar olaraq baş verən proseslərə uyğun gəlir. 235K-də keçiricilik  $\sigma=0.73 \cdot 10^{-6} \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$  olmuş, 245K-ə qədər isə keçiricilik  $\sigma=0.66 \cdot 10^{-6} \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$  qiymətinə qədər yavaş sürətlə azalmışdır.  $T \geq 250\text{K}$  temperaturlarda keçiriciliyin qiymətində sürətli artım müşahidə edilir ki, bu da istilik enerjisi hesabına yarımkəçirici kristalda yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının artmasının göstəricisidir. Bu cür yükdaşıyıcıların mənşəyinin aydınlaşdırılması maraq doğurmuşdur. 250K-də keçiriciliyin qiyməti  $\sigma=2.88 \cdot 10^{-6} \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ , 252K-də  $\sigma=5.48 \cdot 10^{-6} \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$  olmuş, 285K-ə qədər isə elektrik keçiriciliyinin qiymətində artım müşahidə olmuşdur:  $\sigma = 10.55 \cdot 10^{-6} \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ .



**Şəkil 8. CuGaIn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> birləşməsində elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı.**

İstilik enerjisinin daşınma xüsusiyyətləri haqqında məlumat almaq üçün  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  birləşməsinin  $80\text{K} \leq T \leq 320\text{K}$  temperatur intervalında istilikkeçirmə əmsalı tədqiq edilmişdir<sup>1</sup>. Alınmış nəticələr şəkil 9-da verilmişdir. Şəkildən görünür ki, istilikkeçirmə əmsalı 80K-dən 170K-dək temperaturun artması ilə azalır. 170K-dən yuxarı temperaturlarda istilikkeçirmə əmsalının temperaturdan asılı olaraq qismən artması müşahidə olunur. Beləliklə, istilikkeçirmənin tədqiqindən aydın olur ki,  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  birləşməsində istilik enerjisi aşağı temperaturlarda fononlarla, 170K-dən yuxarı temperaturlarda isə həm də fotonlarla daşınır.



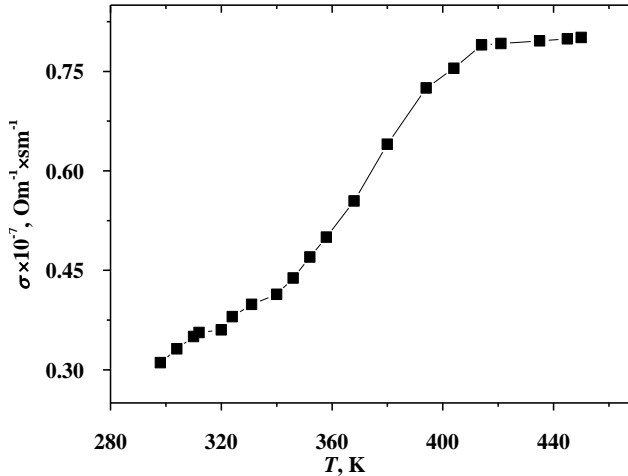
**Şəkil 9.  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  birləşməsində istilikkeçirmənin temperatur asılılığı.**

Yüksək temperaturlarda  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$  birləşməsinin elektrik xassələrinin öyrənilməsi məqsədi ilə 300–450K temperatur intervalında termoelektrik parametrləri: elektrik keçiriciliyi ( $\sigma$ ) və

<sup>1</sup> İbragimova S.I., Guseinov G.G., Ragimov S.S. Crystal structure and some physical properties of  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  // Crystallography Reports, -2019, Vol.64, -p.883-886.

termoelektrik hərəkət qüvvəsi (Termo e.h.q - S) tədqiq edilmişdir<sup>2</sup>.  $Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$  birləşməsində elektrik keçiriciliyinin 300-450K temperatur intervalında alınmış asılılığı şəkil 10-da verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı  $\sigma(T)$  üç əsas hissədən ibarətdir:

1.  $T = 300 - 350K - \Delta E_1$ -aktivləşmə enerjili artma intervalı;
2.  $T = 350 - 410K - \Delta E_2$ -aktivləşmə enerjili artma intervalı;
3.  $T = 410 - 450K$  doyma intervalı.



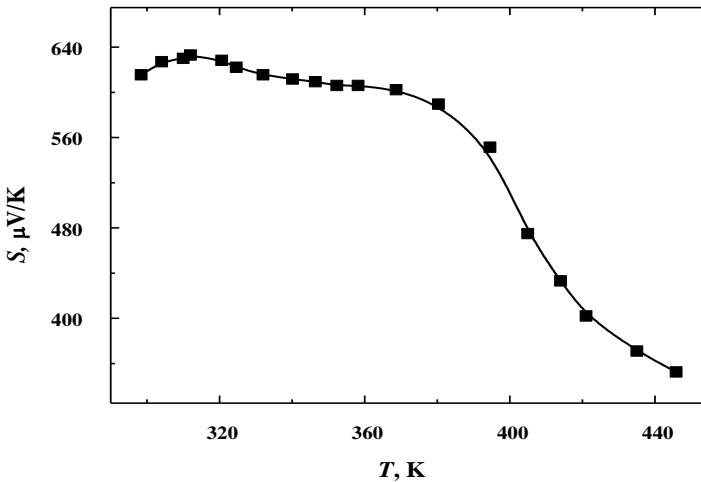
**Şəkil 10.  $Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$  birləşməsində elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı.**

Qəbul etmək olarki bu kristalda 2 aktivləşmə enerji səviyyələri mövcuddur:  $\Delta E_1 = 0.85\text{eV}$  və  $\Delta E_2 = 0.92\text{eV}$ . İlk olaraq temperaturun artması ilə  $\Delta E_1$  aktivləşmə enerji səviyyələrindəki yükdaşıyıcılar, 350K temperaturdan başlayaraq isə  $\Delta E_2$  aktivləşmə enerji səviyyələrindəki yükdaşıyıcılar aktivləşməyə başlayır. 410K temperaturda isə aktivləşmə başa çatdığından doyma halı baş verir.

<sup>2</sup> İbrahimova S., Əsgərzadə İ., Hüseynov Q. Crystal structure and thermoelectrical properties of  $Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$  solid solution // II international Ankara conference of scientific research, March 6-8, - Ankara: -2020, -p.267-274.

300 - 450K temperatur intervalında aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki,  $Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$  birləşməsinin elektrik keçiriciliyinə dərin səviyyələrdə olan yükdaşıyıcıların aktivləşməsi güclü təsir göstərir və keçiriciliyin qiymətində qismən intensivləşmə müşahidə olunur. Təcrübələrin aparıldığı başlanğıc və son temperaturlarda keçiricilik  $\frac{\sigma_{450}}{\sigma_{300}} = 2.4$  dəfə artmışdır.

$Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$  birləşməsinin 300 - 450K temperatur intervalında digər elektrofiziki xassələrinə necə təsir göstərməsini araşdırmaq məqsədi ilə termoelektrik hərəkət qüvvəsi tədqiq edilmişdir (Şəkil 11).

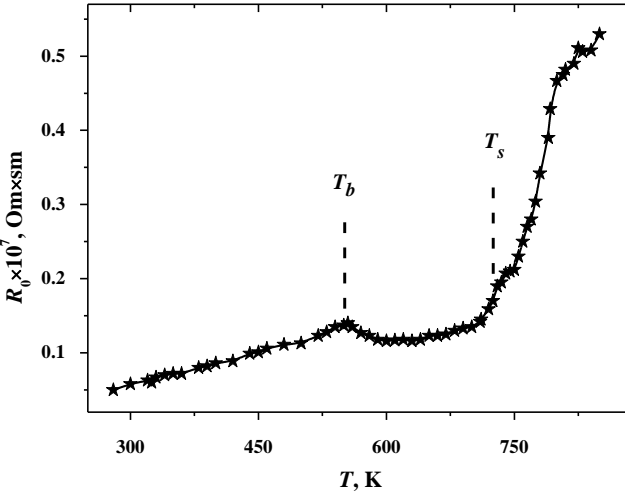


**Şəkil 11.  $Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$  birləşməsində termoelektrik hərəkət qüvvəsinin temperatur asılılığı.**

Şəkildə verilmiş termoelektrik hərəkət qüvvəsinin  $S(T)$  temperatur asılılığından görüldüyü kimi azalma monoton olaraq baş verməmiş və temperaturun qiyməti artdıqca yükdaşıyıcıların aktivləşmə enerjisinə uyğun olaraq mürəkkəb xarakterli dəyişmişdir. Termoelektrik hərəkət qüvvəsinin qiyməti  $T \leq 350$  K temperatur intervalında çox dəyişməmiş və təcrübə xətası tərtibində təxminən  $S = 620$ mkV/K qiymətinə bərabər olmuşdur. Temperaturun sonrakı artımında  $T \geq 360$ K temperatur intervalında isə termoe.h.q-nin

qiymətində monoton azalma müşahidə olunmuşdur. Bu azalma  $S \sim T^{-3.4}$  qanunu ilə baş vermişdir.

$\text{Cu}_3\text{SeTe}$  xalkogenid birləşməsinin elektrofiziki xassələrinə temperaturun təsirinin öyrənilməsi məqsədi ilə yüksək temperaturlar oblastında xüsusi müqavimətin (Şəkil 12) və elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı tədqiq edilmişdir<sup>3</sup> (Şəkil 13).

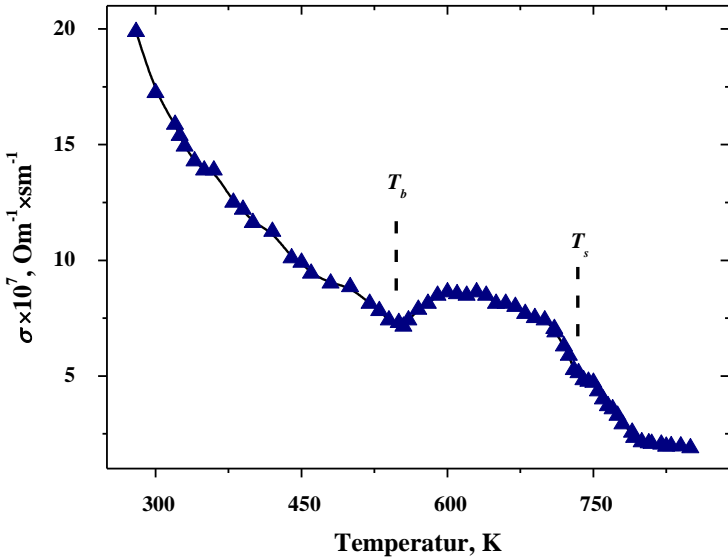


**Şəkil 12.  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsinin elektrik müqavimətinin temperatur asılılığı.**

Müəyyən olunmuşdur ki, bu birləşmənin elektrik xassələri yarımkeçiricilərlə müqayisədə daha çox metallara uyğun gəlmişdir. Şəkildən görünür ki,  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsinin xüsusi müqavimətinin temperatur asılılığı 3 hissədən ibarətdir. 1-ci hissədə metallara xas olan asılılığa uyğun olaraq temperaturun qiyməti artdıqca müqavimətin qiymətində də monoton olaraq artma müşahidə edilmişdir. 2-ci hissədə  $550\text{K} \leq T \leq 720\text{K}$  temperatur intervalında anomaliya, 3-cü

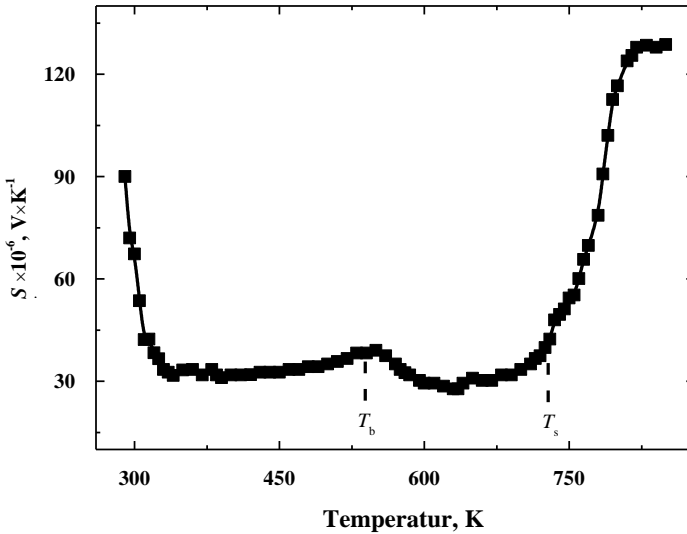
<sup>3</sup> Cabbarov A.İ., İbrahimova S.İ., Əliyeva N.A., Hüseynov Q.H.  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsinin elektrik və termoelektrik xassələri // AJP Fizika,-Bakı: -2019, vol. XXV, №2, -s.25-27.

hissədə  $720\text{K} \leq T \leq 810\text{K}$  temperatur intervalında müqavimətin qiymətində kəskin şəkildə artma müşahidə edilmişdir.  $T \geq 810\text{K}$  temperaturlarda isə doyma halı baş vermişdir. Elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığından (Şəkil 13) görünür ki, müqavimətin temperatur asılılığında olduğu kimi burada da müxtəlif oblastlar müşahidə edilmişdir. Yüksək temperaturlarda  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsində baş vermiş bu effekt, onun kristal quruluşu ilə əlaqədardır. Məlumdur ki, otaq temperaturunda və normal şəraitdə bu birləşmənin kristal quruluşu  $P\bar{4}3m$  fəza qruplu kubik simmetriyaya uyğun gəlir. Yüksək temperaturlarda  $700\text{ K}$  temperaturda  $F\bar{4}3n$  fəza qruplu kubik simmetriyalı quruluş faza keçidi baş vermişdir.  $540\text{ K}$  və  $720\text{K}$  temperaturlarda müşahidə edilmiş anomaliya  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsində baş vermiş quruluş faza keçidinə uyğun gəlmişdir. Bu temperaturlar faza keçidinin başlanğıc və son temperaturlarına uyğun olaraq  $T_b$  və  $T_s$  kimi qeyd edilmişdir.



**Şəkil 13.  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı.**

$\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsinin termoelektrik hərəkət qüvvəsinin temperatur asılılığından (Şəkil 14) görüldüyü kimi bu birləşmədə termoelektrik xassələrin dəyişmə xüsusiyyəti,  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$  tərkibində müşahidə edilmiş xassələrin əksini göstərir. Bu onunla əlaqədardır ki,  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsində qadağan olunmuş zolağın eni kiçikdir və buna görə də yükdaşıyıcılar asanlıqla keçirici zonaya keçə bilirlər. Ona görə də yüksək temperaturlar oblastında bu birləşmədə metallik xassələr müşahidə edilir.

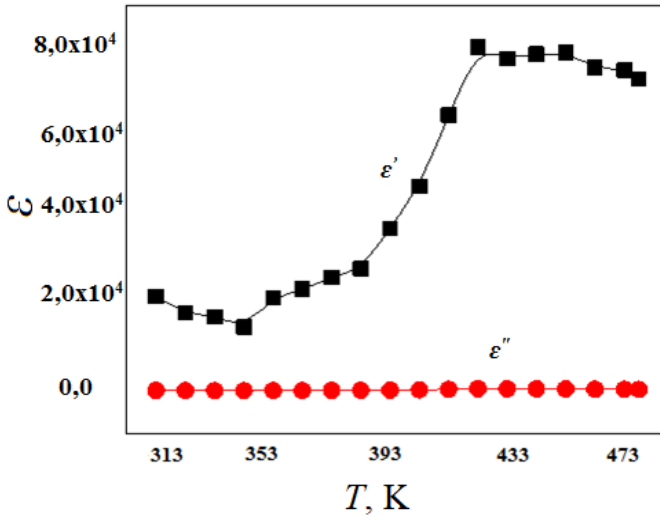


**Şəkil 14.  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsinin termoelektrik hərəkət qüvvəsinin temperatur asılılığı.**

$\text{CuInZnSe}_3$  xalkogenid birləşməsində temperaturun və dəyişən tezlikli xarici elektrik sahəsinin təsiri ilə baş verən dəyişiklikləri öyrənmək məqsədi ilə dielektrik və elektrik xassələrinin tədqiqi aparılmışdır. Dielektrik xassələrinin öyrənilməsi zamanı dielektrik nüfuzluğu 25Hz -1MHz tezlik və 303 - 473K temperatur intervallarında müqayisəli şəkildə nəzərdən keçirilmişdir. Alınmış asılılıqlar şəkil 15 və 16-da göstərilmişdir. Hesab etmək olar ki, temperaturun  $T < 333\text{K}$  intervalında dielektrik nüfuzluğunun həqiqi



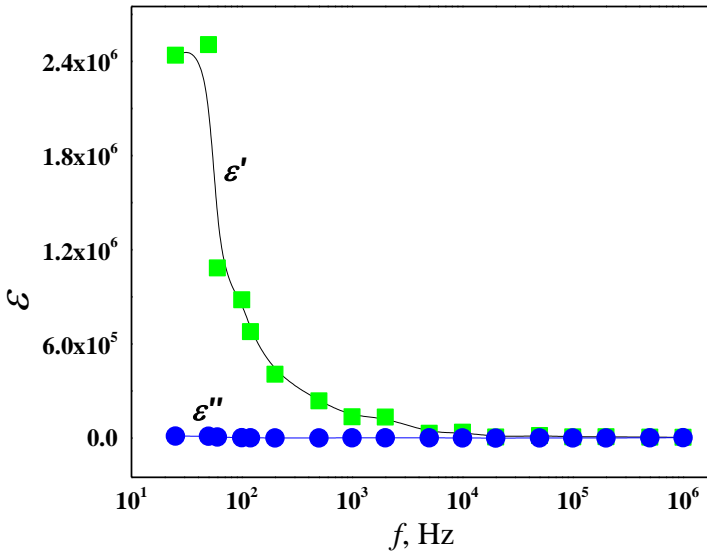
hissəsində müşahidə olunan azalma nümunə daxilində olan əlavə qarışıqlar və ya radikallarla əlaqəlidir (Şəkil 15).



**Şəkil 15. CuInZnSe<sub>3</sub> birləşməsinin dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissələrinin temperatur asılılığı.**

Temperaturun qiyməti yüksəldikcə sözü gedən radikallar və ya OH qrupları nümunəni tərk etmiş və bunun nəticəsində  $T < 333\text{K}$  temperatur intervalında dielektrik nüfuzluğunda azalma müşahidə olunmuşdur. Digər tərəfdən temperaturun  $333\text{K}$  qiymətindən başlayaraq dielektrik nüfuzluğunun ədədi qiymətində artma müşahidə olunmuşdur. Eyni zamanda temperaturun  $373\text{K}$  qiymətindən sonra dielektrik nüfuzluğunun ədədi qiymətində kəskin artım müşahidə olunur. Kəskin artımı material daxilində olan adsorbsiya olunan kənar qarışıqların nümunəni tam tərk etməsi ilə əlaqələndirmək olar. Lakin temperaturun  $423\text{K}$  qiymətindən başlayaraq yavaş sürətlə azalma baş verir. Digər tərəfdən CuInZnSe<sub>3</sub> yarımqeçirici birləşməsinin dielektrik nüfuzluğunun tezlik asılılığında dəyişən tezliyin təsiri ilə həqiqi hissədə azalma, dəyişən tezliyin təqribən  $f = 10^4\text{Hz}$  qiymətindən sonra isə stabilləşmə yaranır (Şəkil 16). Məlumdur ki, elektrik sahəsinin tezliyinin artması ilə material daxilində daha dərin səviyyələrdə olan yükdaşıyıcılar fəallaşmağa

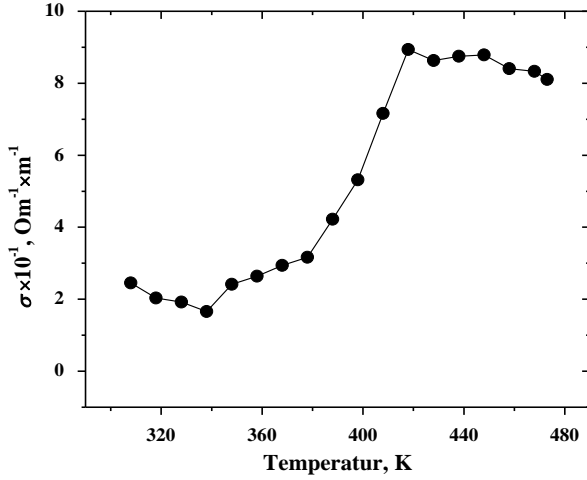
başlayır. Məhz bunun nəticəsidir ki, tezliyin  $f < 10^4$  Hz intervalında dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsi tezliklə mütənasib olaraq azalmışdır. Lakin  $f \geq 10^4$  Hz tezlik intervalında  $\text{CuInZnSe}_3$  birləşməsində doyma halı baş verir. Dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsində temperatur və tezliyin təsiri ilə hər hansı dəyişiklik müşahidə olunmamışdır. Məlumdur ki, adətən dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsi material daxilində olan itkiləri xarakterizə edir.



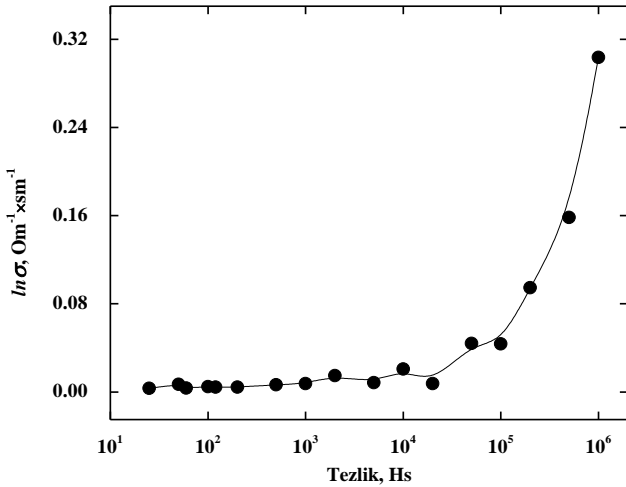
**Şəkil 16.  $\text{CuInZnSe}_3$  birləşməsinin dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissələrinin tezlik asılılığı.**

Kristallarda elektrik keçiriciliyinin mexanizminin izah edilməsi üçün elektrik keçiriciliyinin temperatur və tezlik asılılıqlarının öyrənilməsi vacib əhəmiyyət kəsb edir. Bu məqsədlə  $\text{CuInZnSe}_3$  xalkogenid birləşməsində 308–473K temperatur və 25 Hz -1 MHz tezlik intervalında elektrik keçiriciliyi tədqiq edilmişdir. Alınmış nəticələr şəkil 17 və 18-də göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yarımkəçiricilərə xas olduğu kimi otaq temperaturundan başlayaraq temperaturun qiyməti artdıqca keçiriciliyin qiyməti də artır. 308K-də

keçiriciliyin qiyməti  $\sigma=2.45 \cdot 10^{-7} \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$  olmuşdur.



Şəkil 17. CuInZnSe<sub>3</sub> birləşməsinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı.



Şəkil 18. CuInZnSe<sub>3</sub> birləşməsinin elektrik keçiriciliyinin tezlik asılılığı.

Temperatur artdıqca keçiriciliyin qiyməti yavaş sürətlə azalmış və 338K-də  $\sigma=1.66 \cdot 10^{-7} \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$  qiymətini almışdır. Temperaturun sonrakı qiymətlərində keçiriciliyin qiyməti artmış və T=418K-də maksimum qiymətini almışdır:  $\sigma=8.93 \cdot 10^{-7} \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ .  $T > 418\text{K}$  temperatur intervalında doyma halına yaxın hal müşahidə olunmuş və elektrik keçiriciliyi  $\sigma=8.93 \cdot 10^{-7} \text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$  qiymətinə qədər yavaş sürətlə azalmışdır. Göstərilən asılılığı fiziki olaraq bu cür izah etmək olar ki, temperaturun  $338\text{K} < T < 418\text{K}$  intervalında kristal daxilində olan yükdaşıyıcıların aktivləşməsi baş verir. 338K temperaturdan başlayaraq kristalda dayaz səviyyələrdəki yükdaşıyıcılar, 378K- dən yuxarı temperaturlarda isə daha dərin səviyyələrdəki yükdaşıyıcılar aktivləşir. Temperaturun  $T > 418\text{K}$  qiymətindən sonra bütün səviyyələrinin aktivləşməsinin bitməsi hesabına doyma halı müşahidə olunur (Şəkil 17). Göründüyü kimi yeni yükdaşıyıcıların yaranması mümkün olmadığı halda ümumi olaraq sistemdə stabilləşmə baş vermişdir. Digər tərəfdən elektrik keçiriciliyinin xarici elektrik sahəsinin tezlik asılılıqlarında dərin səviyyələrdən olan yükdaşıyıcıların aktivləşməsi aşkar edilmişdir (Şəkil 18).  $f > 10^4 \text{Hz}$  tezlik intervalında bu aktivləşmə kəskin hal almışdır. Elektrik keçiriciliyinin qiymətində də anoloji hal müşahidə edilmişdir. Tezliyin nisbətən böyük qiymətlərində daha çox yükdaşıyıcının keçiricilikdə iştirak etməsi və elektrik keçiriciliyinin ədədi qiymətinin artması qəbul olunan haldır.

$\text{CuInZnSe}_3$  birləşməsinin dielektrik və elektrik xassələrinin yüksək temperaturlar oblastında tədqiqi nəticəsində alınmışdır ki, bu birləşmədə temperaturun və dəyişən tezlikli xarici elektrik sahəsinin təsiri ilə yükdaşıyıcıların aktivləşməsi baş verir. 338K temperaturda yükdaşıyıcıların miqdarı artmağa başlamış, 418K temperaturda isə doyma halına uyğun olaraq stabilləşmə baş vermişdir.

Dəyişən tezlikli xarici elektrik sahəsinin təsiri ilə yükdaşıyıcıların aktivləşməsi  $f \geq 10^4 \text{Hz}$  tezliyində başlamışdır. Dielektrik xassələrinin tədqiqi zamanı dielektrik nüfuzluğunun temperatur və tezlik asılılıqları ilə elektrik xassələrinin tədqiqi zamanı elektrik keçiriciliyinin temperatur və tezlik asılılıqları bir-birlərini təsdiq etmişdir.

Beləliklə,  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  və  $\text{CuInZnSe}_3$

xalkogenid yarımkeçirici birləşmələrin elektrik xassələrinin tədqiqi zamanı müəyyən olunmuşdur ki, bu birləşmələrdə temperaturun təsiri ilə yükdaşıyıcıların aktivləşməsi baş verir. Qəbul etmək olar ki, nisbətən dayaz səviyyələrdəki yükdaşıyıcıların aktivləşməsi kristal daxilində nəzarət olunmayan aşqarlarla, daha dərin səviyyələrdəki yükdaşıyıcıların aktivləşməsi isə quruluş defektlərləri ilə bağlıdır.

## Nəticələr

Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı aşağıdakı əsas nəticələr alınmışdır:

1. 350-1200K temperatur oblastında  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  birləşməsinin kristal quruluşu və kristalloqrafik parametrləri təyin edilmiş və müəyyən edilmişdir ki,  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  birləşməsi  $I\bar{4}$  fəza qruplu tetraqonal kristal quruluşa malikdir və göstərilən temperatur intervalında bu birləşmədə quruluş çevrilməsi baş vermir.
2.  $220\text{K} \leq T \leq 285\text{K}$  temperatur oblastında  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$  birləşməsinin elektrik keçiriciliyi təyin edilmiş, kristalda 0.5 eV aktivləşmə enerjili səviyyələrinin olduğu müəyyənləşdirilmişdir. Həmin səviyyələrin temperaturdan asılı olaraq aktivləşməsi elektrik keçiriciliyinin qiymətinin  $\sigma_{(250\text{K})}=2.88 \cdot 10^{-6}\text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ -dən  $\sigma_{(285\text{K})}=10.55 \cdot 10^{-6}\text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ - dək artmasına səbəb olmuşdur. Göstərilmişdir ki, bu kristalda 80-170K temperatur intervalında istilik enerjisi fononlarla, yuxarı temperaturalarda isə, həm də fotonlarla daşınır.
3.  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$  birləşməsinin kristal quruluşu öyrənilərək müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmənin kristal quruluşu heksaqonal sinqoniyaya və  $P6_1$  fəza qrupuna uyğun gəlir. Bu kristalda In metal atomları Se atomları ilə  $\text{InSe}_5$  bipiramidaları, Ga metal atomları isə In atomları ilə növbələşərək Se atomları ilə  $\text{Ga(In)Se}_4$  tetradedrləri əmələ gətirirlər.
4.  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$  birləşməsinin 300-450K temperatur intervalında elektrik keçiriciliyi təyin edilmiş və bu kristalda  $\Delta E_{a1} = 0.85\text{eV}$  (300 - 350K) və  $\Delta E_{a2} = 0.92\text{eV}$  (350 - 410K) iki aktivləşmə enerjili səviyyələrinin mövcudluğu müəyyənləşdirilmişdir.

5.  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  birləşməsinin kristalloqrafik parametrləri təyin edilmiş və göstərilmişdir ki, bu birləşmə yüksək simmetriyaya malik kubik qəfəsdə kristallaşır. Qəfəs parametrləri:  $a = 7.3062\text{Å}$ , fəza qrupu  $P\bar{4}3m$ . Müəyyən edilmişdir ki, birləşmədə 540K və 720K temperaturlarda müşahidə olunan quruluş faza keçidləri elektrik müqaviməti və keçiriciliyinin həmin temperaturlarda müəyyən dəyişmələrinə gətirir.
6.  $\text{CuInZnSe}_3$  birləşməsinin kristal quruluşu və kristalloqrafik parametrləri təyin edilərək müəyyən edilmişdir ki,  $\text{CuInZnSe}_3$  birləşməsinin kristal quruluşu yüksək simmetriyalı kubik sinqoniyaya uyğun gəlir. Kristal qəfəsin fəza qrupu  $F\bar{4}3m$ , qəfəs parametrləri isə:  $a = 5.7877\text{Å}$ -dir. Cu, In, Zn metal atomları ilə Se xalkogen atomları birləşərək  $\text{MeSe}_4$  tetraedrlərini əmələ gətirirlər.
7.  $\text{CuInZnSe}_3$  birləşməsinin 25Hs-1MHs tezlik və 303-473K temperatur intervalında elektrik xassələri tədqiq edilərək, göstərilmişdir ki,  $\sim 338\text{K}$  temperaturdan başlayaraq kristalda dayaz səviyyələrdəki yükdaşıyıcılar,  $\sim 378\text{K}$ -dən yuxarı temperaturlarda isə daha dərin səviyyələrdəki yükdaşıyıcılar aktivləşir. Həmin səviyyələr  $\sim 418\text{K}$ -də tam aktivləşir və keçiricilikdə doyma yaranır. Bu səviyyələrin aktivləşməsi prosesi dəyişən tezlikli elektrik sahəsinin təsiri ilə də baş verir ( $f \geq 10^4\text{Hs}$ ).
8.  $\text{CuGaIn}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SeTe}$  və  $\text{CuInZnSe}_3$  xalkogenid birləşmələrinin quruluşlarının və elektrofiziki xassələrinin tədqiqi zamanı müəyyən olunmuşdur ki, bu birləşmələrdə nisbətən dayaz səviyyələrdəki yükdaşıyıcıların aktivləşməsi kristal daxilində nəzarət olunmayan aşqarlarla, daha dərin səviyyələrdəki yükdaşıyıcıların aktivləşməsi isə quruluş defektlərləri ilə bağlıdır.

**Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı məqalə və tezislərdə dərc edilmişdir:**

1. Akhmedova, S.I. Crystal Structure of  $Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$  Solid Solution // S.I. Akhmedova, G.G. Guseinov, Yu.G. Asadov // Crystallography Reports, - 2015, -Vol.60, No.4, -p.547-550.

2. İbrahimova, S.İ.  $CuGaIn_2Se_5$  bərk məhlul kristalının alınması və kristal quruluşu / S.İ. İbrahimova, Q.H. Hüseyinov, G.M. Ağamirzəyeva, V.Ə. Qasimov // International Conference “Modern Trends in Physics”, - Baku, Azerbaijan, 20-22 April, -2017, -s.217-219.

3. Ibragimova, S.I. Crystal structure and some physical properties of  $CuGaIn_2Se_5$ , / S.I. Ibragimova, G.G. Guseinov, S.S. Ragimov [et. al] // Crystallography Reports, -2019. Vol.64, №6, -p.883-886.

4. Cabbarov, A.İ.  $Cu_3SeTe$  birləşməsinin elektrik və termoelektrik xassələri // A.İ. Cabbarov, S.İ. İbrahimova, N.A. Əliyeva və b. // AJP Fizika, -Bakı: -2019, vol. XXV, №2, -s.25-27.

5. İbrahimova, S. Crystal structure and termoelectrical properties of  $Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$  solid solution / S. İbrahimova, İ. Əsgərzadə, Q.Hüseyinov // II international Ankara conference of scientific research, March 6-8, -Ankara: -2020, -p.267-274.

6. İbrahimova, S.İ.  $CuGaIn_2Se_5$  bərk məhlul kristalının yüksək temperaturu rentgendifraksiya üsulu ilə istidən genişlənmə xassəsinin tədqiqi // AJP Fizika, -Bakı: -2020. Vol.XXVI, №44, -s.6-8.

7. Ибрагимова, С.И. Рентгеноструктурный и дифференциальный сканирующий калориметрический анализ  $CuInZnSe_3$  / С.И. Ибрагимова, С.Г. Джабаров, Г.Г. Гусейнов и др. // Физика и техника полупроводников, - Санкт-Петербург: -2021. Том 55, №11, -с.1011-1014.

8. İbrahimova, S.İ.  $CuInZnSe_3$  birləşməsinin termik xassələri / S.İ. İbrahimova, Q.H. Hüseyinov, G.M. Ağamirzəyeva, V.Ə. Qasimov // IV International Scientific Conference of Young Researchers devoted to the 98<sup>th</sup> anniversary of AZERBAIJANI national leader Heydar Aliyev, -Khirdalan, Azerbaijan, -29-30 April, -2021, p. 944-945.

9. Ibragimova, S.I. Study vibrational and structural properties of  $Cu_3SeTe$  by Raman spectroscopy and XRD // S.I. Ibragimova,

S.H. Jabarov, N.A. Aliyeva, Y.I. Aliyev // International Journal Modern Physics, -2021, -Vol.35, No.27, p. B2150271 (1-6).

10. Ibrahimova, S.I. Study of thermal properties of  $Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$  by differential scanning calorimetry // Modern Physics Letters B, -2021, - Vol.35, No.24, - p.2150407 (1-7).

11. Jabarov, S.H. Thermodynamic Parameters of  $Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$  at High Temperature / S.H. Jabarov, S.I. Ibrahimova // The 10<sup>th</sup> International Conference: “Technical Thermodynamics: Thermophysical Properties and Energy Systems (THERMAM)”, - Rostock, Germany, -9 September, -2021, -p.115.

12. Джабаров, С.Г. Структурный и термический анализ  $CuInZnSe_3$  / С.Г. Джабаров, С.И. Ибрагимова // Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», -Махачкала, Россия, -12-17 Сентября, -2021 г., с.142-143.

13. Ibrahimova, S. Vibrational properties of  $Cu_3SeTe$  by Raman spectroscopy / IX International Scientific Conference “Actual problems of solid state physics (APSSP-2021)”, -Minsk, Belarus, -22-26 November, -2021, p.170.

14. İbrahimova, S.İ.  $CuInZnSe_3$  birləşməsinin dielektrik xassələri // AJP Fizika jurnalı, -Bakı, -2021, -Vol.XXVII, №4, s.11-14.

15. Ibragimova, S.I. Investigation of the polyhedral structure of  $Ga_{0.5}In_{1.5}Se_3$  by analytical methods // S.I. Ibragimova, S.H. Jabarov, Y.I. Aliyev N.T. Dang // Modern Physics Letters B, -2022, - Vol.36, No.05, -p.2150075(1-7).

16. Jabarov, S.H. Structural, vibrational, and dielectric properties of  $CuInZnSe_3$  compound // S.H. Jabarov, S.I. Ibrahimova, F.V.Hajiyeva, E.M. Huseynov, Y.I. Aliyev // Arabian Journal for Science and Engineering, -2022, -Vol.47, -p.7817-7823.







Dissertasiyanın müdafiəsi 28 oktyabr 2022-ci il tarixində saat 11<sup>00</sup>-da Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.14 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1143, Bakı şəh., H.Cavid pr., 131.

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Fizika İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 27 sentyabr 2022- ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb:26.09.2022

Kağızın formatı: A5

Həcm:36069

Tiraj:100