

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

OPTİK AKTİV HALKOGENİDLƏRDƏ TERMİK VƏ OPTİK XASSƏLƏRİN FORMALAŞMASINA KATION-KATION ƏVƏZLƏMƏLƏRİNİN TƏSİRİ

İxtisas: 2211.01 – Bərk cisimlər fizikası

Elm sahəsi: Fizika

İddiaçı: **Arzu Oruc oğlu Daşdəmirov**

Elmlər doktoru elmi dərəcəsi almaq
üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKI – 2025

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universiteti Fizika fakültəsinin “Ümumi fizika və fizikanın tədrisi metodikası kafedrası”nda və Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universitetinin Fizika fakültəsində yerinə yetirilmişdir.

Rəsmi opponentlər:

– fizika elmləri doktoru, professor
Əli Həsən oğlu Hüseynov

– fizika elmləri doktoru, professor
Rövnəq Mirzə oğlu Rzayev

– fizika elmləri doktoru, professor
Musavər Abdusalam oğlu Musayev

– fizika elmləri doktoru, professor
Məntiq Bahadur oğlu Cəfərov



Azərbaycan Respublikasının Prezidenti Yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən ED 2.19 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

fizika elmləri doktoru, dosent
Hüseyn Mikayıl oğlu Məmmədov

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

fizika üzrə fəlsəfə doktoru
Şəhla Nəbi qızı Hacıyeva

Elmi seminarın sədri:



fizika elmləri doktoru, dosent
Səbuvar Soltan oğlu Rəhimov

İmzaları təsdiq edirəm:

“

”

20

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Dissertasiya işi optik aktiv halkogenidlərdə termik və optik xassələrinin tədqiqinə həsr edilmişdir. Məlumdur ki, halkogenid yarımkeçiricilərdə bir sıra maraqlı fiziki xassələr müşahidə edilir. Tərkiblərdə istər metal atomlarının, istərsə də halkogen atomlarının qismən əvəz edilməsi zamanı kristal və elektron quruluşda yaranmış dəyişikliklər ümumilikdə sistemin fiziki-kimyəvi xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur. Nümunələrdə atomların qismən əvəz edilməsi metodları ilə fiziki xassələri idarə etmək mümkündür. Ona görə də son zamanlarda bu istiqamətdə geniş tədqiqatlar davam etdirilməkdədir. Müəyyən edilmişdir ki, nadir torpaq elementləri ilə əvəzləmələrin aparılması zamanı alınan materiallarda maraqlı optik xassələr müşahidə edilir. Ona görə də quruluşu və optik xassələri məlum olan halkogenid yarımkeçiricilərdə nadir torpaq elementlərinin təsiri ilə optik effektlərin alınması yeni xassələrin müşahidə edilə biləcəyindən məlumat verir. Çünki halkogenid yarımkeçirici materiallar elektrik və optik cəhətdən kifayət qədər aktiv materiallar hesab edilirlər.

Məlumdur ki, temperaturun təsiri ilə bərk cisimlərdə müxtəlif dəyişikliklər müşahidə edilir. Çünki, istilik enerjisi hesabına bu materiallarda istilik rəqslərinin amplitudunun qiymətində artma müşahidə edilir ki, bunun nəticəsində ümumilikdə termodinamik sistemdə dəyişikliklər baş verir. Yarımkeçiricilərdə temperaturun qiyməti artdıqca sərbəst yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının artması baş verir ki, buda elektrik və optik xassələrə birbaşa olaraq öz təsirini göstərir. Ona görə də temperaturun qiyməti artdıqca bərk cisimlərin xassələrinin tədqiq edilməsi, yalnız bu materiallarda termik xassələrin tədqiq edilməsi baxımdan deyil, bütünlükdə sistemdə baş verən dəyişikliklər baxımından çox önəmlidir. Məlumdur ki, bərk cisimlərdə faza keçidlərinin öyrənilməsi çox vacibdir. Çünki faza keçidindən sonra sistemin halı dəyişir. Yeni fazada əvvəl müşahidə edilən bir çox fiziki xassələr yox olur və ya yeni fiziki xassələr müşahidə edilir. Bərk cisimlərdə seqnetoelektrik-paraelektrik, ferromaqnit-antiferromaqnit, yarımkeçirici-metal və s. faza keçidləri müşahidə edilə bilər. Ona görə də temperaturun təsiri ilə bərk cisimlərdə baş verən proseslərin öyrənilməsi, termodinamik parametrlərin və termodinamik funksiyaların dəyişmə

mexanizmlərinin müəyyən edilməsi çox vacibdir.

Cu_2Se və GeS sistemləri uzun müddətdir ki, tədqiq edilirlər. Bu sistemlərin hər biri maraqlı fiziki xassələrə malikdirlər. Mis və gümüş tərkibli yarımkeçiricilərdə faza əmələgəlmə və faza çevrilmələri prosesləri kifayət qədər öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, temperaturun təsiri ilə bu tərkiblərdə daha yüksək simmetriyalı sistem formalaşır. Məlumdur ki, kation-kation və anion-anion əvəzləmələri zamanı kristal quruluşda və elektron quruluşda fərqlər yaranır. Əvəzləmələr zamanı ion radiusları arasındakı fərq atomlararası məsafələrə də öz təsirini göstərir. Cu_2Se kristalında nadir torpaq elementləri ilə əvəzləmələr zamanı alınmış tərkiblər daha maraqlıdır. Çünki lantonoidlərin ion radiusları mis atomları ilə müqayisədə kifayət qədər böyük olurlar. Bu fərq elementar qəfəsdə müəyyən gərilmələrin yaranmasına səbəb olur. Quruluşda yaranmış bu gərginliklər kristalların digər xassələrə də təsir göstərir. Bu hadisələr bir çox sistemlər üçün tədqiq edilsə də, mis tərkibli halkogenidlərdə, xüsusilə də Cu_2Se kristalında öyrənilməmişdir.

GeS laylı kristalı yarımkeçirici materiallar arasında xüsusi yer tutur. Bu kristalın quruluş xüsusiyyətləri, optik və elektrik xassələri, o cümlədən radiasiyaya davamlılığı uzun müddətdir ki, öyrənilməkdədir. Müəyyən edilmişdir ki, Ge yarımkeçiricisinin nadir torpaq elementləri ilə əvəzlənməsi nəticəsində alınmış nümunələrdə ion radiusları arasındakı fərq hesabına yaranmış quruluş defektləri ionlaşdırıcı şüalar vasitəsilə rekombinasiya edilə bilər. Bu effekt hesabına nümunələrdə baş verən dəyişikliklər kifayət qədər öyrənilmişdir. Lakin bu nümunələrdə baş verən optik və termik xassələr hələ də tam şəkildə aydınlaşdırılmamışdır. Bərk cisimlərdə baş verən quruluş defektlərinin yüksək temperaturalarda rekombinasiyası mümkündür. Bu proses zamanı istilik enerjisinin təsiri ilə nümunələrdə fazaəmələgəlmə və quruluş çevrilməsi baş verə bilər. Yüksək temperaturalarda bu sistemlərdə termik xassələrin öyrənilməsi, həm kation-kation əvəzləmələri zamanı sistemdə yaranmış dəyişikliklərin öyrənilməsi baxımından, həm də istilik enerjisi hesabına bu sistemlərdə baş verən termofiziki proseslərin öyrənilməsi baxımından vacibdir.

Cu_2Se və GeS birləşmələrinin tədqiq edilməsi və mövzunun işlənmə dərəcəsinin müəyyən edilməsi zamanı məlum olmuşdur ki, bu sistemlərdə kation-kation əvəzləmələri nəticəsində yaranmış effektlər,

xüsusilə bu sistemlərin optik və termik xassələrinin tədqiqinə ehtiyac vardır. Dissertasiya işində nadir torpaq elementlərinin müxtəlif konsentrasiyalarında $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ və $\text{Ge}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ ($\text{La} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) sistemləri sintez edilmiş, alınmış sistemlərin quruluşu, optik və termik xassələri tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar müasir metodlarla yerinə yetirilmiş, alınmış məlumatlar müasir proqram təminatları ilə yüksək dəqiqliklə analiz edilmişdir.

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universiteti Fizika fakültəsinin “Ümumi fizika və fizikanın tədrisi metodikası kafedrası”nda və Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universitetinin Fizika fakültəsində yerinə yetirilmişdir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqat obyektləri Cu_2Se və GeS halkogenid yarımkəçiriciləri əsasında alınmış yeni birləşmələrdir. Bu birləşmələr müxtəlif atomlarla və müxtəlif konsentrasiyalarla əvəzləmərlə sintez edilmişdir. $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Nd}_x\text{S}$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ sisteminin monokristalları yetişdirilmiş, tədqiqat metodunun xüsusiyyətindən asılı olaraq quruluş, termik və optik xassələrin tədqiq edilməsi üçün nümunələr hazırlanmışdır.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Təqdim edilən dissertasiya işinin məqsədi halkogenid yarımkəçiricilərdə kation-kation əvəzləmələri ilə yeni funksional tərkiblərin alınması, bu tərkiblərdə metal atomlarının ion radiuslarındakı fərq hesabına yaranan effektlərin, optik və termik xassələrin öyrənilməsi, həmçinin istilik enerjisi hesabına bu sistemlərdə müşahidə edilən proseslərin yaranma mexanizminin müəyyənləşdirilməsidir.

Dissertasiya işində qarşıya qoyulmuş məqsədə uyğun olaraq, aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

– GeS laylı kristalında $\text{Ge} \rightarrow \text{Ln}$ ($\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) əvəzləmələri ilə bir fazalı sistemlərin sintez edilməsi və alınan laylı kristalların quruluşunun öyrənilməsi. Ln atomları ilə Ge atomlarının ion radiusları arasındakı fərqi kristalloqrafik parametrlərə təsirinin araşdırılması. Bu kristallarda defektlərin xarakterinin müəyyən edilməsi.

– $\text{Ge}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ kristallarının termik xassələrinin tədqiq edilməsi, nadir torpaq elementlərinin ion radiuslarından və konsentrasiyasından asılı olaraq bu kristalların termodinamik parametrlərinin dəyişmə mexanizminin müəyyənləşdirilməsi.

– Nd və Sm atomları ilə kation-kation əvəzləmələrinin aparıldığı GeS kristalında temperaturun qiymətinin artması ilə fotokeçiricilik spektrindəki maksimumların böyük dalğa oblastına tərəf sürüşməsi və bu kristallarda ftohəssaslığının zəifləməsi.

– $\text{Ge} \rightarrow \text{Nd, Sm}$ kation-kation əvəzləmələri nəticəsində GeS birləşməsinin fotokeçiriciliyində əsaslı dəyişikliklər müşahidə olunması, işıq enerjisinin uyğun olaraq $E = 1.4 \text{ eV}$ və 1.3 eV qiymətlərində, $200 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$ temperatur intervalında fotokeçiricilik spektrində əlavə maksimumun yaranması.

– $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) birləşmələrinin alınması, onların R-3m (166) fəza qrupuna malik romboedrik simmetriyalı kristal quruluşunun, kristalloqrafik parametrlərinin təyin edilməsi, $\text{Cu} \rightarrow \text{Tm}$ əvəzləmələrinin quruluş aspektlərinin müəyyən edilməsi.

– $\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ və $\text{Cu}_{1.5}\text{Tm}_{0.5}\text{Se}$ birləşmələrinin termik xassələrinin tədqiqi, yüksək temperaturlarda bu kristallarda termodinamik parametrlərin dəyişmə mexanizminin öyrənilməsi və kation-kation əvəzləmələrinin termik proseslərə təsirinin müəyyən edilməsi.

– $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) birləşmələrinin optik udulma və fotolüminessensiya spektrlərinin alınması, spektrlərin analiz edilməsi nəticəsində Tm atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq optik aktivliyin müəyyən edilməsi, hər bir kristal üçün qadağan olunmuş zonanın eninin təyin edilməsi, $\text{Cu} \rightarrow \text{Tm}$ əvəzləmələrindən asılı olaraq qadağan olunmuş zonanın eninin dəyişməsi.

Tədqiqat metodları. Tədqiqat obyektlərinin quruluşunun, termik və optik xassələrinin tədqiq edilməsi zamanı müasir tədqiqat metodlarından istifadə edilmişdir. Sintez edilmiş halkogenid yarımkəçiricilərin rentgen faza analizi rentgenoqrafiya metodu ilə aparılmışdır. Bu metod kristal quruluşa malik olan bərk cisimlərin quruluşunun öyrənilməsi, faza analizlərinin aparılması, tərkiblərin kristalloqrafik parametrləri barədə ətraflı məlumatların əldə edilməsi üçün müasir tədqiqat metodlarından biri hesab edilir. Bu metodun digər difraksiya metodları ilə müqayisədə əsas üstünlüklərindən biri də laboratoriya şəraitində nisbətən kiçik ölçülərdə tədqiqatlar aparmaq imkanı vardır. Tədqiqatlar zamanı ovuntu halında olan nümunələrin quruluş xüsusiyyətləri və kristalloqrafik parametrləri rentgenoqrafiya metodu ilə öyrənilmişdir.

Nümunələrin termik xassələri Diferensial Skanedic Kalorimetriya (DSK) metodu ilə tədqiq edilmişdir. Bu metod, yüksək və aşağı temperaturalarda materialların bir çox termodinamik parametrlərini təyin edərək fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərini müəyyən etməyə imkan verir. Su molekullarının nümunəni tərk etməsini, parçalanmanı, buxarlanmanı, oksidləşməni, faza keçidlərini və əriməni təyin etmək üçün istifadə olunan müasir tədqiqat metodudur. Bu metodun əsas üstünlüklərindən biri odur ki, istilik seli funksiyasının temperatur asılılıqlarına əsasən həndəsi metodlardan istifadə edərək termodinamik funksiyaları təyin etmək, termodinamik parametrləri hesablamaq mümkündür.

Sintez edilmiş tərkiblərin termik xassələrinin daha ətraflı və müqayisəli şəkildə öyrənilməsi məqsədilə Termoqrammetrik Analiz (TGA) metodundan istifadə edilmişdir. Bu metod, kütlənin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsinə əsasən bir sıra termik keçidləri və istilik enerjisi hesabına müşahidə edilə bilən fiziki proseslərin öyrənilməsinə imkan verir. Parçalanma, buxarlanma, oksidləşmə kimi proseslərdə kütlənin qiymətində kəskin olaraq artma və ya azalma müşahidə edilir ki, bu da termoqrammetrik analiz spektrlərində əks olunur. Termodinamik parametrlərin hesablanması zamanı istilik selinin nümunədən keçməsi ilə yanaşı həmin nöqtədə nümunənin kütləsi də məlum olmalıdır. Ona görə də bərk cisimlər fizikasında və termodinamikada tədqiqatlar zamanı DSK və TGA metodlarının birlikdə tətbiq edilməsi məqsəduyğun hesab edilir.

Təcrübələrdən alınmış məlumatların analiz edilməsi zamanı müxtəlif proqramlardan və hesablama metodlarından istifadə edilmişdir. Rentgenoqrafiya tədqiqatları zamanı alınmış spektrlər Ritveld metodu ilə Fullprof proqramında işlənilmiş və alınmış məlumatlar təhlil edilmişdir. Yeni alınmış tərkiblərin kristal quruluşları DIAMOND 3.2 proqramında 3D formatında qurulmuş və kristalloqrafik parametrləri hesablanmışdır. Kristalloqrafik parametrlərin asılılıqlarının alınmasında, DSK və TGA spektrlərinin qurularaq hesablanmasında Origin 8 (2016 versiyası) istifadə edilmişdir.

Optik tədqiqatların aparılması üçün Raman spektrometrindən istifadə edilmişdir. Tədqiqatlar zamanı müxtəlif dalğa uzunluqlarından istifadə edilərək müxtəlif tərkiblər üçün otaq temperaturunda həm fotoluminessensiya, həm də həyəcanlanma spektrləri alınaraq optik xassələr haqqında ətraflı məlumat əldə edilmişdir.

Müdəfiyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. GeS laylı kristalında Ge atomlarının nadir torpaq elementləri (Nd, Sm, Gd) ilə qismən əvəzlənməsi nəticəsində yeni tərkiblərin sintez edilməsi və alınmış yeni tərkiblərin kristal quruluşu.

2. Yüksək temperaturlarda $\text{Ge}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ birləşmələrinin termofiziki xassələri, nadir torpaq elementlərindən asılı olaraq nümunələrdə müşahidə olunmuş termik keçidlər.

3. $\text{Ge}_{0.09}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ laylı kristalında $T = 596$ °C temperaturda baş verən faza keçidi (bərk fazadan maye fazaya).

4. $\text{Ge} \rightarrow \text{Nd}$ kation-kation əvəzləmələri nəticəsində alınmış GeS kristalında fotokeçiricilik spektrində işıq enerjisinin $E = 1.4$ eV qiymətində, $200 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$ temperatur intervalında fotokeçiricilik spektrində əlavə maksimumların yaranması, eksiton-aşqar kompleksinin dissosiasiyası.

5. $\text{Ge}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsi üçün alınmış fotoluminessensiya spektrinin gadalinium atomunda ${}^6P_j \rightarrow {}^8S_j$ keçidi (Gd^{3+} , $4f - 4f$ keçidi) ilə əlaqədar olması.

6. $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) birləşmələrinin R-3m (166) fəza qrupuna və romboedrik sinqoniyaya uyğun kristal quruluşu.

7. $\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ və $\text{Cu}_{1.5}\text{Tm}_{0.5}\text{Se}$ birləşmələrinin termik spektrlərində $T = 140$ °C temperaturda müşahidə edilmiş, adsorbsiya olunmuş su molekulları ilə bağlı olaraq baş verən termik effekt.

8. $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) birləşmələrində $T > 600$ °C temperaturlarda baş verən faza keçidi (bərk fazadan maye fazaya).

9. $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) birləşmələrinin udulma spektrlərində $\lambda = 320$ nm dalğa uzunluğunda müşahidə edilmiş udulma piki.

10. $\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$ birləşməsinin qadağan olunmuş zonasının eninin: $E_g = 1.25$ eV, $\text{Cu}_{1.8}\text{Tm}_{0.2}\text{Se}$ birləşməsinin: $E_g = 1.35$ eV, $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ birləşməsinin: $E_g = 1.44$ eV olması.

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

1. GeS laylı kristalında $\text{Ge} \rightarrow \text{Ln}$ (Nd, Sm, Gd) əvəzləmələri ilə alınmış kristalların quruluşunun öyrənilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, 1%-ə qədər kation-kation əvəzləmələri ilə alınmış birləşmələrin kristal quruluşları Pnma fəza qruplu ortorombik sinqoniyalı quruluşa uyğun gəlir.

2. 25 °C $\leq T \leq 750$ °C temperatur aralığında $\text{Ge}_{0.09}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ laylı kristalının termik xassələri tədqiq edilmiş, $T = 150$ °C, 181 °C, 428

$^{\circ}\text{C}$, 480°C , 596°C , 671°C , 723°C və 760°C temperaturlarda termik effektlər müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, termik keçidlər parçalanma, buxarlanma, quruluşda yaranmış defektlərin rekombinasiyası kimi proseslər zamanı enerji udulmasına uyğun gəlir.

3. Yüksək temperaturlarda $\text{Ge}_{0.09}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ laylı kristalının termik xassələrinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, $T = 596^{\circ}\text{C}$ temperaturda faza keçidi baş verir. Bu faza keçidi sistemin bərk haldan maye hala keçməsi ilə əlaqədar olaraq ərimə temperaturuna uyğundur.

4. $\text{Ge} \rightarrow \text{Nd}$ kation-kation əvəzləmələri nəticəsində alınmış GeS kristalında temperaturun qiymətinin artması ilə fotokeçiricilik spektrindəki maksimumlar böyük dalğa oblastına tərəf sürüşmüşdür ki, bu da kristalların fəthəssaslığının zəifləməsi ilə izah edilmişdir. Işıq enerjisinin $E = 1.4 \text{ eV}$ qiymətində, $200 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$ temperatur intervalında fotokeçiricilik spektrində əlavə maksimum yaranmışdır ki, bu da istiliyin təsiri ilə eksiton-aşqar kompleksinin dissosiasiyasının göstəricisidir.

5. GeS və $\text{Ge}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{S}$ laylı kristalları üçün $\lambda = 620\text{-}750 \text{ nm}$ dalğa uzunluğu intervalında alınmış fotolüminessensiya spektrlərinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, $\lambda = 685 \text{ nm}$ dalğa uzunluğunda bu birləşmənin hər birinin spektrində maksimum müşahidə edilir. $\text{Ge}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsi üçün alınmış fotolüminessensiya spektrinin GeS kristalı üçün alınmış fotolüminessensiya spektri ilə müqayisədə maksimumun intensivliyi bir neçə dəfə çox olmuşdur ki, bu da gadalinium atomunda ${}^6P_j \rightarrow {}^8S_j$ keçidi (Gd^{3+} , $4f - 4f$ keçidi) ilə əlaqədar olaraq izah edilmişdir.

6. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) birləşmələrinin kristal quruluşu R-3m (166) fəza qrupuna və romboedrik sinqoniyaya uyğun gəlir. Sistemdə Tm atomlarının konsentrasiyası artdıqca qəfəs parametrlərinin qiymətlərində artma müşahidə edilmişdir ki, bu da Tm atomlarının ion radiusları ilə Cu atomlarının ion radiusları arasındakı fərqə uyğun gəlir.

7. $\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ və $\text{Cu}_{1.5}\text{Tm}_{0.5}\text{Se}$ birləşmələrinin termik xassələrinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, $T = 140^{\circ}\text{C}$ temperaturda bu birləşmələrdə termik effekt baş verir. Bu effekt, nümunələr tərəfindən adsorbsiya olunmuş su molekulları ilə Cu və Tm atomlarının əmələ gətirdikləri hidrokسيد qruplarının parçalanaraq nümunələri tərk etməsi ilə izah edilmişdir.

8. $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) birləşmələrinin termik analiz spektrlərində $T > 600$ °C temperaturlarda ərimə prosesi ilə bağlı olan termik effekt müşahidə edilmiş və göstərilmişdir ki, bu birləşmələrdə Tm atomlarının konsentrasiyası artdıqca ərimə temperaturu tədricən azalır.

9. $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) birləşmələrinin udulma spektrləri alınmış, spektrlərə əsasən Tm atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq optik aktivlik müəyyən edilmişdir. Təcrübi olaraq alınmış spektrlərdə $\lambda = 320$ nm dalğa uzunluğunda udulma piki aşkar edilmişdir. Təcrübi olaraq spektrlərdə müşahidə edilmiş $\lambda = 320$ nm dalğa uzunluğundan udulma piki Tm^{3+} ionunun $f-f$ daxili elektron keçidi ${}^3\text{H}_6-{}^1\text{D}_2$ ilə əlaqədar olması aşkar edilmişdir.

10. Udulma spektrlərinə əsasən $\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{Tm}_{0.2}\text{Se}$ və $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ birləşmələri üçün qadağan olunmuş zonanın eni hesablanmışdır. $\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$ birləşməsi üçün $E_g = 1.25$ eV, $\text{Cu}_{1.8}\text{Tm}_{0.2}\text{Se}$ birləşməsi üçün $E_g = 1.35$ eV, $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ birləşməsi üçün isə $E_g = 1.44$ eV təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, kristallarda Tm atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq qadağan olunmuş zonanın eni artır.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Halkogenid yarımkəçiricilər bərk cisimlər fizikasında mühüm əhəmiyyət kəsb edən materiallardır. Bu tərkiblərdə baş verən fiziki proseslərin öyrənilməsi, həm bərk cisimlərdə baş verən elektron prosesləri, həm də sistemdə baş verən termodinamik prosesləri izah etmək baxımından çox vacibdir. Məlumdur ki, metal atomlarının əvəz edilməsi zamanı yarımkəçiricinin elektron konfigurasiyası dəyişir. Bu zaman qadağan olunmuş zolağın eni də dəyişə bilər. Əvəzləmələr zamanı yarımkəçirici material əsasında yarımmetal və ya metal da alınır. Ona görə də bu tədqiqatlar mühüm elmi əhəmiyyət kəsb edirlər. Normal şəraitdə bütün cisimlər temperaturun təsirinə məruz qalırlar. Onları təşkil edən atomların rəqslərinin amplitudundan asılı olaraq müxtəlif proseslər baş verə bilər. Temperaturun qiyməti yüksəldikcə bu proseslər daha mürəkkəb xarakter alırlar. Ona görə də yüksək temperaturlar oblastında bu tərkiblərin termik xassələrinin öyrənilməsi, bir çox proseslərin izah edilməsi üçün baza məlumat rolunu oynayacaqdır. Son dövrlərdə bərk cisimlər fizikasında optik aktiv materialların əhəmiyyəti daha da artmışdır. Çünki bu materiallarda elektron proseslərin öyrənilməsi və enerjinin bir haldan digər hala çevrilməsi prosesləri öyrənmək mümkündür.

Dissertasiya işinin elmi əhəmiyyəti olduğu kimi alınmış nəticələrin

tətbiq imkanları da genişdir. Halkogenid yarımkəçiricilər müasir elektronikada geniş tətbiq imkanları olan materiallar hesab edilirlər. Onların əsasında alınan müxtəlif tip çeviricilər uzun müddət öz xassələrini saxlayaraq işləmə qabiliyyətinə malik olurlar. Yüksək temperaturlarda aparılan tədqiqatlar zamanı bu materialların tətbiq imkanları müəyyən edilə bilər. Belə ki, bir çox proseslər zamanı qızma baş verir ki, bu zaman yüksək temperaturlarda işləmə qabiliyyəti olan çeviricilərə ehtiyac yaranır. Xüsusilə kosmik aparatlarda, peyklərdə, aviasiya texnologiyalarında temperatur qradienti altında işləyə bilən çeviricilərin alınması və onların dayanıqlı xüsusiyyətlərə malik olması məsələləri meydana gəlir. Bu baxımdan tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələr yüksək əhəmiyyət kəsb edir. Məlumdur ki, son zamanlar daha az enerji tələbi ilə işləyə bilən optik cihazların alınması üzərində işlənir. Ona görə də məlum materiallar əsasında yeni optik aktiv materialların alınması və tətbiq edilməsi son dərəcə zəruridir. Son dövrlərdə yarımkəçirici matrisalara nadir torpaq elementlərinin daxil edilməsi metodları ilə yeni optik materialların alınması istiqamətində tədqiqatlar aparılmaqdadır. Bu işdə alınmış nəticələrin də gələcəkdə bu sahədə tətbiq imkanları genişdir.

Müəllifin iştirak dərəcəsi. Tədqiqat obyektləri müəllif tərəfindən seçilmiş, sintez edilmiş və tədqiqat metodlarına uyğun olaraq nümunələr hazırlanmışdır. Tədqiqatların istiqaməti və qarşıya qoyulan məsələlər müəllif tərəfindən müəyyənləşdirilmiş və alınacaq nəticələrin elmi əhəmiyyəti proqnozlaşdırılmışdır. Təcrübələrdə birbaşa iştirak etmiş, elmi məqalələrin hazırlanmasında, tövsiyə edilən mötəbər jurnallarda dərc edilməsində əsas müəllif olmuşdur. Dissertasiyanın əsas nəticələri müəllif tərəfindən müxtəlif miqyaslı elmi tədbirlərdə məruzə edilmişdir.

Dissertasiyada *alınmış nəticələrin etibarlılığı*, müasir elektronikada və cihazqayırmada geniş tətbiq imkanları olan tədqiqat obyektlərinin seçilməsi, tədqiqatların yüksək dəqiqliyə malik olan yeni cihazlarla yerinə yetirilməsi ilə müəyyənləşdirilmişdir. Alınmış nəticələr yüksək indeksə malik olan rəyləşdirilən elmi jurnallarda dərc edilmiş və bu məqalələrə həmin oblastda çalışan digər alimlər tərəfindən istinadlar edilmişdir. Beynəlxalq və respublika səviyyəli konfranslara və müxtəlif tədbirlərə təqdim edilmiş yeni elmi nəticələr yüksək ixtisaslardan ibarət geniş auditoriya qarşısında dəfələrlə müzakirə edilmiş

və onlar tərəfindən yüksək qiymətləndirilmişdir.

Aprobasiyası və tətbiqi. Alınmış elmi nəticələr aşağıda göstərilən respublika və beynəlxalq səviyyəli konfranslarda məruzə edilmişdir:

– XXV Международная научно-техническая конференция и школа по фотоэлектронике и приборам ночного видения (24-26 мая 2018, Москва, Россия);

– 7th International Conference MTP-2021: Modern Trends in Physics (December 15-17, 2021, Baku, Azerbaijan);

– 10th Rostocker International Conference: “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics” (09-10 September 2021, Rostock, GERMANY);

– International Conference Condensed Matter Research at the IBR-2 (25-29 April 2022, Dubna, Russia);

– Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (10-15 сентября 2023, Махачкала, Россия);

– 8th International Conference Modern Trends in Physics (30 November – 1 December 2023, Baku, Azerbaijan);

– Fizika və astronomiyanın problemləri, “XXIV Respublika elmi konfransı” (17 may 2024, Bakı, Azərbaycan);

– Fizikanın aktual problemləri, “Respublika elmi konfransı” (29 noyabr 2024, Bakı, Azərbaycan);

– AzMIU-nun 50 illik yubileyinə həsr olunmuş “Metal və ərintilər fizikasının aktual problemləri” respublika elmi konfransı (06-07 fevral 2025, Bakı, Azərbaycan);

– İnnovativ ekosistemlərin inkişafında universitetlərin rolu” (5-6 noyabr 2024, ATU, Gəncə).

Nəşrlər. Dissertasiya işinin əsas materialları 35 elmi-tədqiqat işində dərc edilmişdir. Onlardan 23-ü məqalə (o cümlədən, 14-ü Science Citation Index Expanded) və 12-i konfrans materialıdır. Alınmış nəticələr Bakı Dövlət Universitetinin və Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universitetinin elmi-tədqiqatlarının illik hesabatlarında dərc olunmuşdur.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın ümumi həcmi. Dissertasiya işi giriş, altı fəsil, nəticələr və dissertasiyada istinad olunmuş 298 adda mənbənin ədəbiyyat siyahısı və ixtisarlardan və şərti işarələrin siyahısından ibarət

rətdir. 7 cədvəl və 75 şəkil də daxil olmaqla dissertasiya işi 247 səhifəni əhatə edir. Şəkillər, cədvəllər, istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısı istisna olmaqla dissertasiya işinin işarə ilə götürülmüş ümumi həcmi 333 681 simvol (o cümlədən, Giriş – 38 799 simvol, birinci fəsil – 86 712 simvol, ikinci fəsil – 40887 simvol, üçüncü fəsil – 44 883 simvol, dördüncü fəsil – 49 511 simvol, beşinci fəsil – 38 418 simvol, altıncı fəsil – 30 857 simvol, Nəticələr – 3 614 simvol) təşkil edir.

İŞİN QISA MƏZMUNU

Girişdə, dissertasiya işinin mövzusunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi, dissertasiya işinin əsas məqsədi, elmi yeniliklər, elmi və praktiki əhəmiyyəti, qarşıya qoyulmuş məqsəd və müdafiəyə çıxarılan müddəalar əsaslandırılmışdır.

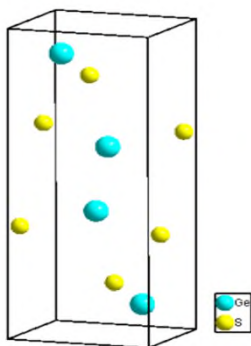
Dissertasiya işinin **birinci fəsl**i, halkogenid yarımkeçiricilərin əvvəlki tədqiqatlar zamanı alınmış məlum xassələri haqqında ədəbiyyat icmalına həsr edilmişdir. Məlumdur ki, halkogenid yarımkeçiricilər uzun müddətdir ki, bərk cisimlər fizikasında öyrənilirlər. Bu tərkiblərin kristal quruluşu, elektron quruluşu elektrik, termik və optik xassələri haqqında geniş tədqiqatlar aparılmışdır. Məlum tərkiblərin tədqiq olunması zamanı alınmış nəticələr araşdırılmış və təqdim edilmişdir. Məlumdur ki, metal və halkogen atomlarından asılı olaraq yarımkeçiricilərin quruluş xassələri dəyişir. Müəyyən edilmişdir ki, bu dəyişikliklər yalnız kristal quruluşda deyil, həm də quruluş faza keçidlərində müşahidə edilir.

GeS birləşməsinin kristal quruluşunun rentgenoqrafiya metodu ilə tədqiq edilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmənin strukturu Pnma fəza qrupuna və ortorombik simmetriyaya uyğun gəlir. Elementar qəfəsin parametrləri üçün $a = 4.319(3) \text{ \AA}$, $b = 3.651(4) \text{ \AA}$ və $c = 10.492(5) \text{ \AA}$ qiymətləri təyin edilmişdir¹. GeS birləşməsinin strukturunun daha əyani şəkildə başa düşülməsi üçün 3D formatında strukturu qurulmuşdur. Alınmış struktur şəkil 1-də verilmişdir.

Şəkildən görünür ki, kükürd halkogen atomları həm elementar qə-

¹Alekperov, A.S. Effect of gamma irradiation on microstructure of the layered Ge_{0.995}Nd_{0.005}S / A.S.Alekperov, S.H.Jabarov, M.N.Mirzayev [et al.] // Modern Physics Letters B, – 2019. Mar.; v. 33, № 9, – p. 1950104-1-9.

fəsin üzlərində, həm də həcmi boyunca yerləşirlər. Mis atomları isə kristal qəfəsin həcmi boyu diaqonal üzrə düzülərək kükürd atomları ilə kovalent rabitələr əmələ gətirirlər.



Şəkil 1. GeS birləşməsinin kristal quruluşu.

Halkogenid yarımkəçiricilər arasında laylı və zəncirvari quruluşlar xüsusi əhəmiyyət kəsb edirlər. Bu birləşmələrdəki quruluş xüsusiyyətləri onların digər fiziki xassələrinə də öz təsirini göstərilir. Göstərilən xassələri araşdırmaq və təhlil etmək məqsədi ilə Ge – X (X = S, Se, Te) sistemi birləşmələrinin əvvəlki tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələri toplanılmış və analiz edilmişdir. Bu sistemlərdə S, Se və Te halkogen atomlarından asılı olaraq yaranan dəyişikliklər onların ion radiusları və elektron konfigurasiyalarında yaranan fərqlərlə izah edilmişdir. GeSe, GeS və GeTe birləşmələrinin elektron quruluşu və elektron konfigurasiya haqqında məlumatlar araşdırılmış, bu tərkiblərin yarımkəçirici xüsusiyyətləri haqqında geniş məlumat verilmişdir.

Ge – Se sisteminin əmələ gətirdikləri kristalların öyrənilməsi zamanı da müxtəlif quruluşlar müşahidə edilmişdir. Germanium S halkogen atomları ilə olduğu kimi Se atomları ilə də müxtəlif birləşmələr əmələ gətirirlər. Tərkibə daxil olan Ge və Se elementlərinin stexiometrik miqdarından asılı olaraq ikivalentli halda GeSe, dördvalentli halda GeSe₂, həm ikivalentli, həm də dördvalentli (qarışıq) halda Ge atomlarının daxil olduqları Ge₄Se₉ kristalları alına bilər². GeSe birləşmə-

² Jung-Eun, K., Yun, H. Reinvestigation of Ge₄Se₉ based on single-crystal data // Acta Crystallographica Section C, – 2005. Aug.; v. 61, № 8, – p. 81-82..

sinin kristal quruluşunun rentgenoqrafiya metodu ilə tədqiq edilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmə müxtəlif $a = 4.38 \text{ \AA}$, $b = 3.82 \text{ \AA}$ və $c = 10.79 \text{ \AA}$ qəfəs parametrlərinə və P_{cmn} fəza qrupuna uyğun gələn ortorombik simmetriyalarda kristallaşır. Göründüyü kimi GeS və GeSe yarımkeçiriciləri nə qədər oxşar görünsələr də, onların quruluş xüsusiyyətlərində fərqliliklər vardır. Təbii ki, bu fərqliliklər kükürd və selen atomları arasındakı olan və əmələ gətirdikləri birləşmələrdə meydana gələn fərqliliklərlə əlaqədardır. Germaniumun halkogenidlərlə əmələ gətirdikləri laylı kristalların strukturunu daha dərinə araşdırmaq məqsədi ilə Ge – Te sistemi də araşdırılmışdır.

Rentgen və neytron difraksiyası metodları ilə öyrənilməsi zamanı aşkar edilmişdir ki, Ge – Te sisteminə daxil olan elementlərin hər biri ikivalentli halda olurlar. Ona görə də GeTe birləşməsi sintez olunur. Bu tərkibin kristal quruluşu $Pnma$ sinqoniyalı və $a = 7.369 \text{ \AA}$, $b = 3.9249 \text{ \AA}$ və $c = 5.698 \text{ \AA}$ qəfəs parametrlərinə malik olan ortorombik quruluşa uyğun gəlir. Lakin fəza keçidləri zamanı daha yüksək simmetriyaya malik olan romboedrik və kubik fazalar da müşahidə edilmişdir.

Göstərilən laylı halkogenid kristallarda elektrik xassələrinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələr izah edilmiş, bu xassələrə temperaturun, radiasiya şüalanmasının təsirləri araşdırılmışdır. Müxtəlif tədqiqat metodları və müxtəlif tədqiqatçılar tərəfindən bu tərkiblərin optik xassələrinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələr təqdim edilmişdir. Ge – X (X = S, Se, Te) sistemi birləşmələrində Ge atomlarının digər metal atomları ilə qismən əvəzləmələri zamanı müşahidə edilə biləcək yeni fiziki xassələr proqnozlaşdırılmışdır.

Bu fəsildə həm də mis halkogenidlərinin kristal quruluşu, elektron quruluşu elektrik, termik və optik xassələri haqqında məlumatlar araşdırılmışdır. Məlumdur ki, mis atomları dəyişkən valentli olurlar. Ona görə də sintez prosesi zamanı sintez şəraitindən və elementlərin stexiometrik miqdarından asılı olaraq sintez edilə bilən birləşmələr göstərilmişdir.

Cu – S sistemində mis atomlarının valentliyindən asılı olaraq müxtəlif tərkiblərin alınması mümkündür. Quruluş tədqiqatları zamanı alınmışdır ki, mis atomları kükürd atomları ilə birləşərkən Cu_2S , CuS , $Cu_{1.78}S$, Cu_9S_5 , CuS_2 , $Cu_{1.8}S$, $Cu_{31}S_{16}$ və $Cu_{17}S_9$ tərkibləri alınır. Mis atomları birvalentli olduqları halda Cu_2S birləşməsi alınır. Bu kristalın strukturu $P6_3/mmc$ fəza qrupuna və heksaqonal simmetriyaya

uyğun gəlir. Quruluş tədqiqatları zamanı alınmış nəticələrdən məlum olmuşdur ki, Cu_2S binar halkogenid kristalının elementar qəfəsinin parametrləri: $a = b = 3.959 \text{ \AA}$ və $c = 6.784 \text{ \AA}$ qiymətlərinə uyğun gəlir. Heksaqonal elementar qəfəsdə mis atomları iki müxtəlif koordinatlarda qərarlaşırlar. Cu1 : $x = 0, y = 0, z = 0.25$, Cu2 : $x = 0.2573, y = 0.5146, z = 0.4339$ qiymətlərinə malik olurlar. Kükürd atomları S : $x = 0.6666, y = 0.3333, z = 0.25$ koordinatlarında yerləşərək mis atomları ilə kovalent kimyəvi rabitələr əmələ gətirirlər. Bu kimyəvi rabitələrin uzunluqları müəyyən edilmiş və $d_{\text{Cu-S}} = 2.2857\text{-}3.9591 \text{ \AA}$ intervalında qiymətləri təyin edilmişdir³.

İlkin yanaşmada elə düşünülür ki, mis atomlarının dəyişkən valentli olması kristalın simmetriyasının aşağı olmasına səbəb olacaqdır. Lakin alınmış nəticələr göstərir ki, mis atomlarının dəyişkən valentli olması, kristalda atomların daha kip yerləşməsinə səbəb olur və bunun nəticəsində də alınmış birləşmənin kristal quruluşu yüksək simmetriyaya malik olur. $\text{Cu} - \text{S}$ sistemi birləşmələrində olduğu kimi, $\text{Cu} - \text{Se}$ sistemi birləşmələrində də maraqlı quruluş xüsusiyyətləri aşkar edilmişdir. $\text{Cu} - \text{S}$ sisteminə daxil olan birləşmələr də mis atomlarının valentliyindən asılı olaraq müxtəlif kimyəvi formaya və kristal quruluşu malik olurlar. Cu atomlarının valentliyindən asılı olaraq Cu_2Se , CuSe , $\text{Cu}_{1.78}\text{Se}$, $\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$, Cu_3Se_2 , CuSe_2 , $\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.89}\text{Se}$ və $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ alınır.

Bu tərkiblər arasında ən çox rast gəlinən Cu_2Se birləşməsinin fiziki xassələri haqqında geniş məlumat verilmiş və tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələrin əhəmiyyəti göstərilmişdir. Məlumdur ki, bu birləşmə uzun müddətdir ki, tədqiq edilib və bir sıra fiziki-kimyəvi xassələri məlumdur. Alınmış nəticələr təhlil edilərək bu tərkibin yenə də öyrənilməsinin vacibliyi göstərilmişdir. Xüsusilə də anion-anion və kation-kation əvəzləmələri zamanı alınmış nəticələr təqdim edilmiş, Cu atomlarının nadir torpaq elementləri ilə əvəz edilməsi zamanı müşahidə edilə biləcək maraqlı termik və optik xassələr proqnozlaşdırılmışdır. Fəslin sonunda bu tədqiqatlar zamanı yaranan açıq suallar göstərilmiş və müəllif tərəfindən seçilmiş tədqiqat mövzusu əsaslandırılmışdır.

İkinci fəsil, tədqiqatların yerinə yetirilməsi zamanı istifadə edil-

³Cava, R.J., Wuensch, B.J., Reidinger, F. Mobile ion distribution and anharmonic thermal motion in fast ion conducting Cu_2S // Solid State Ionics, – 1981. Oct.; v. 5, – p. 501-504.

miş təcrübi metodlara, təcrübədən alınmış məlumatların analiz edilərək nəticələrin əldə edilməsi məqsədi ilə istifadə edilmiş metodlara, cihaz və qurğular haqqında ətraflı məlumatlara həsr edilmişdir. Tədqiqatlar zamanı yüksək dəqiqliyə malik olan son nəsil cihazlardan istifadə edilmişdir.

Tədqiqatlar zamanı seçilmiş tərkiblərin sintez şərtləri əvvəlcədən müəyyən edilmiş, optimal şərait təyin edilmişdir. Alınmış tərkiblərin rentgen faza və quruluş analizləri aparılmışdır. Rentgen difraksiyası metodu ilə aparılmış tədqiqatlar zamanı elementar özəyin parametrləri, kristal qəfəsin sinqoniyası, fəza qrupu təyin edilmişdir. Rentgen difraksiyası mənzərələrinin analiz edilməsi zamanı isə müasir metodlardan və komputer proqramlarından istifadə edilmişdir. Kristalların atom dinamikasını və qəfəs rəqslərini öyrənmək üçün infraqırmızı spektroskopiyaya metodundan istifadə edilmişdir.

Tədqiqat nümunələri halkogenid yarımkəçiricilər üçün xarakterik olan standart metodla yüksək temperaturu sobalarda yüksək vakuum şəraitində sintez edilmişdir. Başlanğıc material kimi nümunələrin tərkibinə uyğun olaraq yüksək təmizlik dərəcəsi olan metal (Cu, Ge, Nd, Sm, Gd, Tm) və halkogen (S, Se) götürülmüşdür. Bu elementlərin stoxiometrik qarışığı təxminən 10-15 sm uzunluğunda kvars boruda yerləşdirilmişdir. Kvars boruda 10^{-3} mm civə sütunu vakuum alınmışdır. Sintez prosesləri iki mərhələdə aparılmışdır. Birinci mərhələdə nümunələr sintez edilmiş, ikinci mərhələdə isə Bricmen metodu ilə bu nümunələrin monokristalları yetişdirilmişdir.

Sintez edilmiş birləşmələrin kristal quruluşunun öyrənilməsi və rentgen faza analizləri D8 ADVANCE rentgen difraktometrində tədqiq edilmişdir. Ovuntu halında hazırlanmış tədqiqat nümunələri otaq temperaturunda və normal şəraitdə rentgen difraksiyası metodu ilə 40 kV, 40 mA, $\text{CuK}\alpha$ – şüalanma ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) parametrlərinə malik olan difraktometrə tədqiq edilmişdir. Alınmış rentgenoqrammalar Ritveld metodu ilə Fullprof proqramı vasitəsilə analiz edilmişdir.

Tədqiqat işində termik xassələrin tədqiqi təcrübələri yüksək temperatur intervalında aralığında Diferensial Skanedic Kalorimetriya və Termoqravimetrik Analiz metodları ilə aparılmışdır. Ölçmələr METTLER TOLEDO tərəfindən istehsal olunan DSC3 STARE cihazında və temperatur tənzimlənməsi MULTISTAR sensorlar vasitəsilə həyata keçirilmişdir. Standart adiabatik kalorimetr $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -dən $800 \text{ }^\circ\text{C}$

-ə qədər olan temperatur intervalında arqon (Ar) atmosferində 20 ml/min, 5°/dəq qızdırılma sürətində yerinə yetirilmişdir. Soyutma prosesi NITROGEN UN 1977 SOFRIGERED LIQUID analizator soyutma sistemi və "rəqəmsal temperatur tənzimləyicisinin" köməyi ilə əldə olunmuşdur. DSK və TGA spektrlərinin analizi zamanı "Origin" proqramından istifadə edilmişdir.

Optik tədqiqatların aparılması zamanı Raman spektrometrindən (Tokyo Instruments, Inc.) istifadə edilmişdir. Tədqiqatlar zamanı $\lambda = 532 \text{ nm}$, 642 nm və 785 nm dalğa uzunluqlu lazerlərdən istifadə edilərək müxtəlif tərkiblər üçün otaq temperaturunda həm fotoluminessensiya, həm də həyəcanlanma spektrləri alınmışdır. Təcrübələr zamanı MS 3401 I (SOL Instruments, Inc) monoxromatorundan istifadə edilmişdir.

Rentgen difraksiyası spektrlərinin analiz edilərək kristalloqrafik parametrlərin təyin edilməsi üçün müxtəlif metodlardan istifadə edilir. Bu üsullardan biri də atom müstəvilərinə görə qəfəs parametrlərinin qiymətlərinin təyin edilməsi metodudur. Atom müstəviləri arasındakı d_{hkl} məsafələrini absis oxu üzərində verilmiş difraksiya bucağının qiymətinə əsasən ($n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$) Vulf-Breqqlər düsturundan hesablamaq mümkündür. Atomlararası məsafələr isə qəfəs parametrlərinin qiymətlərini hesablamağa imkan verir. Əgər elementar qəfəsin simmetriyası heksaqonaldırsa o zaman atomlararası məsafələrlə qəfəs parametrləri arasındakı münasibət aşağıdakı şəkildə olacaqdır:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} \cdot \left(\frac{l}{c}\right)^2, \quad (1)$$

burada d – atom müstəviləri arasındakı məsafə, h , k və l Miller indeksləri, a və c isə elementar özəyin parametrləridir. Sinqoniyaların hər birinə uyğun olaraq qəfəs parametrlərini hesablamaq mümkündür. Ən sadə hal kubik simmetriyaya uyğundur:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2. \quad (2)$$

Rentgen difraksiya spektrlərinin analiz edilməsi və qəfəs parametrlərinin təyin edilməsi üçün ən dəqiq və son illərdə kristalloqraflar tərəfindən ən çox istifadə olunan metod Ritveld metodudur⁴. Bu

⁴Runčevski, T., Brown, C.M. The Rietveld refinement method: half of a century anniversary // Crystal Growth & Design, – 2021. Aug.; v. 21, № 9, – p. 4821-4822.

metodun digər metodlarla müqayisədə üstünlüyü ondan ibarətdir ki, spektrlərin analiz edilməsi zamanı daha çox informasiya əldə etmək mümkündür. Analiz zamanı kristalın simmetriyası, fəza qrupu, özək parametrləri ilə yanaşı həm də atom koordinatlarını (atomların elementar qəfəsdəki mövqelərini) da təyin etmək mümkündür ki, bu koordinatlara əsasən atomlararası məsafələri, rabitələrarası bucaqları, oktaedrik quruluşları təyin etmək imkanı yaranır. Digər tərəfdən bu metodla yalnız rentgen difraksiyası spektrlərini deyil, həm də neytron difraksiyası spektrlərini analiz etmək mümkündür.

Hazırda Ritveld metod ilə çalışan bir çox proqramlar vardır. Kristal quruluşun analiz edilməsi üçün yaradılmış proqramlar içərisində Fullprof proqramı xüsusi yer tutur⁵. Bu proqramın üstünlüyü ondan ibarətdir ki, kristalloqrafiya elmində olunan yeniliklər, analiz metodlarında əldə edilən imkanlara uyğun olaraq yenilənir və yeni versiyalarında Fullprof proqramının daha çox imkanları olur.

Rentgen difraksiyası spektrləri analiz edildikdən sonra tədqiq olunan kristalın elementar özəyinin qurulması mümkündür. Son zamanlarda 3D formatında kristal quruluşun qurulması üçün ən çox istifadə olunan proqram Diamond 3.2 proqramıdır⁶. Bu proqrama kristalın simmetriyasını, fəza qrupunu, qəfəs parametrlərini və atom koordinatlarını daxil etməklə həm kristal quruluşu qurmaq, həm də atomlararası məsafələri və rabitələrarası bucaqların qiymətlərini də təyin etmək mümkündür. Bu proqrama kristalloqrafik parametrləri daxil etdiyimiz zaman həmin birləşmənin kristal qurulma uyğun olaraq difraksiya mənzərəsinin ştrix diaqramını da almaq mümkündür.

Difereinsial Termik Analiz və Diferensial Skanedicilə Kalorimetriya metodlarının analiz edildiyi zaman müəyyən edilmişdir ki, bu metodlar sistemin termodinamik halını kifayət qədər öyrənməyə imkan verir. Termodinamik parametrlərin qiymətlərinin müəyyən edilməsi və xarici təsirlərdən asılı olaraq bu parametrlərin dəyişmə mexanizmlərinin öyrənilməsi, həmin sistemləri daha yaxşı xarakterizə etməyə imkan verir. Bu parametrlər həm sistemin təcrübi olaraq öyrənilməsi zamanı, həm də təcrübi olaraq öyrənilməsi mümkün olmayan hallarda

⁵ <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>

⁶Pennington, W. DIAMOND - visual crystal structure information system // Journal of Applied Crystallography, – 1999. Aug.; v. 32, № 5, – p. 1028-1029.

nəzəri olaraq tədqiq edilən proseslərin öyrənilməsi zamanı istifadə olunur. Sistemin öyrənilməsi zamanı təcrübədən təyin edilə bilən və ölçülə bilən parametrlərin daha çox olması, sistem haqqında daha çox informasiyanın əldə edilə bilməsinə səbəb olur. Müasir DSK və DTA kalorimetrləri bir çıra parametrlərin qiymətlərini təyin etməyə imkan verir. Yeni proqramlarla təmin edilmiş kompüterlərə qoşulan kalorimetrlərlə bir sıra parametrləri birbaşa təyin etmək mümkündür. Lakin bu proqramlar da müəyyən riyazi hesablamalara söykənirlər. Digər tərəfdən termik spektrlərdən hesablama yolu ilə müəyyən fiziki parametrlərin qiymətlərini də təyin etmək mümkündür. Temperaturun təsiri ilə baş verən prosesləri öyrənmək üçün təyin edilməsi vacib olan parametrlərdən biri istilik tutumudur.

$$dQ = C_p dT \quad (3)$$

Xüsusi istilik tutumunu aşağıdakı münasibətlə ifadə etmək olar:

$$c_p = \frac{C_p}{m} = \frac{dQ/dt}{m \cdot \frac{dT}{dt}} = \frac{\Phi_s}{m \cdot \beta} = \frac{\Phi_m - \Phi_0}{m \cdot \beta}, \quad (4)$$

burada Φ – DSK spektrində xarakterizə olunan istilik seli, β – termik işlənmə sürəti, m – nümunənin kütləsi, C_p – sabit təzyiqdə istilik tutumu, Q_s – istilik miqdarı, T – mütləq temperatur, t – zamandır. Göründüyü kimi (4) tənliyinə əsasən təcrübədən alınmış nəticələrə uyğun olaraq asanlıqla xüsusi istilik tutumunu hesablamaq mümkündür. Diferensial Skanedici Kalorimetrdə aparılan tədqiqatlar zamanı təzyiqin qiyməti sabit qaldığı üçün, ilkin yaxınlaşmada xüsusi istilik tutumunu aşağıdakı ifadə ilə xarakterizə etmək mümkündür:

$$c_p = \frac{\Phi}{m \cdot \beta} \quad (5)$$

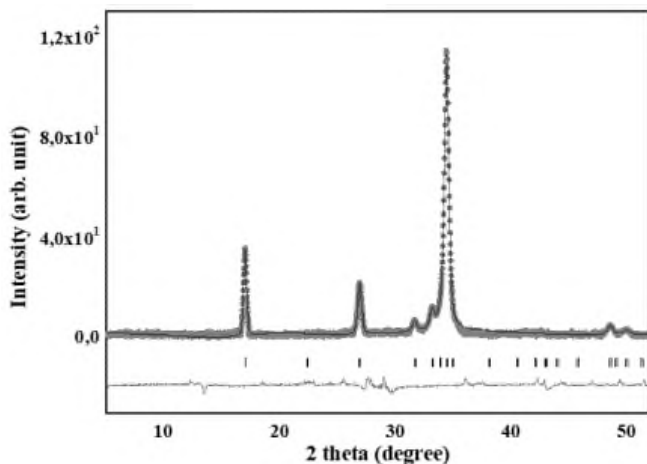
İstilik tutumunun qiyməti məlum olduğu zaman təcrübədən birbaşa təyin edilməsi mümkün olmayan termodinamik parametrləri riyazi olaraq hesablamaq mümkündür.

Üçüncü fəsildə $\text{Ge}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ halkogenid yarımkəçiricilərinin quruluşuna və termik xassələrinə kation-kation əvəzləmələrinin təsiri tədqiq edilmişdir. $\text{Ge}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ birləşmələrinin sintezi və rentgen faza analizləri nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bir fazalı sistemlərin alınması üçün nadir torpaq elementlərinin konsentrasiyasının optimal qiyməti

məti maksimum 1%-dir. Bu proses tərkiblərə daxil olan metalların ion radiusları ilə izah edilmişdir. Ge metalının ikivalentli halda ion radiusu $R_{\text{Ge}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$, Nd metalının ikivalentli halda ion radiusu isə $R_{\text{Nd}^{2+}} = 1.17 \text{ \AA}$ qiymətinə malik olur. İon radiusları arasındakı fərq $\Delta R = 0.45 \text{ \AA}$ olur ki, bu da atomlararası məsafələrin qiymətləri ilə müqayisə edilə biləcək qədər böyükdür. Ona görə də $\text{Ge}_{1-x}\text{Nd}_x\text{S}$ sisteminə daxil olan Nd atomlarının konsentrasiyası 1%-dən artıq olarsa, o zaman nümunələrdə həllolma baş vermir. Nd atomlarının hamısı Ge atomlarının yerini tuta bilmirlər.

GeS birləşməsində germanium elementinin nadir torpaq elementləri ilə əvəzləmələri zamanı kation-kation əvəzləməsi hesabına yaranan quruluş effektlərini öyrənmək məqsədi ilə $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsi sintez edilmiş, onun kristal quruluş tədqiq edilmişdir. Quruluş tədqiqatları rentgenoqrafiya metodu ilə otaq temperaturunda yerinə yetirilmişdir. Nadir torpaq elementlərinin daxil olduqları tərkiblərin kristal quruluşunun öyrənilməsi üçün ən uyğun metod rentgen difraksiyası metodudur. Çünki, digər metodlarla bu obyektlərin öyrənilməsi zamanı müəyyən çətinliklər meydana çıxır. Belə ki, nadir torpaq elementləri ağır atomlar olduqlarına görə, onların neytron uduculuğu yüksək olur. Ona görə də neytron difraksiyası metodu ilə bu materiaları tədqiq etmək çox zaman uğursuz nəticələnir. Digər tərəfdən rentgen şüaları atomların elektron buludundan səpildikləri üçün yüngül element atomlarını tədqiq etmək mümkün olmur. Ağır element atomlarının rentgenoqrafiya metodu ilə tədqiq edilməsi daha məqsədəuyğundur. Göstərilənləri nəzərə alaraq $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsinin də kristal quruluşu rentgen difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Tədqiq edilən nümunələrin difraktoqramları Diffrac. Suite proqram təminatına malik, Bruker firmasının (Almaniya) istehsalı olan D8 ADVANCE difraktometrində aparılmışdır. Difraksiya mənzərəsinin yazılışı $5^\circ < 2\theta < 55^\circ$ difraksiya bucağı intervalında, $\text{CuK}\alpha$ şüalanmasında, otaq temperaturunda aparılmışdır. Nümunələr əvvəlcə həvəngdəstədə əzilərək ovuntu halına salınmış, sonra isə quruluş tədqiqatları aparılmışdır. Alınmış rentgen difraksiyası spektrləri Ritveld metodu ilə analiz edilmişdir. Analizlər Fullprof proqramında yerinə yetirilmişdir. Bu proqram, rentgen və neytron difraksiyası metodları ilə alınmış spektrləri analiz edərək kristalloqrafik parametrləri: sinqoniyanı, fəza qrupunu, qəfəs parametrlərini, atom koordinatlarını, atomlararası

məsafələri və rabitələrarası bucaqları təyin etməyə imkan verir. $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsinin otaq temperaturunda və normal şəraitdə alınmış rentgen difraksiyası spektri şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsinin otaq temperaturunda və normal şəraitdə alınmış rentgen difraksiyası spektri

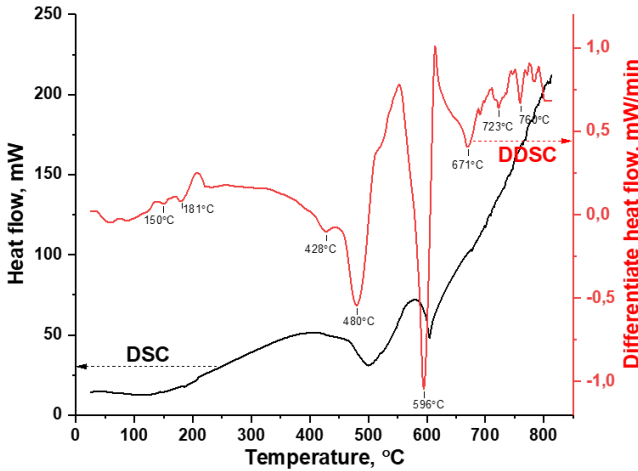
Şəkil 2-də verilmiş difraksiya mənzərəsində xətlər nəzəri spektri, nöqtələr isə təcrübi alınmış spektri göstərir. Şaquli xətlər Miller indekslərini, üfüqi xətt isə nəzəri və təcrübi spektrlər arasındakı fərqi xarakterizə edir. Spektrin Fullprof proqramında analiz edilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsinin kristal quruluşu ortorombik sinqoniyalı quruluşa uyğun gəlir. Fəza qrupunun Pnma olduğu müəyyən edilmişdir⁷. Elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri: $a = 4.3165 \text{ \AA}$, $b = 3.6486 \text{ \AA}$ və $c = 10.4915 \text{ \AA}$, müəyyən edilmişdir.

Rentgen difraksiyası metodu ilə aparılmış quruluş tədqiqatları zamanı müəyyən edilmişdir ki, $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsinin kristal quruluşu Pnma fəza qruplu ortorombik sinqoniyalı quruluşa uyğun gəlir. Elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri: $a = 4.3165 \text{ \AA}$, $b = 3.6486 \text{ \AA}$ və $c = 10.4915 \text{ \AA}$, germanium və neodim atomlarının atom koordinatları: $x/a = 3/8$, $y/b = 1/4$, $z/c = 1/6$, kükürd atomlarının

⁷ Daşdəmirov, A.O. $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsinin kristal quruluşu // AJP Fizika, – 2022. Dek.; v. 28, № 4, – s. 7-9.

koordinatları isə: $x/a = 0.1414$, $y/b = 1/4$, $z/c = 0.1287$ təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsinin kristal quruluşu GeS birləşməsinin kristal quruluşuna uyğun gəlir.

$\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ laylı kristalının termik xassələri Diferensial Skanedic Kalorimetriya və Termoqrammetrik Analiz metodları ilə müqayisəli şəkildə tədqiq edilmişdir. Diferensial Skanedic Kalorimetrdə $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsinin termik xassələrinin tədqiq edilməsi zamanı yüksək temperaturalarda istilik selinin nümunədən keçmə axını (qara xətlə) və onun diferensial formasının (qırmızı xətlə) asılılıqları təyin edilmişdir. Alınmış asılılıqlar şəkil 3-də təqdim edilmişdir.



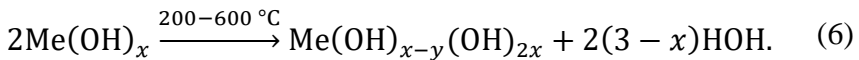
Şəkil 3. $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsində istilik axını və istilik axının diferensial formasının spektri.

Geniş temperatur intervalında verilmiş spektrlərdə istilik axını üçün yüksək dəqiqliklə (3654 nöqtədə ölçülən) məlumatlar təqdim edilmişdir. Asılılıqlardan görüldüyü kimi, bu birləşmədə termik xüsusiyyətlər kifayət qədər mürəkkəb xarakter daşıyır və spektrdə müşahidə olunan hər bir effekt, nümunədə baş verən hər hansı bir prosesi (buxarlanma, parçalanma, oksidləşmə, ərimə, faza keçidi və s.) xarakterizə edir. Görüldüyü kimi, temperaturdan asılı olaraq istilik axını iki hissəyə ayrılmasına baxmayaraq istilik axının diferensial olunmuş spektri baş verən termik effektləri, faza keçidlərini, parçalanma, buxarlanma kimi fiziki-kimyəvi prosesləri özündə aydın ehtiva edir. Ona görə də $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsində yüksək temperaturalarda baş verən proses-

ləri müqayisəli şəkildə izah etmək məqsədilə bu spektrlərin hər ikisi (şəkil 3) təqdim edilmişdir⁸.

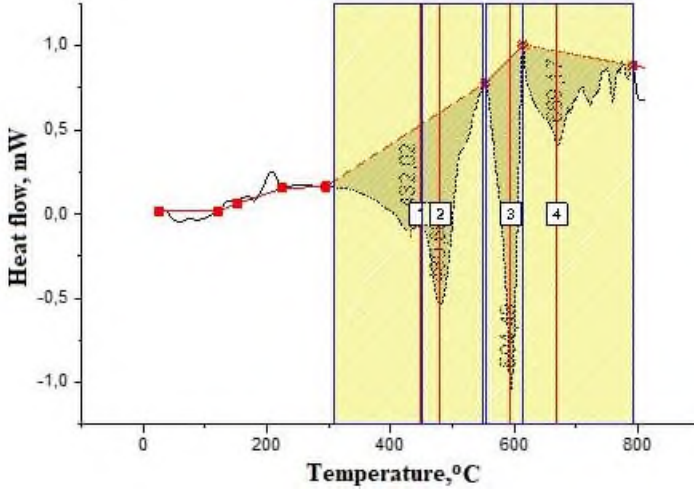
$25\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur aralığında alınmış spektrlərdə $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $181\text{ }^{\circ}\text{C}$, $428\text{ }^{\circ}\text{C}$, $480\text{ }^{\circ}\text{C}$, $596\text{ }^{\circ}\text{C}$, $671\text{ }^{\circ}\text{C}$, $723\text{ }^{\circ}\text{C}$ və $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturalarda termik effektlər müşahidə edilmişdir. Əsasən enerji udulması ilə müşahidə olunan bu effektlər adsorbsiya nəticəsində nümunənin tərkibinə daxil olmuş su, karbon və oksigen qazları və onlar ilə əmələ gələn birləşmələrlə izah edilmişdir.

Mərkəzi temperaturu $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ və $181\text{ }^{\circ}\text{C}$ qiymətlərdə qeyd olunan effektlər $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ yarımkəçirici birləşməsinin aktiv səthi tərəfindən zəif kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olan, atmosferdən adsorbsiya olunmuş su molekullarının əmələ gətirdikləri hidroksid qruplarının parçalanması ilə xarakterizə olunur. Belə proseslər əsasən $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturalarda müşahidə olunmağa başlayırlar. Temperaturun qiyməti artdıqca parçalanma daha sürətli baş verir və nəticədə su molekulları nümunəni tam olaraq tərk edirlər. Belə effektlər, əvvəlki tədqiqatlar zamanı bir çox materialların DSK spektrində də müşahidə olunmuşdur. Parçalanma mexanizmini sxematik olaraq aşağıdakı kimi təsvir etmək mümkündür:



İstilik selinin nümunədən keçməsinə uyğun olaraq alınmış spektrdə müşahidə olunan termik effektlərin sahəsi, həmin effektlərin baş verməsi üçün tələb olunan enerjiyə uyğun gəlir. Ona görə də $25\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsinin DSK spektrində müşahidə olunmuş termoeffektlərin sahələri də hesablanmışdır. Yüksək temperaturlar oblastında baş vermiş əsas 4 effekt şəkil 4-də göstərilmişdir. Spektrlərdən görünür ki, effektlərin baş verməsi zamanı müxtəlif enerji sərfiyyatı olmuşdur. Bu enerji fərqləri həm də baş vermiş effektlərin fərqliliyinin göstəricisidir. Temperaturdan asılı olaraq $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsində kristal daxili istilik axını nəticəsində baş verən effektlərin sahələrinin enerjisi $E = 186\text{ mC}$ -dan $E = 154\text{ mC}$ -a qədər azalmışdır. İstilik selinin qiyməti spektrdə göstərilən mərkəzi piki

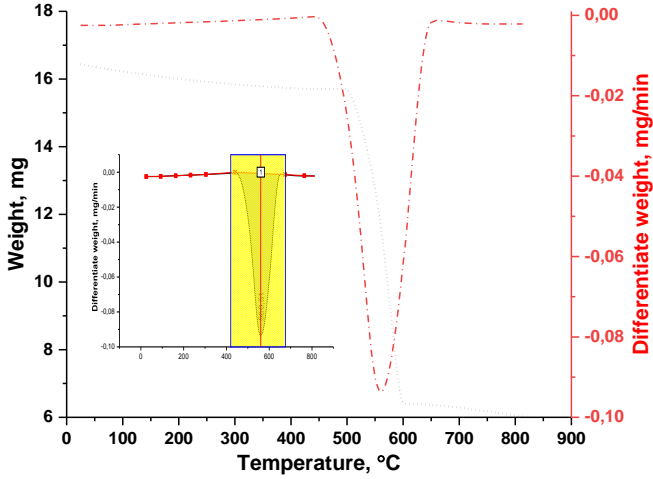
⁸ Dashdemirov, A.O., Alekperov, A.S., Aliyev, Y.I. Mechanism and kinetics of thermal processes in $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ compound // UNEC Journal of Engineering and Applied Sciences, – 2023. May; v. 3, № 1, – p. 28-32.



Şəkil 4. $25^{\circ}\text{C} \leq T \leq 750^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsində baş verən termoeffektlərin sahələri.

$T = 432^{\circ}\text{C}$, 480°C , 584°C və 669°C temperaturlara uyğun olaraq hesablanmışdır. Şəkil 3-də verilmiş spektrdən görünür ki, həmçinin istilik selinin diferensial qiymətində yüksək temperaturlarda kiçik anomal effektlər müşahidə olunmaqdadır. Həmin effektləri $T > 669^{\circ}\text{C}$ temperaturu ətrafında daha aydın müşahidə etmək mümkündür. $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsində termik xassələri daha dərinlən öyrənmək məqsədi ilə yüksək temperaturlar oblastında Termoqravimetrik Analiz tədqiqatları da aparılmışdır. $25^{\circ}\text{C} \leq T \leq 750^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsi üçün kütlə dəyişməsinə uyğun olaraq alınmış termoqravimetrik analiz spektri və onun zamana görə diferensiallanmış forması şəkil 5-də verilmişdir.

Şəkil 5-də verilmiş spektrdən görünür ki, temperaturun $T=25^{\circ}\text{C}$ qiymətində tədqiqatlar zamanı istifadə olunmuş $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ nümunəsinin kütləsi $m=16.45$ mq, olmuşdur. Temperaturun qiyməti yüksəldikcə kütlədə azalma müşahidə edilmiş və $T=494^{\circ}\text{C}$ temperaturda $m=15.74$ mq olmuşdur. Göründüyü kimi $25^{\circ}\text{C} \leq T \leq 494^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında kütlə itkisi 4.31%-ə bərabərdir. $T = 494^{\circ}\text{C}$ temperaturdan başlayaraq $T = 601^{\circ}\text{C}$ tamamlanan, kütlə spektrində sıçrayışlı parçalanma və diferensial spektrdə bu parçalanmanı xarakterizə edən itki sahə şəklində ifadə olunmuşdur. Sıçrayışlı parçalanma oblastı hesab olunan $494^{\circ}\text{C} \leq T \leq 601^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında kütlə itkisi 38.84% olmuşdur.

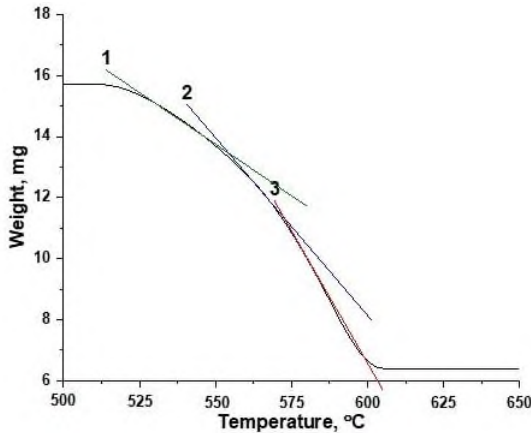


Şəkil 5. $25\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında $\text{Ge}_{0,09}\text{Nd}_{0,01}\text{S}$ birləşməsində kütlə dəyişməsi.

$601\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ interval kristal üçün termik stabil oblast hesab etmək olar. $\text{Ge}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{S}$ birləşməsinin $25\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında kütləsinin mərhələlər üzrə parçalanma müşahidə olunmur. Ümumi kütlə itkisi 43.0 % ətrafında dəyişir. Bu zaman səthdəki zəif kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olan adsorbsiya olunmuş suyun parçalanması, sərbəst və struktur hidroksid qruplarının parçalanması, faza keçidi daxil olmaqla bütün fiziki proseslər nəzərə alınır.

Şəkil 4 və 5-də verilmiş DSK və TQA spektrlərindən görünür ki, bu birləşmənin termik xassələrinin tədqiqi zamanı müşahidə olunmuş əsas effekt, şəkil 4-də göstərildiyi kimi sıra nömrəsi 3 olan effektdir. Analiz nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu effekt mərkəzi $T = 596\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturda baş verir və nümunənin ərimə temperaturuna uyğun gəlir. Məlumdur ki, bərk haldan maye hala faza keçidi zamanı sistemdə kifayət qədər böyük miqdarda enerji udulması baş verir. Ona görə də nümunəyə verilmiş istilik seli udulur və nümunədən keçən istilik selinin qiymətində kəskin olaraq azalma müşahidə olunur. Ərimə zamanı baş vermiş effekt Termogravimetrik Analiz əyrisində də (şəkil 5) əsaslı şəkildə müşahidə edilmişdir. Məlumdur ki, temperaturun qiyməti artdıqca səthdə olan və tərkibə daxil olan digər atomlarla zəif kimyəvi rəbitə əmələ gətirən bəzi atomlar zaman keçdikcə nümunəni tərk edirlər. Bu zaman nümunənin kütləsində müəyyən qədər azalma

müşahidə olunur. Temperaturun qiyməti artdıqca, kristalın atom dinamikası dəyişir, atomlararası rabitələrin, qəfəs rəqslərinin amplitudu artır və amplitudun müəyyən qiymətində zəif rabitələr qırılır. Ona görə də temperaturun qiyməti yüksəldikcə, bu proses daha da sürətlənməyə başlayır. Ərimə prosesi baş verdikdə isə bu proses daha da sürətlənir. TQA spektrində müşahidə olunmuş ərimə prosesini daha əyani şəkildə təsvir etmək məqsədi ilə $T = 500-650$ °C temperatur intervalında kütlə dəyişməsi göstərilmişdir (şəkil 6). Asılılıqdan görünür ki, ərimə prosesi tamamlanana qədər temperaturun qiyməti yüksəldikcə kütlənin azalma sürəti də yüksəlmişdir. Bu effekti müqayisəli şəkildə göstərmək məqsədi ilə toxunanlardan istifadə edilmişdir. Ərimə prosesi tamamlandıqdan sonra maye fazada stabil oblast müşahidə edilmişdir. Temperaturun sonrakı yüksəlməsi zamanı kütlədə azalma baş verməmişdir.



Şəkil 6. 500 °C $\leq T \leq 650$ °C temperatur intervalında $\text{Ge}_{0.09}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsində ərimə prosesi zamanı kütlə dəyişməsi.

Diferensial Skanedici Kalorimetriya və Termogravimetrik Analiz metodları ilə müqayisəli şəkildə aparılmış tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələrdən məlum olmuşdur ki, $\text{Ge}_{0.09}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsi yüksək temperaturalarda kifayət qədər dayanıqlı xarakterə malik birləşmədir. Ərimə temperaturundan sonra da bu stabilliyi qoruyub saxlayır. Yarımkəçirici materiallar üçün belə stabillik vacib amillərdəndir. Çünki, belə materiallar əsasında hazırlanmış çeviricilər uzun müddət çalışmaq qabiliyyətinə malik olurlar. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Ge}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ birləşmələrinin hər birində oxşar termik xassələr müşahidə olunur. $\text{Ge}_{0.09}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$

birləşməsinin DTA və TQA tədqiqatları zamanı alınmış nəticələri GeS birləşməsində Ge atomlarının 0.5% Nd atomları ilə əvəzləmələrin aparıldığı nümunələrin termofiziki xassələrinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələrlə müqayisə etdikdə, $Ge_{1-x}Ln_xS$ birləşmələrinin termik xüsusiyyətləri haqqında ümumi mənzərəni almaq mümkündür. Belə ki, aşağı konsentrasiyalarda kation-kation əvəzləmələri zamanı nümunələrin termodinamik dayanıqlığında əsaslı dəyişikliklər yaranmır. Yaranmış termoeffektlərin daha dəqiq başa düşülməsi üçün, hər bir effekt ayrı-ayrılıqda analiz edilməli, və bu effektlərin quruluş aspektləri müəyyənləşdirilməlidir.

$Ge_{1-x}Ln_xS$ birləşmələrində yüksək temperaturalarda baş verən termik effektlərin öyrənilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu effektlərin hər biri nümunədə baş verən fiziki-kimyəvi prosesləri xarakterizə edir. Nümunələrdə baş verən fiziki-kimyəvi proseslər isə birbaşa olaraq quruluşda baş verən dəyişikliklər ilə əlaqədardır. Nümunəyə daxil olan və ya nümunədən xaric olunan istənilən hissəcik quruluş dəyişikliklərinə səbəb olur. Belə proseslər zamanı ya defektlərin yaranması baş verir, ya da yaranmış defektlərin rekombinasiyası müşahidə olunur. Bərk cisimlərdə termik xassələrin quruluş aspektlərini bilməklə bu prosesləri əsaslı şəkildə izah etmək mümkündür. $Ge_{0.09}Nd_{0.01}S$ birləşməsində termik xassələrin tədqiqi zamanı müşahidə olunmuş prosesləri quruluş nöqtəyi nəzərindən araşdırmaqla kation-kation əvəzləmələrinin GeS birləşməsinin termik xüsusiyyətlərinə təsirini öyrənmək mümkündür. Bildiyimiz kimi normal şəraitdə bütün maddələr atmosfer ilə təmasda olurlar. Bu zaman ən çox müşahidə olunan proses səthdəki atomların oksigen atomları ilə təması nəticəsində oksidləşmə və su molekulları ilə təması nəticəsində hidroksid qruplarının yaranmasıdır. Su molekulları ilə kristalların tərkibinə daxil olan kationların əmələ gətirdikləri hidroksid qrupları yalnız birləşmələrin səthində deyil, kristalın daxilində də yerləşirlər. Belə ki, adsorbsiya nəticəsində H_2O molekulları bərk cisimlərin daxilinə nüfuz edərək birləşmə əmələ gətirə bilirlər. Ona görə də su molekullarının təsiri ilə kristallarda baş verən dəyişikliklər kifayət qədər böyük təsirə malik olurlar. Digər tərəfdən hidroksid qruplarının əmələ gəlməsi zamanı kristal quruluşunda da müəyyən dəyişikliklər yaranır. Belə ki, su molekulları tərkibə daxil olduqları zamanı həcmdə müəyyən yer tuturlar. $Ge_{1-x}Ln_xS$ birləşmələrində əsasən belə hissəciklər laylar arasında qərarlaşırlar. Çünki,

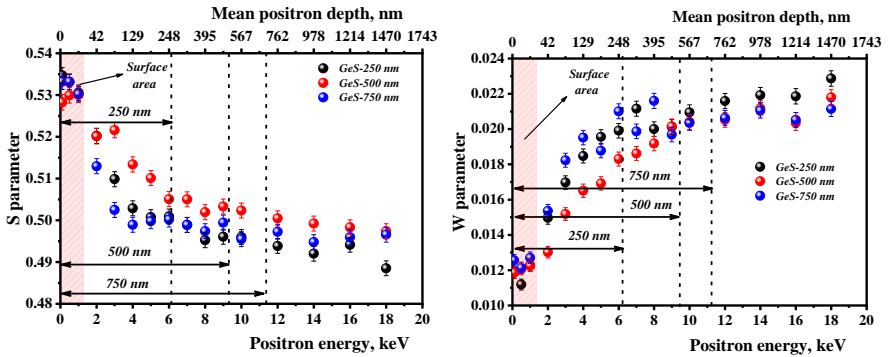
həcmdə yaranmış bu boşluqların doldurulması daha asan olur. Laylar daxilindəki rabitələr və atomlararası məsafələr laylar arasındakı rabitələrə və məsafələrə nisbətən daha möhkəm olurlar. Su və oksigen molekulları ilə yanaşı həm də nümunələrin tərkibinə karbon qazı mülükulları da daxil ola bilərlər. Əvvəlki tədqiqatlar zamanı müəyyən edilmişdir ki, bərk cisimlərin daxilində müşahidə edilən karbon qazı molekulları nümunədəki bəzi kationlarla birləşərək, ümumilikdə kristalın atom dinamikasına da öz təsirlərini göstərirlər⁹. $\text{Ge}_{0.09}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsində $T=150^\circ\text{C}$, 181°C , 428°C , 480°C , 671°C , 723°C və 760°C temperaturlarda müşahidə olunmuş termik effektlər məhz su, oksigen və karbon qazı ilə əlaqədar effektlərdir.

Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Ge}_{0.09}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsində isə $T = 596^\circ\text{C}$ temperaturda faza keçidi baş verir və bu faza keçidi zamanı sistem bərk haldan maye hala keçir. Termik keçidlərin hər birinin quruluş aspektləri analiz edilmiş, parçalanma, buxarlanma kimi proseslər zamanı enerji udulmasının həm də quruluşda yaranmış defektlərin rekombinasiyasına sərf edildiyi göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $T \sim 100^\circ\text{C}$ temperaturlarda baş verən effektlər nümunələrin tərkibində asılı halda qalan su molekullarının buxarlanması ilə əlaqədardır. Bu sistemlərdə quruluş defektlərini tədqiq etmək məqsədilə germanium monosulfid nazik təbəqələrində faza əmələgəlmə və defekt halları tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar Doppler Spektroskopiyası (DBAS) metodu ilə aparılmış və $d = 250, 500$ və 750 nm qalınlıqlı nazik təbəqələr öyrənilmişdir. Nazik təbəqələr şüşə altlıqlar üzərində termik tozlandırma metodu ilə alınmışdır. Tədqiqatlar yüksək vakuum şəraitində 10^{-9} Torr-da və $0-18$ keV positron enerjisi intervalında aparılmışdır. Əldə edilən experimental məlumatlar toplusu VEPFIT programından istifadə etməklə kalibrlənmişdir. Electron Momentum Distribution (EMD) spektrləri DBAS nəticələrinin əsasında hesablanmışdır. EMD spektrindəki pik intensivlikləri pozitron-elektron dalğa funksiyalarının superpozisiyası ilə müəyyən edilmişdir¹⁰.

⁹ Hakhverdiyeva, Z.E. FTIR spectroscopic insights into the bonding structural properties of $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, and $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ / Z.E.Hakhverdiyeva, S.H.Jabarov, E.M.Huseynov [et al.] // Solid State Communications, – 2024. Nov.; v. 391, – p. 115625-1-12.

¹⁰Son, L.Th. Positron annihilation study of lattice defects and nanoporous structures in Mn^{4+} doped K_2SiF_6 nanophosphors exhibiting high quantum yield / L.Th.Son, T.Th.Doan, P.T.Phuc [et al.] // Radiation Physics and Chemistry, – 2022. Jun.; v. 195, – p. 110064-1-9.

Məlumdur ki, pozitron spektroskopiyası ilə təyin edilən S və W parametrləri kristalların defekt parametrləri hesab olunurlar. S parametri pozitronların aşağı impulsu valent elektronları ilə annihilyasiya fraksiyasına, W parametri isə pozitronların yüksək impulsu nüvə elektronlarına uyğun gələn annihilyasiya fraksiyasına aiddir. S parametrinin artması materialdakı defektlərin artmasına, W parametrinin artması isə materialdakı defektlərin azalmasına göstəricisidir. Ona görə də hər bir sistemdə defekt hallarının öyrənilməsi zamanı bu parametrlərin təyin edilməsi vacibdir. GeS nazik təbəqələrinin defekt hallarının öyrənilməsi zamanı DBAS tədqiqatlarından S və W parametrləri təyin edilmişdir. Şəkil 7-də şüşə altlıq üzərinə çöxdürülmüş $d = 250, 500$ və 750 nm qalınlıqlarında GeS nazik təbəqələrinin DBAS experimental nəticələrindən pozitron enerjisinin E funksiyası kimi S və W parametrlərinin dəyişmələri verilmişdir.



Şəkil 7. S və W parametrlərinin dərinlikdə paylanma spektrləri

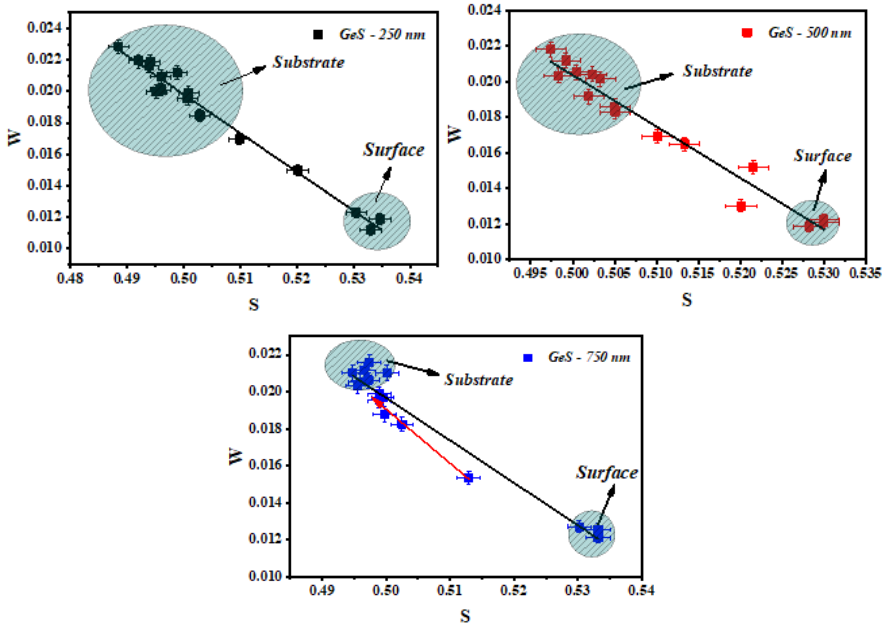
Pozitronların dərinliyə görə paylanmasının müəyyən edilməsi üçün $Z = A/\rho \times E^n$ ifadəsindən istifadə olunur. Burada $A = 40$, $n = 1.6$, E – keV ilə xarakterizə olunan pozitron implantasiya enerjisi, ρ – nümunənin sıxlığı, Z isə nm ilə ifadə olunan orta pozitron implantasiya dərinliyidir. $d = 250, 500$ və 750 nm qalınlıqlarında GeS nazik təbəqələrinin hər biri üçün pozitronların dərinliyə görə paylanması hesablanmışdır. Alınmış nəticələr şəkil 7-ə əlavə edilmişdir. GeS nazik təbəqələri üçün maksimal enerjidə (18 keV) pozitronların nüfuz etmə dərinliyi ~ 1.47 mkm-dir. Şəkil 7-də pozitron enerjisinin 1.5 keV-a

qədər S parametri ən yüksək qiymətinə malikdir və enerji artıqca eksponensial olaraq azalmağa davam edir. $E \sim 0-1.5$ keV enerji diapozonunda olan pozitronlar GeS təbəqələrinin səthinə, $E > 6, 9$ və 12 keV (müvafiq olaraq $250, 500, 750$ nm qalınlıqlı nümunələr üçün) enerjili pozitronlar isə substratların daxili hissəsinə implantasiya edilir¹¹. Aralıq enerjilər isə pozitronların nazik təbəqələr və substrat arasındakı interfeys bölgəsində annihilasiyasını göstərir.

Əvvəlki tədqiqatlardan məlumdur ki, pozitron spektroskopiyası tədqiqatları zamanı $E = 1.5$ keV enerjiyə qədər aşağı enerjilərdə S parametrinin müşahidə edilən yuxarı qiymətləri nazik təbəqələrin səthində pozitronların annihilasiyası və müxtəlif səth effektləri ilə əlaqədardır. $1-4$ keV enerjilərdə isə S parametrinin azalması əsasən termallaşmamış epitermal pozitronların annihilasiya olunması prosesi ilə əlaqədardır¹². S parametrinin artıb və ya azalması defektlərin konsentrasiyası ilə bağlı olduğuna görə, alınmış nəticələr göstərir ki, dərinliyinin və pozitron enerjisinin artması ilə bütün nümunələrdə defektlərin konsentrasiyası azalır. Lakin nazik təbəqələrdə defektlərin miqdarının təbəqələrin qalınlığından asılı olaraq dəyişməsinə öyrənmək məqsədi ilə, pozitronların eyni enerji qiymətlərində müqayisə aparılmalıdır. Hər üç nümunənin bütün pozitron enerji qiymətlərində müqayisəsi göstərmişdir ki, $d = 500$ nm qalınlığında alınmış germanium monosulfid nazik təbəqələrində defektlərin konsentrasiyası maksimum olur. Bu proses, $d = 750$ nm qalınlığında alınmış nazik təbəqələrdə faza əmələgəlmə prosesinin tamamlanması ilə izah edilmişdir. Pozitron annihilasiya spektrlərinə əsasən S və W parametrlərinin enerji asılılıqları və $W(S)$ asılılığı alınmışdır (şəkil 8). Bu asılılıqlara əsasən müəyyən edilmişdir ki, nazik təbəqələrdə yaranmış defektlər əsasən vakansiya xarakterlidir.

¹¹ Samadov, S. Study of germanium sulfide thin films by doppler broadening spectroscopy / S.Samadov, A.Sidorin, A.Dashdemirov [et al.] // Indian Journal of Physics, – 2025. Jul.; – pp. 1-6.

¹² Huomo, H. Positron diffusion in Mo: The role of epithermal positrons / H.Huomo, A.Vehanen, M.D.Bentzon [et al.] // Physical Review B, – 1987. May; v. 35, № 15, – p. 8252-8255.



Şəkil 8. GeS nazik təbəqələrində $W(S)$ asılılıqları

Fəslin sonunda alınmış nəticələr təhlil edilmiş, əvvəlki tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələrlə müqayisə edilərək əsaslandırılmışdır. Göstərilmişdir ki,

1) $Ge_{1-x}Ln_xS$ birləşmələrinin sintezi və rentgen faza analizləri nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bir fazalı sistemlərin alınması üçün nadir torpaq elementlərinin konsentrasiyasının optimal qiyməti maksimum 1%-dir. Bu proses tərkiblərə daxil olan metalların ion radiusları ilə izah edilmişdir. Ge metalının ikivalentli halda ion radiusu $R_{Ge^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$, Nd metalının ikivalentli halda ion radiusu isə $R_{Nd^{2+}} = 1.17 \text{ \AA}$ qiymətinə malik olur. İon radiusları arasındakı fərq $\Delta R = 0.45 \text{ \AA}$ olur ki, bu da atomlararası məsafələrin qiymətləri ilə müqayisə edilə biləcək qədər böyükdür. Ona görə də $Ge_{1-x}Nd_xS$ sisteminə daxil olan Nd atomlarının konsentrasiyası 1%-dən artıq olarsa, o zaman nümunələrdə həllolma baş vermir. Nd atomlarının hamısı Ge atomlarının yerini tuta bilmirlər. Ona görə də laylar arasında xaotik şəkildə yerləşirlər. Bunun əsas səbəbi ondan ibarətdir ki, NdS kristalı GeS kristalına uyğun quruluşa malik deyildir. Quruluş tədqiqatları nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, NdS birləşməsi yüksək simmetriyaya malik olur

və kubik sinqoniyalı Fm-3m fəza qrupunda kristallaşır. Ona görə də Nd atomları GeS birləşməsində Ge atomlarını asanlıqla əvəz edə bilərlər. Məhz bu səbəbdən də birləşmənin alınması üçün $\text{Ge}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ birləşmələrində nadir torpaq elementlərinin maksimum konsentrasiyası 1% olmalıdır.

2) Rentgen difraksiyası metodu ilə aparılmış quruluş tədqiqatları zamanı alınmış spektrlərin Ritveld metodu ilə Mag2Pol proqramında analiz edilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsinin kristal quruluşu Pnma fəza qrupulu ortorombik sinqoniyalı quruluşa uyğun gəlir. Elementar özəyin parametrlərinin qiymətləri: $a = 4.3165 \text{ \AA}$, $b = 3.6486 \text{ \AA}$ və $c = 10.4915 \text{ \AA}$, germanium və neodim atomlarının atom koordinatları: $x/a = 3/8$, $y/b = 1/4$, $z/c = 1/6$, kükürd atomlarının koordinatları isə: $x/a = 0.1414$, $y/b = 1/4$, $z/c = 0.1287$ təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsinin kristal quruluşu GeS birləşməsinin kristal quruluşuna uyğun gəlir. Kristalloqrafik parametrlər arasında yaranmış kiçik fərqlər ion radiusları arasındakı fərqlərlə izah edilmişdir.

3) $\text{Ge}_{0.09}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ laylı kristalının termik xassələri Diferensial Skanedic Kalorimetriya və Termoqravimetrik Analiz metodları ilə müqayisəli şəkildə tədqiq edilmişdir. $25 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 750 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatur aralığında alınmış spektrlərdə $T = 150^\circ\text{C}$, 181°C , 428°C , 480°C , 596°C , 671°C , 723°C və 760°C temperaturlarda termik effektlər müşahidə edilmişdir. Əsasən enerji udulması ilə müşahidə olunan bu effektlər adsorbsiya nəticəsində nümunənin tərkibinə daxil olmuş su, karbon və oksigen qazları və onlar ilə əmələ gələn birləşmələrlə izah edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Ge}_{0.09}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsində isə $T = 596 \text{ }^\circ\text{C}$ temperaturda faza keçidi baş verir və bu faza keçidi zamanı sistem bərk haldan maye hala keçir. Termik keçidlərin hər birinin quruluş aspektləri analiz edilmiş, parçalanma, buxarlanma kimi proseslər zamanı enerji udulmasının həm də quruluşda yaranmış defektlərin rekombinasiyasına sərf edildiyi göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $T \sim 100^\circ\text{C}$ temperaturlarda baş verən effektlər nümunələrin tərkibində asılı halda qalan su molekullarının buxarlanması ilə əlaqədardır. Belə proseslərə az miqdarda istilik enerjisi də kifayət edir. Lakin əgər su molekulları birləşmələrin tərkibindəki metal atomları ilə birləşərək hidroksid qrupları əmələ gətirirlərsə, o zaman birləşmənin parçalanmasına, suyun buxarlanmasına və bu proses zamanı kristalda yaranan de-

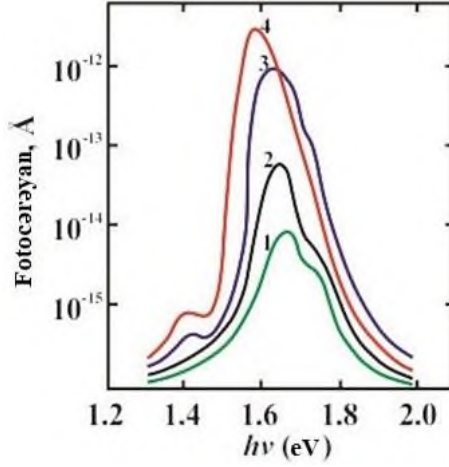
fektin rekombinasiyasına kifayət qədər istilik enerjisi tələb olunur.

4) Germanium monosulfid nazik təbəqələrində faza əmələgəlmə və defekt halları tədqiq edilmişdir. Pozitron annihilyasiya spektrlərinə əsasən S və W parametrlərinin enerji asılılıqları və $W(S)$ asılılığı alınmışdır. Bu asılılıqlara əsasən müəyyən edilmişdir ki, nazik təbəqələrdə yaranmış defektlər əsasən vakansiya xarakterlidir. Nazik təbəqələrin səthində qismən oksidləşmə aşkar edilmiş, nazik təbəqələrin səthindən dərinliyə getdikcə oksigen rabitələrinin azaldığı müşahidə edilmişdir.

Dördüncü fəsildə $\text{Ge}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ ($\text{La} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}$) halkogenid yarımqeçiricilərinin optik xassələrinə kation-kation əvəzləmələrinin təsiri tədqiq edilmişdir. Aşqarsız GeS və kiçik konsentrasiyalarda $\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ nadir torpaq metalları ilə aşqarlanmış $\text{Ge}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ laylı monokristallarının optik xassələrinin tədqiqi zamanı alınmışdır ki, kation-kation əvəzləmələri zamanı kationların ion radiusları və elektron konfigurasiyalarındakı fərq, bu materialların optik xassələrinə əsaslı dərəcədə təsir göstərir. Məlumdur ki, yarımqeçirici kristallarda istər quruluş parametrləri, istər elektron prosesləri temperaturun qiymətindən asılı olaraq dəyişirlər. Nd və Sm atomlarının daxil olduqları GeS kristalında temperaturun qiymətinin artması ilə fotoqeçiricilik spektrindəki maksimumlar böyük dalğa oblastına tərəf sürüşmüşdür ki, bu da kristalların fətohəssaslığının zəifləməsinin göstəricisidir. $\text{Ge} \rightarrow \text{Nd}$ kation-kation əvəzləməsi nəticəsində GeS birləşməsinin fotoqeçiriciliyində əsaslı dərəcədə dəyişikliklər müşahidə olunmuşdur. Belə ki, işıq enerjisinin $E = 1.4 \text{ eV}$ qiymətində, $200 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$ temperatur intervalında fotoqeçiricilik spektrində əlavə maksimum yaranmışdır (şəkil 9). Maksimumun yaranmasına səbəb istiliyin təsiri ilə eksiton-aşqar kompleksinin dissosiasiyasının olması göstərilmişdir.

$\text{Ge} \rightarrow \text{Nd}$ kation-kation əvəzləməsi nəticəsində GeS birləşməsində alınmış effekt $\text{Ge} \rightarrow \text{Sm}$ atomları ilə kation-kation əvəzləməsi zamanı da müşahidə edilmişdir. Eyni effekt Sm kation əvəzləməsində, həmin temperatur intervalında, işıq enerjisinin $E = 1.3 \text{ eV}$ qiymətində də qeydə alınmışdır. Bu effekt də analogi olaraq eksiton-aşqar kompleksinin dissosiasiyası ilə izah edilmişdir.

Nadir torpaq elementləri ilə əvəzləmələrin aparıldığı zaman müəyyən edilmişdir ki, Nd və Sm elementlərindən fərqli olaraq Gd atomları GeS laylı kristalında əvəzləmələrin aparıldığı zaman fərqli mənərə müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Gd atomları GeS matri

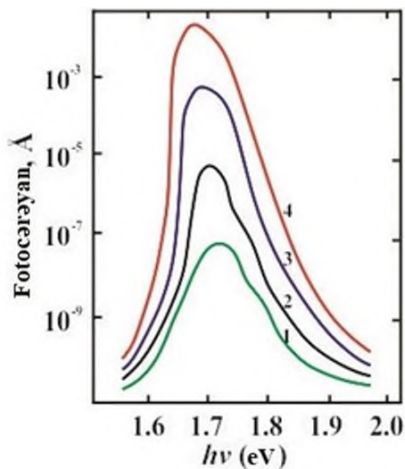


Şəkil 9. $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ laylı kristalın fotokeçiricilik spektri: 1 – $T = 80$ K; 2 – $T = 200$ K; 3 – $T = 300$ K; 4 – $T = 320$ K.

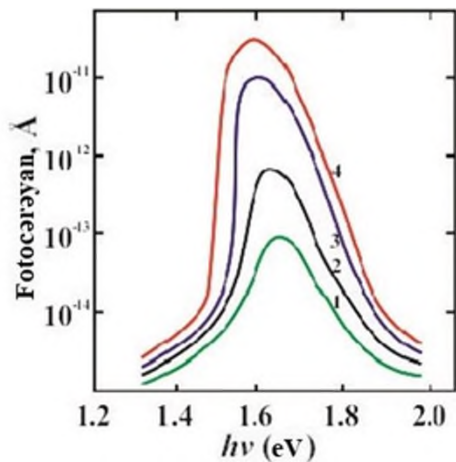
sası daxilində mürəkkəb atom kompleksləri yarada bilmirlər. Bu proses, Gd atomlarının fərqli elektron konfigurasiyası ilə izah edilmişdir. Belə ki, qodalinium atomları davamlı elektron konfigurasiyasına malik olduğundan GeS matrisası daxilində mürəkkəb atom komplekslərinin yaranması mümkün olmur. Bu effekt, $\text{Ge}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ laylı monokristallarının optik xassələrində özünü göstərir.

Yarımkəçirici materialların tətbiq oblastlarını müəyyən etmək üçün ilk növbədə xarici təsirlər altında onlarda baş verən proseslər öyrənilməlidir. Belə təsirlər içərisində ionlaşdırıcı şüaların öyrənilməsi çox vacibdir. Çünki kosmik cihazlarda, sürətləndiricilərdə, nüvə texnologiyalarında tətbiq edilməsi zamanı radiasiya şüalarının dozası kifayət qədər yüksək olur və bu zaman materiallar öz işçi funksiyalarını itirə bilirlər. Müəyyən edilmişdir ki, radiasiya şüalarının təsiri altında da nadir torpaq elementləri ilə kation-kation əvəzləmələri aparılmış GeS kristallarında optik aktivlik müşahidə olunur. Fotokeçiriciliyin tədqiq edilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, aşağı dozalı ($D = 30$ krad) ionlaşdırıcı qamma şüalanmasının təsiri ilə $\text{Ge}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ laylı monokristallarında əlavə maksimumlar qeydə alınmır (şəkil 10, 11).

Bu effekt, kristallarda yüksək nizamlılığın təmin olunması səbəbindən eksiton-aşqar kompleksinin yaranmaması ilə izah edilmişdir.



Şəkil 10. Qamma kvantları ilə $D = 30$ krad şüalandırılmış $\text{Ge}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{S}$ laylı kristalının aşağı temperaturlarda fotokeçiricilik spektri: 1) $T = 80$ K; 2) $T = 200$ K; 3) $T = 300$ K; 4) $T = 320$ K.

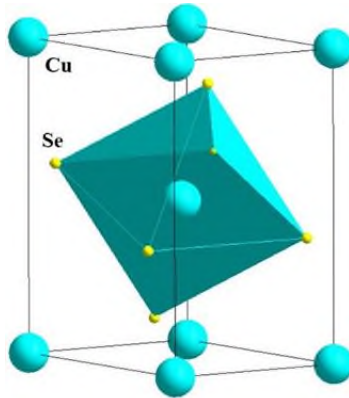


Şəkil 11. Qamma kvantları ilə $D = 30$ krad şüalandırılmış $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ laylı kristalının aşağı temperaturlarda fotokeçiricilik spektri: 1) $T = 80$ K, 2) $T = 200$ K, 3) $T = 300$ K, 4) $T = 320$ K.

Fəslin sonunda alınmış nəticələrin izahı verilmişdir.

Beşinci fəsildə $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ halkogenid yarımkəçiricilərinin quruluşuna və termik xassələrinə kation-kation əvəzləmələrinin təsiri öyrənilmişdir. Tədqiqatlar zamanı Cu_2Se birləşməsinin quruluşu və quruluş faza keçidləri araşdırılmış, $\text{Cu} \rightarrow \text{Tm}$ qismən əvəzləmələri zamanı

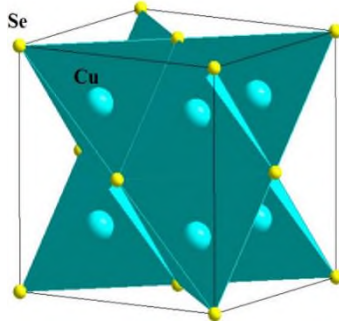
strukturda yaranmış quruluş dəyişiklikləri və termik xassələr haqqında məlumatlar öyrənilmişdir. Cu_2Se birləşməsi üçün $T = 290-1000$ K temperatur intervalında alınmış spektrlərin analiz edilməsi zamanı quruluş faza keçidi aşkar edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, normal şəraitdə bu birləşmənin kristal quruluşu ortorombik kristal quruluşa malik olur (şəkil 12). Şəkildən görüldüyü kimi Cu_2Se birləşməsi sadə quruluşa malikdir. Ortorombik kristal qəfəsin düyünlərində mis atomları qərarlaşırlar. Qəfəsin mərkəzində dayanmış mis atomu ətrafında oktaedr əmələ gətirən selen halkogen atomları isə mis atomları ilə kovalent rabitələr əmələ gətirərək elementar özəyi formalaşdırırlar. $T \geq 423$ K temperatur oblastında Cu_2Se -in otaq temperaturunda qeyd olunmuş difraksiya xətləri itir və əvvəlki bucaq intervalında yeni fazaya uyğun difraksiya xətləri müşahidə olunur.



Şəkil 12. Cu_2Se birləşməsinin otaq temperaturunda ortorombik kristal quruluşu.

Rentgen difraksiyası spektrlərini analiz edərkən müəyyən edilmişdir ki, $T = 423$ K temperaturda spektrlərdə maksimumların sayı kəskin olaraq azalır. Bu proses, faza çevrilməsinə uyğun olaraq izah edilmişdir. Yeni fazada təyin edilmiş üç maksimum (111), (222) və (333) Miller indekslərinə uyğun gəlmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu faza kubik kristal quruluşa uyğun gəlir. Bu fazada Cu_2Se birləşməsinin 3D kristal quruluşu şəkil 13-də verilmişdir.

$T = 405$ K temperaturda ortorombik – kubik faza keçidi baş verir və yüksək simmetriyalı faza formalaşır. Hər bir faza üçün kristallografik parametrlərin qiymətləri təyin edilmişdir (cədvəl 1).



Şəkil 13. Cu_2Se birləşməsinin $T = 423$ K temperaturda kubik fazada kristal quruluşu

Cədvəl 1. Yüksək temperaturalarda Cu_2Se birləşməsinin kristalloqrafik parametrləri

T, K	Sinqoniya	Özək parametrləri, Å			Fəza qrupu
		a	b	c	
293	Ortorombik	4.11713	7.03224	20.34708	P222 ₁
323		4.11812	7.03415	20.35119	
373		4.12176	7.03851	20.36772	
405		4.12518	7.04232	20.38031	
423	Kubik	5.83909	-	-	F-43m
473		5.84425	-	-	
523		5.85566	-	-	
573		5.86214	-	-	

Kristalloqrafik parametrlərin qiymətlərindən görünür ki, temperaturun qiyməti yüksəldikcə qəfəs parametrlərinin qiymətlərində artma müşahidə edilmişdir. Bu artma, həm müxtəlif fazalar üçün, həm də müxtəlif parametrlər üçün fərqli olmuşdur. $T = 293$ - 405 K temperatur intervalında ortorombik fazada a parametrlərinin artması $\Delta a = 0.00805$ Å, b parametrlərinin artması $\Delta b = 0.01008$ Å, c parametrlərinin artması isə $\Delta c = 0.03323$ Å olmuşdur. Göründüyü kimi bu parametrlərin fərqli artması nəticəsində sistemdə simmetriyanın dəyişməsi baş vermiş və faza keçidi alınmışdır. Kubik fazada isə $T = 423$ - 573 K temperatur intervalında parametrlərin dəyişməsi $\Delta a = \Delta b = \Delta c = 0.02305$ Å olmuşdur. Ortorombik və tetraqonal fazalarda elementar qəfəs parametrlərinin temperatur asılılıqlarından Cu_2Se kristallarının müxtəlif kristalloqra-

fik istiqamətlərdə istidən genişlənmə əmsalları hesablanmışdır. Aşağı temperaturu ortorombik fazanın [100], [010] və [001] istiqamətlərində hesablanmış istidən xətti genişlənmə əmsalının anizotropiyası mövcud olduğu aşkar edilmişdir.

Cu_2Se birləşməsində $\text{Cu} \rightarrow \text{Tm}$ əvəzləmələrinin kristal quruluşu təsiri tədqiq edilmişdir. Bu məqsədlə, halkogenid yarımqeçiricilərə xas olan ənənəvi metodla, yüksək vakuum şəraitində $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) sistemi birləşmələri sintez edilmiş, onların quruluş xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar otaq temperaturunda rentgen difraksiyası metodu ilə aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələrin kristal quruluşu Cu_2Se birləşməsinin kristal quruluşundan tamamilə fərqlənir və $R-3m(166)$ fəza qruplu romboedrik simmetriyaya uyğun gəlir. Tm atomlarının fərqli konsentrasiyalarında alınmış hər bir birləşmə üçün qəfəs parametrləri və atom koordinatları təyin edilmişdir.

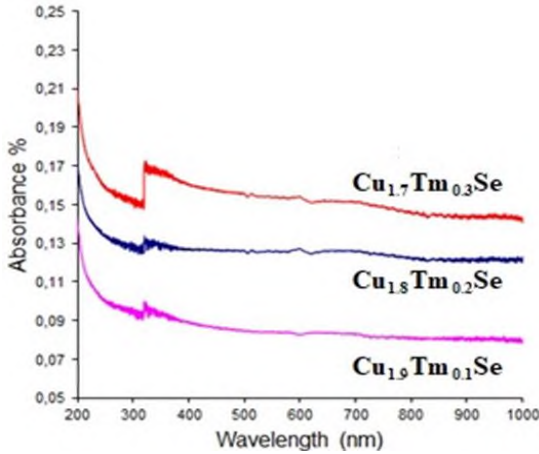
$\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ və $\text{Cu}_{1.5}\text{Tm}_{0.5}\text{Se}$ birləşmələrinin kristalloqrafik parametrləri arasındakı fərq, Cu və Tm atomlarının ion radiusları arasındakı fərq ilə izah edilmişdir.

Mis iki oksiddə Cu atomlarının Tm atomları ilə qismən əvəzləməsiylə alınmış sistemlərin termik xassələri tədqiq edilmiş, termik proseslərin quruluş aspektləri araşdırılmışdır. Tədqiqatlar Diferensial Skanedic Kalorimetriya (DSC) və Termogravimetrik analiz (TGA) metodları ilə $T = 30-800$ °C temperatur intervalında aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, nümunələrdə Tm atomlarının konsentrasiyası artdıqca ərimə temperaturunun qiymətində azalma baş verir. $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ sistemi üçün ərimə temperaturları təyin edilmişdir. Yüksək temperaturlarda bu birləşmələrdə temperaturun dəyişmə mexanizmi müəyyən edilmişdir. Bərk-maye faza keçidi zamanı nümunələrdə kütlə itkisi müşahidə edilmiş, konsentrasiyadan asılı olaraq kütlə itkisinin miqdarı təyin edilmişdir.

Fəslin sonunda alınmış nəticələr ümumiləşdirilmiş, termik xassələrin quruluş aspektləri təhlil edilmiş, kation-kation əvəzləmələrinin termik xassələrə təsiri haqqında məlumat verilmişdir.

Altıncı fəsildə $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ halkogenid yarımqeçiricilərinin optik xassələrinə kation-kation əvəzləmələrinin təsiri öyrənilmişdir. Cu_2Se birləşməsində Cu atomlarının nadir torpaq elementləri ilə qismən əvəzləmələrin aparılması zamanı kation-kation əvəzləmələrinin optik xassələrin

formalaşmasına təsirinin öyrənilməsi məqsədi ilə $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) birləşmələri sintez edilmiş və onların optik xassələri tədqiq edilmişdir. Otaq temperaturunda və normal şəraitdə $\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{Tm}_{0.2}\text{Se}$ və $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ birləşmələrinin optik udulma spektrləri alınmışdır (şəkil 14). Spektrlərin analiz edilməsi nəticəsində tədqiqat obyektləri üçün qadağan olunmuş zonanın eni təcrübi olaraq təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$ birləşməsində qadağan olunmuş zonanın eni $E_g = 1.25$ eV-dur. Nümunələrin tərkibində Tm atomlarının konsentrasiyası artdıqca qadağan olunmuş zonanın eni də artmışdır.



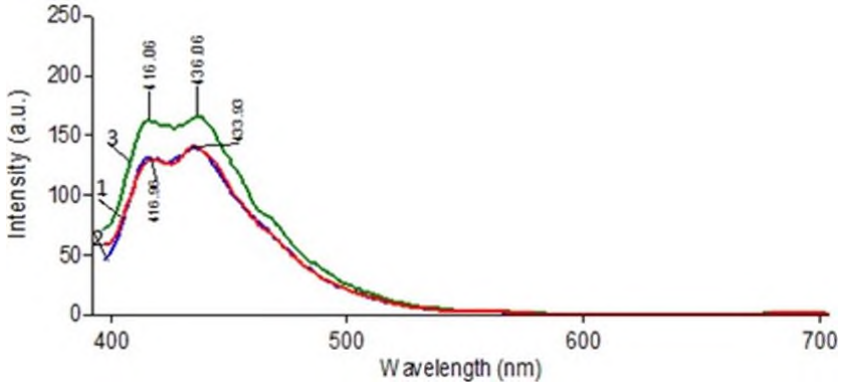
Şəkil 14. $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2$ və 0.3) halkogenid yarımqeçiricilərinin udulma spektrləri.

Aşkar edilmişdir ki, $\text{Cu}_{1.8}\text{Tm}_{0.2}\text{Se}$ birləşməsində qadağan olunmuş zonanın eni $E_g = 1.35$ eV, $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ birləşməsində isə $E_g = 1.44$ eV-dur. Göründüyü kimi Tm atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq bu tərkiblərdə yarımqeçirici xassələr güclənir və qadağan olunmuş zonanın eni artır. Bu proses Tm və Cu atomlarının ion radiusları və ən əsası isə elektron konfigurasiyası arasındakı fərqlə izah edilmişdir. Göstərilmişdir ki, əgər Tm atomları Cu atomlarını tam olaraq əvəzlədikdə, materialda formalaşan fiziki-kimyəvi xassələrin quruluş aspektlərinin izah edilməsi mümkündür. $\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{Tm}_{0.2}\text{Se}$ və $\text{Cu}_{0.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ birləşmələrinin quruluş faza analizlərinin rentgen difrak-

siyası metodu ilə analiz edilməsi nəticəsində alınmış məlumatlardan aşkar edilmişdir ki, bu kristalların hər biri bir fazalı sistemdir və sintez prosesi zamanı kiçik konsentrasiyalarla əvəz edilmiş Tm atomları tam olaraq Cu atomlarını əvəz etmişdir. Məlumdur ki, Cu atomlarının ion radiusu $R_{Cu} = 0.96 \text{ \AA}$, Tm atomlarının ion radiusu isə $R_{Tm} = 1.36 \text{ \AA}$ -dir. İon radiusları arasındakı fərq: $\Delta R = 0.4 \text{ \AA}$ olur ki, bu da Cu atomlarının ion radiusunun təxminən 40%-nə bərabərdir. 40% daha böyük ölçülərə malik olan atomlarla əvəzləmələr zamanı kristal daxilində genişlənmələr baş verir. Bu da atomlarının biri-birlərindən aralanması hesabına elektron zona quruluşunda zonaların qismən aralanmasına səbəb olur. Bu effekt, qəfəs parametrlərinin qiymətlərində kifayət qədər büruzə verməsə də, elektron proseslərə kifayət qədər təsir göstərə bilər. Ona görə də tərkiblərdə Tm elementinin konsentrasiyası artdıqca qadağan olunmuş zonanın enində artma müşahidə edilir. Udulma spektrlərinin təhlili zamanı təcrübi tədqiqatlar göstərmişdir ki, ən kiçik konsentrasiyalarda alınmış $Cu_{1.9}Tm_{0.1}Se$ və $Cu_{0.7}Tm_{0.3}Se$ birləşmələrinin qadağan olunmuş zonaları arasındakı fərq, $\Delta E_g \approx 0.2 \text{ eV}$ olmuşdur. Məlumdur ki, Cu və Tm atomlarının ion radiusları arasında kifayət qədər böyük fərq vardır. Digər tərəfdən mis atomları əsasən birvalentli, bəzi hallarda isə ikivalentli olduqları halda, Cu_2Se birləşməsinə birvalentli halda daxil olurlar. Nadir torpaq elementləri isə əsasən üçvalentli olurlar, lakin bəzi birləşmələrdə valent dəyişkənliyi də müşahidə olunur. $Cu_{2-x}Tm_xSe$ halkogenid yarımkəçiricilərinin alınması zamanı isə Tm atomları tərkibə birvalentli halda daxil olurlar. Bu isə yalnız çox kiçik konsentrasiyalarda mümkündür. Daha yüksək konsentrasiyalarda isə əvəzləmələr tam olaraq aparılmayacaq və Tm atomları aşqar şəklində nümunənin həcmi boyunca paylanacaqdı. Əks təqdirdə, bu əvəzləmələrin daha yüksək konsentrasiyalarda aparılması mümkün olmuş olsaydı, o zaman qadağan olunmuş zonanın enində və bununla əlaqədar olaraq elektron proseslərdə baş verən dəyişiklikləri daha geniş miqyasda müşahidə etmək mümkün olardı.

$Cu_{2-x}Tm_xSe$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) birləşmələrinin optik xassələrini daha dərindən və müqayisəli şəkildə öyrənmək məqsədi ilə, nümunələrin fotoluminenssiya spektrləri alınmışdır (şəkil 15).

Spektrlərdən təyin edilmişdir ki, $Cu_{1.9}Tm_{0.1}Se$ birləşməsində $\lambda = 416 \text{ nm}$ və $\lambda = 433 \text{ nm}$ dalğa uzunluqlarında iki maksimum müşahidə edilir. $Cu_{1.8}Tm_{0.2}Se$ birləşməsi üçün alınmış spektrlər də demək olar ki,

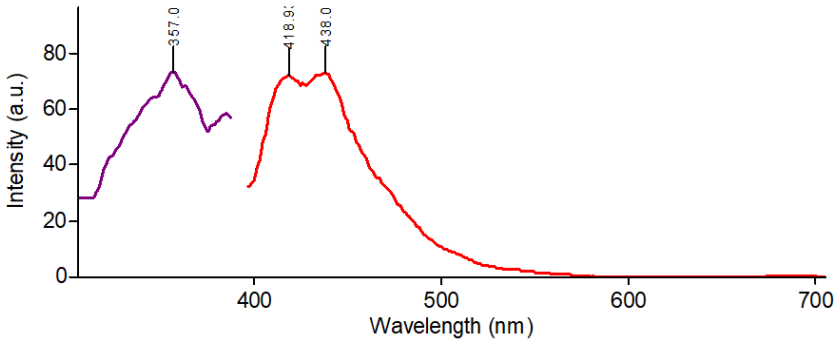


Şəkil 15. $\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$ (1), $\text{Cu}_{1.8}\text{Tm}_{0.2}\text{Se}$ (2) və $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ (3) birləşmələrinin fotoluminensensiya spektrləri.

$\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$ birləşməsi üçün alınmış spektrlərə uyğun gəlmiş və piklərin intensivlikləri demək olar ki, eyni dalğa uzunluqlarına uyğun gəlmişdir. Tm atomlarının daha yüksək konsentrasiyası ilə sintez edilmiş $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ birləşməsi üçün alınmış fotoluminensensiya spektrlərində isə fərqli mənzərə müşahidə edilmişdir. $\lambda = 416 \text{ nm}$ və $\lambda = 436 \text{ nm}$ dalğa uzunluqlarında iki maksimum müşahidə edilmişdir ki, bu piklərin intensivlikləri $\text{Cu}_{1.8}\text{Tm}_{0.2}\text{Se}$ və $\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$ birləşmələrinin fotoluminensensiya spektrlərində müşahidə edilmiş piklərin intensivliklərindən daha yüksək olmuşdur. $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2$ və 0.3) halkogenid yarımkəçiricilərinin fotoluminensensiya spektrlərinin təhlili zamanı müəyyən edilmişdir ki, nümunələrin tərkibində Tm atomlarının konsentrasiyasının artması zamanı kristallarda optik aktiv mərkəzlərin konsentrasiyası da artır. Məhz bu səbəbdəndir ki, lüminensensiya spektrlərində müşahidə edilmiş piklərin intensivliklərində kəskin şəkildə nəzərə çarpacaq qədər effekt müşahidə edilmişdir.

$\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{Tm}_{0.2}\text{Se}$ və $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ birləşmələrinin optik xassələrinin müqayisəli şəkildə analiz etmək məqsədi ilə alınmış təcrübə məlumatlarına əsasən həyəcanlanma və şüalanma (emissiya) spektrləri də qurulmuşdur. Alınmış spektrlər şəkil 16-da verilmişdir.

Quantum Wise – Atomistix Tool Kit program təminatı vasitəsilə aparılmış hesablamalar göstərir ki, Cu_2Se kristalının zona quruluşu metala uyğun gəlir. Bütün zonalar kəsişir və ona görə də kristalın qadağan olunmuş zonasının eni üçün $E_g = 0 \text{ eV}$ qiyməti müəyyən edilmişdir.



Şəkil 16. $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2$ və 0.3) halkogenid yarımkəçiricilərinin həyəcanlanma (sağda) və şüalanma (spektrləri).

Alınmış nəticə əvvəlki tədqiqatlar zamanı Cu_2Se birləşməsində qadağan olunmuş zona üçün alınmış nəticələrə uyğun gəlir metal tipli olub, enerji aralığı sıfıra bərabərdir ($E_g = 0 \text{ eV}$). Cu_2Se birləşməsinin elektron quruluşunun tədqiqi zamanı Cu və Se elementlərinin hal sıxlıqları da hesablanmışdır. Cu_2Se birləşməsi üçün alınmış hal sıxlığı və zona spektrlərindən görüldüyü kimi bu kristalın elektron quruluşu da kifayət qədər mürəkkəb xarakter daşıyır. Cu_2Se birləşməsi metal xassələrə malik olmasına baxmayaraq, Cu atomlarının qismən Tm atomları ilə əvəzləməsiylə alınmış $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ birləşmələri üçün aparılmış təcrübi tədqiqatlardan görünür ki, bu tərkiblər yarımkəçirici xassələrə malikdir. Görüldüyü kimi ən kiçik konsentrasiyalarla ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) əvəzləmələr aparıldıqda da qadağan olunmuş zonanın enində dəyişikliklər yaranmışdır. $\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$ birləşməsində qadağan olunmuş zonanın eni $E_g = 1.25 \text{ eV}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{Tm}_{0.2}\text{Se}$ birləşməsində $E_g = 1.35 \text{ eV}$, $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ birləşməsində isə $E_g = 1.44 \text{ eV}$ olmuşdur. Görüldüyü kimi ilk olaraq kristalın tərkibinə Tm atomları daxil olarkən qadağan olunmuş zonanın enində əsaslı şəkildə dəyişikliklər yaranır. Lakin konsentrasiyanın sonrakı artımı zamanı qadağan olunmuş zonanın enində kiçik dəyişikliklər yaranmışdır. Əldə olunmuş nəticələr nadir torpaq elementləri ilə kation əvəzləmələrinin halkogenidlərin elektron və optik xassələrinə mühüm təsir göstərdiyini təsdiq edir.

Fəslin sonunda alınmış nəticələrin izahı verilmişdir.

Dissertasiyanın “**Nəticələr**” hissəsində, kompleks şəkildə aparılmış tədqiqatların yekunlaşmasından alınmış və tədqiqat istiqamətləri-

nə uyğun olaraq ümumiləşdirilmiş əsas nəticələr 10 bənddə təqdim edilmişdir.

NƏTİCƏLƏR

GeS və Cu₂Se birləşmələrində nadir torpaq metalları ilə qismən kation-kation əvəzləmələrinin aparılması, alınmış tərkiblərin quruluşunun, termik və optik xassələrinin təcrübi öyrənilməsi zamanı aşağıdakı nəticələr alınmışdır:

1. GeS laylı kristalında Ge atomlarının qismən Nd, Sm və Gd atomları ilə əvəzləmələri ilə alınmış kristalların quruluşunun öyrənilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, 1%-ə qədər kation-kation əvəzləmələri ilə alınmış birləşmələri bir fazalı olurlar və bu birləşmələrin kristal quruluşları Pnma fəza qruplu ortorombik sinqoniyalı quruluşa uyğun gəlir.

2. Yüksək temperaturlarda ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) Ge_{0.09}Nd_{0.01}S laylı kristalının termik xassələrinin tədqiqi zamanı $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $181\text{ }^{\circ}\text{C}$, $428\text{ }^{\circ}\text{C}$, $480\text{ }^{\circ}\text{C}$, $596\text{ }^{\circ}\text{C}$, $671\text{ }^{\circ}\text{C}$, $723\text{ }^{\circ}\text{C}$ və $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturlarda termik effektlər müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu termik keçidlər parçalanma, buxarlanma, quruluşa yaranmış defektlərin rekombinasiyası kimi proseslər zamanı enerji udulmasına uyğun gəlir.

3. Yüksək temperaturlarda Ge_{0.09}Nd_{0.01}S laylı kristalının termik xassələrinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, $T = 596\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturda faza keçidi baş verir. Müəyyən edilmişdir ki, bu faza keçidi sistemin bərk haldan maye hala keçməsi ilə əlaqədar olaraq ərimə temperaturuna uyğundur.

4. Ge → Nd kation-kation əvəzləmələri nəticəsində alınmış GeS kristalında temperaturun qiymətinin artması ilə fotokeçiricilik spektrindəki maksimumlar böyük dalğa oblastına tərəf sürüşmüşdür ki, bu da kristalların ftohəssaslığının zəifləməsi ilə izah edilmişdir. Işıq enerjisinin $E = 1.4\text{ eV}$ qiymətində, $200\text{ K} < T < 250\text{ K}$ temperatur intervalında fotokeçiricilik spektrində əlavə maksimum yaranmışdır ki, bu da istiliyin təsiri ilə eksiton-aşqar kompleksinin disosiasiyasının göstəricisidir.

5. GeS və Ge_{0.99}Gd_{0.01}S laylı kristalları üçün $\lambda = 620\text{-}750\text{ nm}$ dalğa uzunluğu intervalında alınmış fotolüminessensiya spektrlərinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, $\lambda = 685\text{ nm}$ dalğa uzunluğunda bu

birləşmənin hər birinin spektrində maksimum müşahidə edilir. $\text{Ge}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsi üçün alınmış fotolüminessensiya spektrinin GeS kristalı üçün alınmış fotolüminessensiya spektri ilə müqayisədə maksimumun intensivliyi bir neçə dəfə çox olmuşdur ki, bu da gadalinium atomunda ${}^6P_j \rightarrow {}^8S_j$ keçidi (Gd^{3+} , $4f - 4f$ keçidi) ilə əlaqədar olaraq izah edilmişdir.

6. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) birləşmələrinin kristal quruluşu R-3m (166) fəza qrupuna və romboedrik sinqoniyaya uyğun gəlir. Sistemdə Tm atomlarının konsentrasiyası artdıqca qəfəs parametrlərinin qiymətlərində artma müşahidə edilmişdir ki, bu da Tm atomlarının ion radiusları ilə Cu atomlarının ion radiusları arasındakı fərqə uyğun gəlir.

7. $\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ və $\text{Cu}_{1.5}\text{Tm}_{0.5}\text{Se}$ birləşmələrinin termik xassələrinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, $T = 140$ °C temperaturda bu birləşmələrdə termik effekt baş verir. Bu effekt, nümunələr tərəfindən adsorbsiya olunmuş su molekulları ilə Cu və Tm atomlarının əmələ gətirdikləri hidrokسيد qruplarının parçalanaraq nümunələri tərk etməsi ilə izah edilmişdir.

8. $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) birləşmələrinin termik analiz spektrlərində $T > 600$ °C temperaturlarda ərimə prosesi ilə bağlı olan termik effekt müşahidə edilmiş və göstərilmişdir ki, bu birləşmələrdə Tm atomlarının konsentrasiyası artdıqca ərimə temperaturu tədricən azalır.

9. $\text{Cu}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Se}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) birləşmələrinin udulma spektrləri alınmış, spektrlərə əsasən Tm atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq optik aktivlik müəyyən edilmişdir. Təcrübi olaraq alınmış spektrlərdə $\lambda = 320$ nm dalğa uzunluğunda udulma piki aşkar edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu pik Tm^{3+} ionunun $f-f$ daxili elektron keçidi ${}^3\text{H}_6 - {}^1\text{D}_2$ ilə əlaqəlidir.

10. Udulma spektrlərinə əsasən $\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.8}\text{Tm}_{0.2}\text{Se}$ və $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ birləşmələri üçün qadağan olunmuş zonanın eni hesablanmışdır. $\text{Cu}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Se}$ birləşməsi üçün $E_g = 1.25$ eV, $\text{Cu}_{1.8}\text{Tm}_{0.2}\text{Se}$ birləşməsi üçün $E_g = 1.35$ eV, $\text{Cu}_{1.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Se}$ birləşməsi üçün isə $E_g = 1.44$ eV təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, kristallarda Tm atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq qadağan olunmuş zonanın eni artır.

Dissertasiyanın mövzusu üzrə çap olunmuş elmi əsərlərin siyahısı:

1. Гасанов, О.М. Влияние атомов Gd на фоточувствительность монокристалла SnS / О.М.Гасанов, Х.А.Адгезалова, А.О.Дашдемиров [и др.] // Журнал «Прикладная физика», – Москва: – 2017. Апр.; № 4, – с. 42-45
2. Мадатов, Р.С. Эффект электрического переключения проводимости с памятью в структуре Ag-GeS:Nd-Ag / Р.С.Мадатов, А.С.Алекперов, А.О.Дашдемиров [и др.] // Журнал «Прикладная физика», – Москва: – 2017. Дек.; № 6, – с. 90-94.
3. Ismailov, Sh.S. Pr $x\text{Sn}1-x\text{Se}$ sistem ərintilərinin elektrofiziki xassələrinə γ -şüalarının və termoemalın təsiri / Sh.S.Ismailov, J.I.Huseynov, A.O.Daşdəmirov [et al.] // Journal of Radiation Researches, – 2018. May; v. 5, № 2, – p. 77-81
4. Гасанов, О.М., Адгезалова, Х.А., Гусейнов, Дж.И., Дашдемиров, А.О. Фотоэлектрические свойства монокристалла $(\text{SnS})_{0.999}(\text{SmS})_{0.001}$ // XXV Международная научно-техническая конференция и школа по фотоэлектронике и приборам ночного видения, – Москва: – 24-26 мая, – 2018, – с. 581-582
5. Aliyev, Y.I., Asadov, Y.G., Dashdemirov, A.O. X-ray study of the crystal structure of $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ // LIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2019, – Санкт-Петербург: – 11 – 16 марта, – 2019, – с. 43
6. Алекперов, А.С. Получение гетероперехода Ge–GeS : Nd и исследование спектральной характеристики / А.С.Алекперов, А.О.Дашдемиров, Н.А.Исмайылова [и др.] // Физика и техника полупроводников, – 2020. Июнь; т. 54, № 11, – с. 1193-1196
7. Alakbarov, A.S. Effect of the gamma irradiation on the structure and exciton photoconductivity of layered GeS:Sm single crystal / A.S.Alakbarov, A.O.Dashdemirov, R.B.Bayramli [et al.] // Advanced Physical Research, – 2021. Apr.; v. 3, № 1, – p. 39-45
8. Алекперов, А.С. Влияние гамма-облучения на эффект термопереключения монокристалла GeS: Nd / А.С.Алекперов,

- А.О.Дашдемиров, Т.Г.Нагиев [и др.] // Физика и техника полупроводников, – 2021. Июнь; т. 55, № 7, – 537-540
9. Dashdemirov, A.O. Electronic and optical properties of GeS and GeS: Gd / A.O.Dashdemirov, S.G.Asadullayeva, A.S.Alekperov [et al.] // International Journal of Modern Physics B, – 2021. Aug.; v. 35, № 30, – p. 2150305-1-12.
 10. Aliyev, Y.İ., Dashdemirov, A.O. Thermodynamic parameters of $\text{AgCu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ compounds under non-isothermal conditions // 10th Rostocker International Conference: “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics”, – Rostock, Germany: – 09 – 10 September, 2021, – p.78.
 11. Alekperov, A.S. High-Temperature Exciton Photoconductivity of $\text{Ge}_{1-x}\text{Nd}_x\text{S}$ Crystals / A.S.Alekperov, A.O.Dashdemirov, A.E.Shumskaya [et al.] // Crystallography, – 2021. Dec.; v. 66, № 7, – p. 1320-1325.
 12. Alekperov, A.S., Dashdemirov, A.O., Asadullayeva, S.G., Jabarov, S.H., Qafarova, G.A. Photoluminescence Properties of GeS: Nd Layered Crystals in Room Temperature // 7th International Conference MTR-2021: Modern Trends in Physics, – Baku: BSU, – 15-17 December, – 2021, – p. 189-191.
 13. Alekperov, A.S., Dashdemirov, A.O. Photoconductivity of $\text{Ge}_{1-x}\text{Nd}_x\text{S}$ at High Temperatures // International Conference: Condensed Matter Research at the IBR-2, – Dubna: – 25-29 April, – 2022, – p. 180.
 14. Aliyev, Y.I. Vibrational properties of YbAs_2S_4 and YbAs_2Se_4 compounds: by infrared spectroscopy / Y.I.Aliyev, F.G.Asadov, T.M.Ilyasli [et al.] // Ferroelectrics, – 2022. Dec.; v. 599, № 1, – p. 78-82.
 15. Aliyev, Y.I. Vibrational properties of YbAs_2S_4 and YbAs_2Se_4 compounds: by infrared spectroscopy / Y.I.Aliyev, F.G.Asadov, T.M.Ilyasli [et al.] // Ferroelectrics, – 2022. Dec.; v. 599, № 1, – p. 78-82.
 16. Daşdemirov, A.O. $\text{Ge}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{S}$ birləşməsinin kristal quruluşu // AJP Fizika, – 2022. Dek.; v. 28, № 4, – s. 7-9.
 17. Niftiyev, N.N. Optical properties of FeGaInS_4 single crystals

- under laser excitation / N.N.Niftiyev, A.O.Dashdemirov, F.M.Mammadov [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy, – 2023. Jan.; v. 89, № 6, – p. 1147-1149.
18. Мурадов, М.Б. Диэлектрические свойства слоистых монокристаллов $MnGaInSe_4$ в переменном электрическом поле / М.Б.Мурадов, Н.Н.Нифтиев, А.О.Дашдемиров [и др.] // Электронная обработка материалов, – 2023. Фев.; т. 59, № 2, – с. 61-66..
 19. Asadullayeva, S.G. Infrared luminescence of GeS: Nd layered crystals / S.G.Asadullayeva, A.O.Dashdemirov, A.S.Alekperov [et al.] // Advanced Physical Research, – 2023. Apr.; v. 5, № 1, – p. 12-18.
 20. Dashdemirov, A.O., Alekperov, A.S., Aliyev, Y.I. Mechanism and kinetics of thermal processes in $Ge_{0.99}Nd_{0.01}S$ compound // UNEC Journal of Engineering and Applied Sciences, – 2023. May; v. 3, № 1, – p. 28-32.
 21. Niftiyev, N.N. Dielectric properties of layered $MnGaInSe_4$ single crystals in an alternating electric field / N.N.Niftiyev, A.O.Dashdemirov, F.M.Mamedov [et al.] // Surface engineering and applied electrochemistry, – 2023. Oct.; v. 59, № 5, – p. 644-648.
 22. Дашдемиров, А.О. Структурный фазовый переход в Cu_2Se при высокой температуре // Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», – Махачкала: – 10 – 15 сентября, – 2023, – с. 124-125.
 23. Daşdəmirov, A.O., Ələkbərov, A.S. Nadir torpaq metallarının GeSe laylı monokristalının fotoelektrik və optik xassələrinə təsiri // Azerbaijan Journal of Physics, – 2023. Nov.; – p. 11-13.
 24. Dashdemirov, A.O. Structural aspects of the thermal properties of the Cu_2Se / A.O.Dashdemirov, Y.I.Aliyev, R.J.Bashirov [et al.] // International Journal of Modern Physics B, – 2024. Apr.; v. 38, № 10, – p. 2450150-1-15.
 25. Daşdəmirov, A.O., Əkərbərov, A.S. GeS laylı monokristalından alternativ enerji mənbəyi kimi istifadə olunma perspektivləri //

- «İnnovativ ekosistemlərin inkişafında universitetlərin rolu», – Gəncə: ATU, – 5 – 6 noyabr, – 2024, – s. 127-129.
26. Ələkbərov, A.S., Daşdəmirov, A.O. GeSe:Nd laylı monokristalında eksiton effekti // «Fizika və Astronomiya problemləri» XXIV Respublika elmi konfransı, – Bakı: – 17 may, – 2024, – s. 56-57.
 27. Kərimli, F.K., Niftiyev, N.N., Daşdəmirov, A.O. FeIn₂S₄ birləşməsinin elektrik sahəsində elektrik keçiriciliyinin tədqiqi // «Fizika və Astronomiya problemləri» XXIV Respublika elmi konfransının materialları, – Bakı: – 17 may, – 2024, – s. 68-69.
 28. Niftiyev, N.N. Electrical properties of FeGa_{0.4}In_{1.6}Se₄ at alternating current / N.N.Niftiyev, A.O.Dashdemirov, F.M.Mamedov [et al.] // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, – 2024. Mar.; v. 60, № 6, – p. 821-825.
 29. Niftiyev, N.N. Frequency dispersion of dielectric coefficients of MnGaInTe₄ crystals / N.N.Niftiyev, A.O.Dashdemirov, F.M.Mammadov [et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics., – 2024. Jun.; v. 27, № 2, – p. 189-193.
 30. Daşdəmirov, A.O., Əkərbərov, A.S. GeS laylı monokristalından alternativ enerji mənbəyi kimi istifadə olunma perspektivləri // «İnnovativ ekosistemlərin inkişafında universitetlərin rolu», – Gəncə: ATU, – 5 – 6 noyabr, – 2024, – s. 127-129.
 31. Daşdəmirov, A.O., Əkərbərov, A.S. Radiasiya şüalarının GaS laylı monokristalının fotoelektrik spektrinə təsiri // «Fizikanın aktual problemləri» Respublika elmi konfransı, – Bakı: ADPU, – 29 noyabr, – 2024, – s. 28-30.
 32. Dashdemirov, A.O., Alekperov, A.S. Influence of Rare Earth Metals on Electrophysical Properties of GeS Layered Monocrystalline // 8th International Conference Modern Trends in Physics, – Bakı: BSU, – 30 November-1 December, – 2023. – p. 90-91.
 33. Dashdemirov, A.O. Heat flux and mass effect in the Cu_{2-x}Tm_xSe system at high temperatures / A.O.Dashdemirov, Y.I.Aliyev, S.R.Azimova [et al.] // Advanced Physical Research, – 2025. Jan.;

v. 7, № 1, – p. 111-117.

34. Niftiyev, N.N. Some optoelectronic properties of FeGaInSe₄ crystals under laser excitation / N.N.Niftiyev, F.M.Mammadov, A.O.Dashdemirov [et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, – 2025. Mar.; v. 28, № 1, – p. 33-36.
35. Samadov, S. Study of germanium sulfide thin films by doppler broadening spectroscopy / S.Samadov, A.Sidorin, A.Dashdemirov [et al.] // Indian Journal of Physics, – 2025. Jul.; – pp. 1-6.

Dissertasiyanın müdafiəsi **24 oktyabr 2025-ci** il tarixində saat **15⁰⁰-da** Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən ED 2.19 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1148, Bakı şəhəri, Z. Xəlilov küçəsi, 23, Bakı Dövlət Universiteti, Əsas bina, Elmi kitabxana.

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin Elmi Kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Bakı Dövlət Universitetinin rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat **18 sentyabr 2025-ci** il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.



Çapa imzalanıb: **16.09.2025**
Kağızın formatı: **A5 (60×84 1/16)**
Həcm: **75 494 işarə**
Tiraj: **100 nüsxə**