

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

TEKNOLOJİ ŞƏRAİTİN $Cd_xZn_{1-x}S$ NANOHİSSƏCİKLƏRİNİN FİZİKİ XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

İxtisas: 2222.01 – Nanoquruluşların fizikası və texnologiyası

Elm sahəsi: Fizika

İddiaçı: **Lalə Rasim qızı Qəhrəmanlı**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2022

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin Nanoaraşdırmalar ETL-də yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər: – fizika-riyaziyyat elmləri namizədi, dosent
Mustafa Bayram oğlu Muradov,
– kimya elmləri doktoru, professor
Akosh Kukovecz.

Rəsmi opponentlər: – fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor
Hüseyn Behbud oğlu İbrahimov,
– fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor
Əli Həsən oğlu Hüseynov,
– fizika üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Yusif İsmayıl oğlu Aliyev.

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən BFD 2.19 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

AMEA-nın müxbir üzvi,
fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor
Aydın Həsən oğlu Kazımzadə

Dissertasiya Şurasının elmi katibi:

fizika üzrə fəlsəfə doktoru
Həbibə Aslan qızı Şirinova

Elmi seminarın sədri:

İmzanı təsdiq edirəm

AMEA-nın müxbir üzvi,

BAKİ DÖVLƏT UNIVERSİTETİ

fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

ELMI KATIBI

Oktay Kazım oğlu Qasımov

prof. V.M.SALMANOV

«21» 02 2022

2022 II

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Nanohissəciklər aid olduqları qrupun həcmi kristalları ilə müqayisədə qeyri-adi fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərə malikdirlər. Nanoölçülü hissəciklərin sintez reaksiyaları və qarşılıqlı təsir əlaqələrinin birbaşa idarə edilməsi ilə xassələri idarə oluna bilən nanomaterialların alınması mümkündür. Nanoölçülü materialların unikal fiziki-kimyəvi xassələrə malik olması onların geniş şəkildə tətbiqinə imkan yaradır. Belə materiallar yeni tip sensorların hazırlanmasında, enerji çeviricilərində, yeni növ supertutumların yaradılmasında və s. geniş tətbiq olunurlar.

Nanomateriallar, xüsusilə, yarımkeçirici nanohissəciklər onlarda müşahidə olunan kvant effektləri, maraqlı optik, elektrik və s. xassələrə malik olduqları üçün sənayedə tətbiq imkanlarına görə perspektivli materiallar hesab olunurlar. Bir çox keçid metal xalkogenidləri (sulfidlər və selenidlər) qadağan olunmuş zonasının eninə və spektri günəş spektrinin görünən oblastı ilə üst-üstə düşməsinə görə üzvi çirkləndiricilərin deqradasiyası üçün effektiv katalizator hesab olunurlar. Qadağan olunmuş zonalarının eni uyğun olaraq 2,4 eV və 3,6 eV olan CdS və ZnS ikili yarımkeçirici birləşmələri üzvi çirkləndiricilərin deqradasiyası və fotovoltaiq cihazlarda tətbiq baxımından ən çox öyrənilmiş materiallardır. Sonrakı tədqiqatlar göstərir ki, CdS birləşməsi şüalanmanın təsiri nəticəsində qeyri-stabil olur, fotokatalizatoru korlamaqla yanaşı, mühitə zəhərli sərbəst kadmium ionları da buraxır və nəticədə birləşmənin fotokorroziyası baş verir. ZnS isə aşındırıcı mühitlərdə faydalı material hesab olunmasına baxmayaraq, geniş qadağan olunmuş zonaya malik olduğundan görünən işıq diapazonunda katalizator kimi tətbiqi mümkün olmamışdır.

Beləliklə, bu çatışmazlıqları aradan qaldırmaq üçün ikili sulfidlərin hibrid materiallar, ya da üçlü yarımkeçirici birləşmələr şəklində sintez edilməsi zərurəti yaranmışdır. CdZnS nanomaterialları ikili birləşmələrlə müqayisədə geniş spektral udulma oblastına və qadağan olunmuş zona eninə malik olduğundan tətbiq baxımından daha effektiv hesab olunurlar.

Hal-hazırda, ikili və üçlü yarımkeçirici metal xalkogenidləri CdS, ZnS, yaxud da $Cd_xZn_{1-x}S$ birləşmələri şəklində müxtəlif üsullarla sintez

olunurlar. Bu birləşmələr fotonika və optoelektronikada fotovoltaiik elementlərin, günəş batareyalarının, katod şüa borusu üçün elektro-lüminessens cihazların, emissiya displeylərinin hazırlanmasında və fotokatalizator kimi əlverişli materiallar şəklində istifadə olunurlar.

Metal nanohissəcikləri dispers halda böyük səth enerjisinə malik olduqları üçün adi şəraitdə qeyri–stabilirlər. Belə nanohissəciklərin kolloid sistemlərdə aqlomerasiyasının qarşısını almaq üçün müxtəlif növ (polyar və ya qeyri–polyar) stabilləşdiricilərdən istifadə olunur. Nümunələrin sintezi zamanı reaksiya aparılan mühit və texnoloji şəra-itlə yanaşı, ilkin reagent məhlullarının nisbəti, kristallaşma mühitinin temperaturu, pH qiyməti və s. kimi parametrlərin təsiri də nəzərə alınmalıdır. Seçilən parametrlərin hər biri formalaşan nanohissəciklərin həm quruluş, həm də fiziki–kimyəvi xassələrinə əsaslı dərəcədə təsir göstərə bilər.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqatın obyektı kimi müxtə-lif stabilləşdiricilərdən (PVS, 3MPT, stiro) istifadə olunmaqla sono-kimyəvi və SILAR üsulları ilə alınmış $Cd_xZn_{1-x}S$ nanohissəcikləri gö-türülmüşdür. Texnoloji şəraitin sintez olunan ikili və üçlü $Cd_xZn_{1-x}S$ nanomateriallarının quruluş və fiziki xassələrinə təsirinin öyrənilməsi tədqiqatın əsas predmetini təşkil edir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Dissertasiya işinin *əsas məqsədi* müxtəlif texnoloji şəraitlərdə $Cd_xZn_{1-x}S$ nanohissəciklərini sintez et-mək, onların quruluşunu, optik və dielektrik xassələrini, səth morfolo-giyasını və kimyəvi tərkibini öyrənmək, kristallaşma mühitinin müx-təlif parametrlərinin formalaşan nanohissəciklərin qeyd olunan xassə-lərinə təsirini tədqiq etməkdir.

Qarşıya qoyulan məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı *vəzifələr* yerinə yetirilmişdir:

- ikili və üçlü yarımkəçirici birləşmələrin sintezində ilkin reagent-lərin seçilməsi və reaksiya parametrlərinin optimallaşdırılması;
- inert qazın təsiri ilə $Cd_xZn_{1-x}S$ ($x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 1$) nanohis-səciklərinin sonokimyəvi üsulla alınması;
- müxtəlif stabilləşdiricilər (PVS, 3MPT, stiro) istifadə etməklə $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$ nanohissəciklərinin sintezi və bu stabilləşdiricilərin formalaşan nanohissəciklərin xassələrinə təsirinin öyrənilməsi;
- SILAR üsulu ilə kationların birgə sorbsiya yolu ilə $Cd_xZn_{1-x}S$

($x=0; 0,01; 0,1; 0,2; 0,4$) nanohissəciklərinin sintezi;

–SILAR üsulu ilə $Cd_{0,2}Zn_{0,8}S$ nanohissəciklərinin müxtəlif reaksiya temperaturlarında alınması və yetişmə temperaturunun formalaşan nanohissəciklərin xassələrindəki rolunun tədqiqi;

–otaq temperaturunda alınmış nümunələrin quruluş və optik xassələrinə termik tablamanın təsirinin öyrənilməsi.

Tədqiqat metodları. Nümunələrin faza identifikasiyası üçün rentgen difraksiyası (RD); optik xassələri ultrabənövşəyi–görünən (UB–Gör) oblastda udulma və ya buraxılma spektrləri UB–Gör spektrofotometriya (190–1100 nm dalğa uzunluğunda); infraqırmızı (İQ) oblastda elektromaqnit şüalarının udulması və ya buraxılması nəticəsində nanomateriallara aid olan spektrlərin tədqiqi üçün İQ spektroskopiyası ($400\text{--}4000\text{ sm}^{-1}$ tezliklərində); dielektrik sabitinin temperatur və tezlik asılılıqlarının tədqiqi üçün dielektrik ölçmə ($10^2\text{--}10^7$ Hz tezliklərdə); görünən işıq vasitəsilə nümunə səthini böyütməyə imkan verən optik mikroskopiya; alınan hissəciklərin formasını və ölçüsünü təyin etmək üçün skanedic elektron mikroskopiya (SEM); stexiometrik tərkibin müəyyən edilməsi üçün enerji dispersiv rentgen analizi (EDS) kimi tədqiqat üsullarından istifadə edilmişdir.

Müəyyənləşdirilən əsas müddəalar:

1. SILAR üsulu ilə $Cd_xZn_{1-x}S$ nanohissəciklərinin alınması zamanı zərrəciklərin stexiometrik tərkibinin istifadə olunan matrisin növündən və formalaşma temperaturundan asılılığı;
2. Müxtəlif stabilizatorların sonokimyəvi yolla alınan nanohissəciklərin ölçülərinə və optik xassələrinə təsiri;
3. Ətraf mühit parametrlərinin (elektrolit məhlulun növü və qatılığı) nanohissəciklərin elektron spektrlərinə təsiri;
4. SILAR üsulu ilə müxtəlif yetişmə dövrlərinin təbəqənin qalınlığı boyu kationların paylanmasına təsiri;
5. SILAR və sonokimyəvi sintez üsullarının texnoloji şəraitinin $Cd_xZn_{1-x}S$ nanohissəciklərinin fiziki xassələrinin dəyişməsinə təsiri.

Tədqiqatın elmi yeniliyi.

1. İlk dəfə olaraq $Cd_xZn_{1-x}S$ birləşməsinin müxtəlif kombinasiyaları iki müxtəlif üsulla (sonokimyəvi və SILAR) sintez edilmiş və xassələri müqayisəli şəkildə öyrənilmişdir;

2. Tədqiq edilən nümunələr ilk dəfə müxtəlif stabilləşdiricilərdən (PVS, 3MPT, stiro) istifadə olunmaqla sintez edilmiş və onların formalaşan nanohissəciklərin xassələrinə təsiri tədqiq edilmişdir;

3. PVS polimer matrisindən istifadə olunmaqla müxtəlif temperaturalarda $Cd_xZn_{1-x}S$ nanohissəcikləri SILAR üsulu ilə formalaşdırılmış və reaksiya nəticəsində alınan materialların xassələrinin temperaturdan asılılığı tədqiq edilmişdir.

4. SILAR üsulu ilə müxtəlif yetişmə dövrlərində $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$ nanokompoziti sintez edilərək kationların həcm boyunca paylanması tədqiq edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. İşdə sonokimyəvi və SILAR üsulları ilə $Cd_xZn_{1-x}S$ nanomateriallarının sintezi üçün reaksiya parametrlərinin optimallaşdırılması həyata keçirilmişdir. Bu yanaşma oxşar tədqiqatların aparılmasında bir model kimi istifadə oluna bilər. Alınan birləşmələrin əlverişli quruluş və fiziki xassələrə malik olması, bu xassələrin müxtəlif stabilləşdiricilər vasitəsilə idarə oluna bilməsi sintez olunan materialların praktik əhəmiyyətə malik olmasını şərtləndirir.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinin əsas müddələri və alınmış nəticələr respublika və beynəlxalq səviyyəli bir sıra elmi konfranslarda müzakirə olunmuş və onların materiallarında dərc edilmişdir:

- 5th International Conference “Nanotechnologies” (Tbilisi, 19–22 November 2018);
- 1st International science and engineering conference (Baku, 29–30 November 2018);
- Second international scientific conference of young scientists and specialist Multidisciplinary approaches in solving modern problems of fundamental and applied sciences, ANAS–75, (Baku, 03–05 March 2020);
- 2nd International Conference on Light and Light–Based Technologies (Ankara, 26–28 May 2021).

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin Nanoaraşdırmalar ETL–də yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd

olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi. Dissertasiya işi 53 şəkil, 8 cədvəl daxil olmaqla, giriş, 4 (dörd) fəsil, nəticə, istifadə edilmiş 158 adda ədəbiyyat siyahısı, ixtisarlər və şərti işarələrin siyahısından və əlavələrdən ibarət olmaqla ümumilikdə 161 səhifəni əhatə edir. Dissertasiyanın həcmi (məndəki boşluqlar, şəkillər, cədvəllər, qrafiklər, əlavələr və ədəbiyyat siyahısı istisna edilməklə) – 172923 işarədir (giriş – 11122, I fəsil – 51076, II fəsil – 29913, III fəsil – 59077, IV fəsil – 19049, nəticə – 2686 işarə).

İŞİN MƏZMUNU

Girişdə mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsəd və vəzifələri, tədqiqatın obyektini və predmetini, tədqiqat metodları, işin elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və digər mühüm xarakteristikaları haqqında məlumat verilmişdir.

Birinci fəsilə Sonokimyəvi və SILAR üsulları ilə sintez edilmiş CdS, ZnS, CdZnS nanohissəciklərinin quruluşu, fiziki–kimyəvi xassələri, onların tətbiq sahələrinə dair ədəbiyyat icmalı hazırlanmışdır. Bu fəsilə sintez olunan materialların xassələrinin müxtəlif parametrlərin təsiri nəticəsində dəyişməsi, eyni zamanda bu parametrlərdən asılı olaraq onların xassələrinin variasiya imkanları araşdırılmış, potensial tətbiq baxımından optimallaşdırılmış reaksiya parametrləri müəyyən edilmişdir.

İkinci fəsil $Cd_xZn_{1-x}S$ nanohissəciklərinin alınma üsullarının xüsusiyyətlərinin təhlilinə həsr edilmişdir. Burada seçilən ilkin reagentlər, onların xassələri və parametrləri qeyd olunmuş, nümunələrin alınmasında istifadə olunan – SILAR və sonokimyəvi kimi iki üsulun texnoloji parametrləri ətraflı şərh edilmişdir. SILAR üsulu ilə $Cd_xZn_{1-x}S$ əsaslı nanohissəciklər PVS polimer matris üzərində fərqli dövr saylarında və müxtəlif ilkin reagentlər istifadə olunmaqla sintez edilmişdir. Belə ki, reaksiya zamanı nanohissəciklərin çökdürülməsi üçün iki cüt kation mənbəyi istifadə edilmişdir: birinci (I) kation mənbəyi – kadmium asetat dihidrat ($Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) və sink asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), ikinci (II) kation mənbəyi isə – kadmium nitrat dihidrat ($Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) və sink sulfat heptahidrat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$). Nümunələr dövrlərin sayı 5 olmaqla otaq temperaturunda sintez edilmişdir. Bütün təcrübələrdə sorbsiya müddəti 40 dəq

olaraq seçilmişdir.

Sintez olunan nümunələrdə baş verən fiziki xassələrin dəyişiklikləri, o cümlədən, dövr sayının birləşmələrin quruluşuna təsirini müəyyən etmək üçün reaksiya 1, 2 və 5 yetişmə dövrlərində aparılmışdır. Bununla yanaşı, yetişmə temperaturunun alınan materialların fiziki xassələrinə təsirini müəyyən etmək üçün reaksiya 3 müxtəlif temperaturda -25°C (otaq temperaturu), 40°C və 65°C -də aparılmışdır.

Formalaşma prosesinə temperaturun təsirini öyrənməklə yanaşı, termik tablamanın otaq temperaturunda alınmış nümunələrin xassələrinə təsiri tədqiq edilmişdir. Bu məqsədlə, nümunələrin 5 saat müddətində 60°C və 120°C temperaturlarda vakuüm sobasında termik tablanması həyata keçirilmişdir. Alınmış nümunələrin xassələri tədqiq edilərək ilkin nümunələrin xassələri ilə müqayisə edilmişdir.

Bundan əlavə sonokimyəvi üsul və bu üsulla sintez zamanı istifadə edilən müxtəlif stabilləşdiricilərlə alınan nanohissəciklərin formalaşma prosesinin xüsusiyyətləri barədə məlumat verilmişdir. Belə ki, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ nanohissəcikləri müxtəlif tərkibdə ($x=0; 0,2; 0,4; 1$) sonokimyəvi üsulla sintez edilmişdir. Burada məqsəd stabilləşdiricilərin formalaşan nanohissəciklərin xassələrinə təsirinin araşdırılması olmuşdur.

Beləliklə, müxtəlif birləşmələr eyni stabilləşdiricilərlə, eyni zamanda eyni tərkibli birləşmələr müxtəlif stabilləşdiricilərlə sintez edilmişdir. x -in müxtəlif qiymətləri üçün $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ nanohissəcikləri müxtəlif kombinasiyalarda alınmışdır.

Müxtəlif stabilləşdiricilərin (PVS, 3MPT, stiro) nanohissəciklərlə qarşılıqlı təsirinin öyrənilməsi məqsədilə $\text{Cd}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{S}$ birləşməsi bu stabilləşdiricilərlə sintez edilmişdir. Stabilləşdiricilərin məhlulda faiz nisbəti 2% və 7% olaraq seçilmişdir. Bütün reaksiyalar otaq temperaturunda 2 saat ərzində aparılmış və oksidləşmənin qarşısını almaq üçün reaksiya mühitinə azot qazı ilə davamlı təsir edilmişdir.

Müxtəlif nisbətlərdə reaksiya aşağıdakı kimi aparılmışdır:



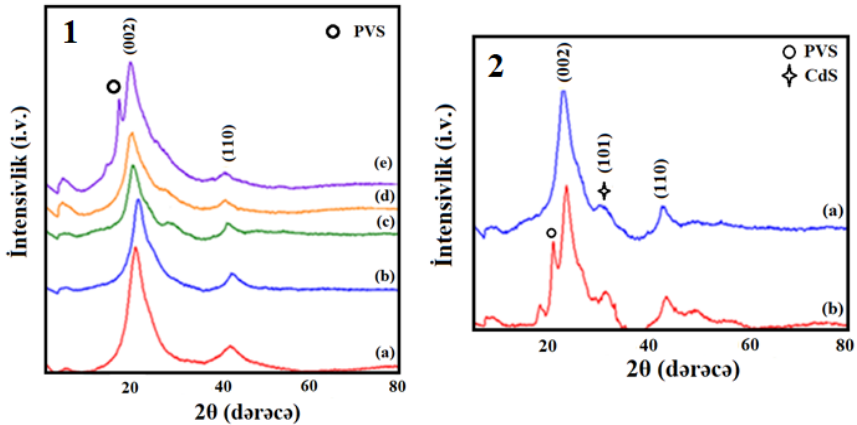
Fəslin sonunda tədqiqatlar zamanı istifadə olunan məlum RD, UB–Gör spektrofotometriya, İQ spektroskopiya, optik mikroskopiya, SEM, EDS tədqiqat üsulları haqqında geniş məlumat verilmişdir.

Üçüncü fəsildə alınan nümunələrin quruluş və fiziki xassələrinin

tədqiqinə həsr edilmişdir. İlk olaraq SILAR üsulu ilə alınmış CdS/PVS nazik təbəqəsinin difraktoqramında müşahidə olunan $2\theta=26^\circ$, 37° , 43° pikləri heksaqonal fazada formalaşan CdS birləşməsinə aid edilmişdir ki, bu da (100), (102) və (110) Miller indekslərinə uyğun gəlmişdir.

Şəkil 1.1-də I kation mənbəyi ilə sintez olunmuş $Cd_xZn_{1-x}S/PVS$ nümunələrinin difraktoqramları verilmişdir. $2\theta \leq 22^\circ$ olduqda müşahidə olunan piklər PVS polimer matrisinə aid edilmişdir. $2\theta=26^\circ$, 43° qiymətlərində müşahidə olunan piklər heksaqonal quruluşa malik $Cd_xZn_{1-x}S$ kristalının formalaşdığını təsdiqləyir. Müşahidə olunan bu piklər (002), (110) Miller indekslərinə uyğun gəlmişdir. Məhlulda Cd^{2+} ionunun qatılığı artdıqca difraksiya pikləri kiçik bucaqlara tərəf sürüşmüşdür. Bu sürüşmə Breq qanunu ilə izah olunur.

II kation mənbəyi ilə sintez edilmiş $Cd_xZn_{1-x}S/PVS$ ($x=0,1, 0,2$) nanokompozitlərinin difraktoqramlarındakı (şəkil 1.2) əsas piklər heksaqonal quruluşa malik $Cd_xZn_{1-x}S$ birləşməsinə uyğun gəlmişdir. Digər $2\theta < 22^\circ$ intervalında olan piklər isə PVS polimer matrisi ilə əlaqələndirilmişdir.

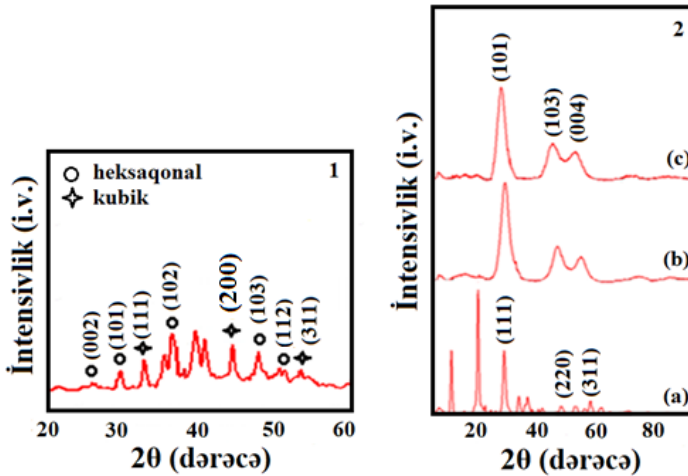


Şəkil 1. I və II kation mənbəyi ilə sintez edilmiş nanokompozitlərin rentgen difraktoqramları. 1 – $Cd_xZn_{1-x}S/PVS$ ($x=0,01$ (a), $0,1$ (b), $0,2$ (c), $0,5$ (d), $0,8$ (e)) və 2 – $Cd_xZn_{1-x}S/PVS$ ($x=0,1$ (a), $0,2$ (b))

Eyni zamanda, sabit reaksiya parametrlərində dövrlərin sayının formalaşan nanomaterialların fiziki xassələrinə təsiri də öyrənilmişdir.

Bu zaman 1 dövrdə sintez edilmiş nümunədə zəif müşahidə olunan pik PVS polimerinə aid edilmişdir. 2 dövrdə sintez edilmiş nümunədə $Cd_xZn_{1-x}S$ nanohissəciklərinə aid difraksiya pikləri daha intensiv müşahidə olunmuşdur. Təcrübələr göstərmişdir ki, yetişmə dövrlərinin sayı artdıqca hissəciklərin ölçüsü və kristallaşma dərəcəsi artmış, difraksiya piklərinin yarıməni isə azalmışdır.

Sonokimyəvi üsulla alınan $Cd_xZn_{1-x}S/PVS$ birləşmələrinin difraktoqramları şəkil 2–də göstərilmişdir.



Şəkil 2. Sonokimyəvi üsulla sintez edilmiş nanokompozitlərin difraktoqramları: 1 – CdS/PVS (x=1); 2 – $Cd_xZn_{1-x}S/PVS$ (a) x=0; b) x=0,2; c) x=0,4)

Şəkil 2.1–də CdS/PVS nanokompozitinin rentgen difraktoqramları ($20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$) verilmişdir. Burada $2\theta = 25,87^\circ, 43,10^\circ, 53,07^\circ$ qiymətlərində müşahidə olunan piklər kubik fazada CdS nanohissəciklərinin formalaşdığını təsdiqləyir. Müşahidə edilən piklər müvafiq olaraq (111), (200), (311) Miller indekslərinə uyğun gəlmişdir. Müşahidə olunan digər piklər heksaqonal fazada formalaşan CdS birləşməsinə aid edilmişdir. ZnS nanohissəciklərinin difraktoqramında (şəkil 2.2(a)) olan 3 əsas pik – $27,89^\circ, 48,18^\circ$ və $58,38^\circ$ kubik fazada formalaşan ZnS hissəciklərinə uyğun gəlmişdir. Bu piklər müvafiq olaraq (111), (220) və (311) Miller indeksləri uyğun gəlmişdir. $Cd_{0,2}Zn_{0,8}S$ və $Cd_{0,4}Zn_{0,6}S$ nanohissəciklərinin RD mənzərəsindən əsas piklərin $2\theta = 22,79^\circ, 46,81^\circ, 55,76^\circ$ və $2\theta = 27,40^\circ, 45,82^\circ, 54,12^\circ$ qiymətlərinə uyğun gələrək

heksaqonal fazada əmələ gələn $Cd_xZn_{1-x}S$ kristal quruluşa aid edilmişdir. Müşahidə olunan piklərin Miller indeksləri uyğun olaraq (101), (103) və (004) kimidir. RD analizdən alınan nəticələrə əsasən qeyd etmək olar ki, $Cd_xZn_{1-x}S$ nanohissəciklərində Zn^{2+}/Cd^{2+} ionlarının nisbəti artdıqca bütün piklər kiçik bucaq qiymətlərinə tərəf sürüşmüşdür. Məhlulda $Cd_xZn_{1-x}S$ -in $x=0$ qiymətində kubik fazada formalaşan ZnS nanohissəciklərinin, x -in 0,2 ($Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$) və 0,4–ə ($Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$) bərabər qiymətlərində isə heksaqonal fazada formalaşan CdZnS nanohissəciklərinin formalaşdığı müəyyən olunmuşdur. Formalaşan nanohissəciklərin ölçülərinin təyini üçün Debay–Şerer düsturundan istifadə edilmişdir. Nanohissəciklərin ölçüləri CdS/PVS nanokompozitində 3,06 nm, ZnS/PVS nanokompozitində 3,3 nm, $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$ /PVS nanokompozitində 2,25 nm, $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$ /PVS nanokompozitində isə 2,04 nm olaraq hesablanmışdır.

$Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$ birləşməsinə müxtəlif stabiləşdiricilərin iştirakı ilə sintez edilərkən onların formalaşan nanohissəciklərin fiziki xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Bu zaman müşahidə olunan piklərin Miller indeksləri (101), (103), (201) olmaqla heksaqonal fazada formalaşan $Cd_xZn_{1-x}S$ kristal qəfəsinin parametrlərinə uyğun gəldiyi müəyyən edilmişdir. Bu nanokompozitlərin hissəciklərinin ölçüləri hesablanmış və $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$ /PVS üçün 7 nm, $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$ /stirol üçün 9 nm və $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$ /3MPT üçün isə 5 nm olduğu təyin edilmişdir.

Deməli, nanohissəciklərin eyni texnoloji şəraitdə müxtəlif stabiləşdiricilərdən istifadə edilməklə sintezi zamanı, onların eyni quruluş əmələ gətirdiyi müəyyən olunmuşdur. Lakin, bu zaman stabiləşdiricilərin növündən asılı olaraq hissəciklərin ölçüləri dəyişmişdir. Bu nəticə hissəcik-stabiləşdirici qarşılıqlı təsiri nəticəsində nanohissəciklərin sərbəst Gibbs enerjilərinin dəyişməsi ilə izah olunmuşdur. Yəni, nanohissəcik ölçülərinin böyüməsinin qarşısının alınması məqsədilə istifadə edilən stabiləşdiricilər özlərinin fiziki parametrlərindən asılı olaraq nanohissəcik ilə müxtəlif qarşılıqlı təsirlərdə olmuşlar. Bu da nanohissəciklərdə ölçülərin müxtəlifliyinə gətirib çıxarmışdır. Eyni zamanda, səthi gərilmə qüvvəsi nəticəsində nanohissəciklərin və stabiləşdiricilərin energetik vəziyyəti də dəyişmiş, bu isə öz növbəsində nanohissəciklərin ölçülərinin dəyişməsinə gətirib çıxarmışdır.

Bu fəsilə nümunələrin spektroskopik tədqiqatlarının nəticələri də verilmişdir. $Cd_xZn_{1-x}S$ /PVS nanokompozitinin xassələri UB–Gör

spektrofotometri ilə udulma və buraxılma spektrlərinə əsasən tədqiq edilmişdir. SILAR üsulu ilə alınmış nümunələrdə qadağan olunmuş zonanın eni üçün təyin olunmuş qiymətlər cədvəl 1–də verilmişdir. Burada müxtəlif kation mənbələrindən istifadə etməklə həm kation mənbələrinin bir–birinə nisbətinin (Zn^{2+}/Cd^{2+}) müxtəlif qiymətlərinə, həm də dövrlərin sayını dəyişməklə əldə olunan nümunələr üçün E_q qiyməti göstərilmişdir.

Cədvəl 1. SILAR üsulu ilə alınan $Cd_xZn_{1-x}S/PVS$ nanokompozitlərinin qadağan olunmuş zonasının eninin qiymətləri

Nümunələr	Dövr sayı	Kation mənbəyi	Qadağan olunmuş zonanın eni, E_q (eV)
CdS/PVS	5	I	2,45
$Cd_{0,01}Zn_{99,99}S/PVS$	5	I	3,21
$Cd_{0,1}Zn_{0,9}S/PVS$	5	I	3,15
$Cd_{0,1}Zn_{0,9}S/PVS$	5	II	3,10
$Cd_{0,2}Zn_{0,8}S/PVS$	5	I	3,05
$Cd_{0,2}Zn_{0,8}S/PVS$	5	II	3,14
$Cd_{0,2}Zn_{0,8}S/PVS$	1	I	3,25
$Cd_{0,2}Zn_{0,8}S/PVS$	2	I	3,13
$Cd_{0,5}Zn_{0,5}S/PVS$	5	I	3,00
$Cd_{0,8}Zn_{0,2}S/PVS$	5	I	2,80

Sonokimyəvi üsulla alınan nümunələrin E_q qiyməti isə cədvəl 2–də verilmişdir.

Cədvəl 2. Sonokimyəvi üsulla alınan $Cd_xZn_{1-x}S$ nanohissəciklərinin qadağan olunmuş zonasının eninin qiymətləri

Nümunələr	E_q , (eV)
CdS/PVS (2%)	2,25
ZnS/PVS (2%)	3,80
$Cd_{0,2}Zn_{0,8}S/PVS$ (2%)	2,80
$Cd_{0,4}Zn_{0,6}S/PVS$ (2%)	2,45
$Cd_{0,4}Zn_{0,6}S/PVS$ (7%)	2,45
$Cd_{0,4}Zn_{0,6}S/Stirol$ (7%)	2,55
$Cd_{0,4}Zn_{0,6}S/MPS$ (7%)	2,80

Nəticələrə əsasən qeyd etmək olar ki, qadağan olunmuş zonanın eninin qiymətləri istifadə olunan stabilləşdiricilərin növündən asılı olaraq dəyişmişdir. Bu dəyişiklik aşağıda göstərilən amillərlə bağlıdır:

1. RD mənzərəsindən görünür ki, ölçüsü ən böyük olan hissəcik (9 nm) stirol stabilləşdiricisindən istifadə zamanı əmələ gəlmişdir. PVS stabilləşdiricisi ilə sintez edilmiş hissəciklərin ölçüsü isə 7 nm, ən kiçik ölçülü (5 nm) zərrəcik isə merkaptan turşusundan istifadə zamanı alınmışdır. Ölçülərdə yaranan bu fərq istifadə olunan stabilləşdiricinin növündən, yəni polyar və ya qeyri-polyar olmasından, molekulyar çəkisi və fəza quruluşundan asılı olmuşdur. Ehtimal olunur ki, polyar molekullar iştirakında formalaşan nanohissəciklər arasındakı qarşılıqlı təsir qeyri-polyar molekullarla nanohissəciklər arasındakı qarşılıqlı təsirdən daha böyükdür. Ona görə də polyar stabilləşdiricilərdən istifadə etdikdə daha kiçik hissəciklər alınmışdır. Belə ki, nanohissəciklər səthdə qırılmış əlaqələr olduğundan daha tez qarşılıqlı təsirdə olmuşlar. Hissəcik ölçülərinin stabilləşdirici materialların növündən asılı olaraq dəyişməsi onların qadağan olunmuş zonanın eninin qiymətinin də dəyişməsinə səbəb olmuşdur. Merkaptan turşusunun iştirakı ilə sintez edilən nanohissəciklər ən kiçik ölçüyə, yəni 5 nm-ə malik olmuş və onun qadağan olunmuş zonasının eni isə ən böyük (2,8 eV) qiymət almışdır. PVS və stirol stabilləşdiriciləri ilə sintez olunan nanohissəciklərin E_q qiyməti isə uyğun olaraq 2,45 eV və 2,55 eV olmuşdur.

2. İkinci amil isə nanohissəciklərin optik xassələrinə onlarda olan yükdaşıyıcıların potensial enerjisinin dəyişməsi və nəticədə nanohissəciklərin effektiv kütləsinin dəyişməsidir. Bu zaman sistemin Şredinger tənliyi aşağıdakı kimi yazıla bilər¹.

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi(r) + V(r)\Psi(r) = E_r \Psi(r). \quad (2)$$

(2)-dən görüldüyü kimi yükdaşıyıcıların elektron spektri $V(r)$ parametrindən asılıdır. Beləliklə, yükdaşıyıcıların ətraf mühitlə qarşılıqlı

¹Paolo D.S., Looking at the Schrödinger Equation For Nanotechnology // International Journal of Engineering Science and Innovative Technology, 2013, v.2, p.418-410

təsirinin dəyişməsi onların elektron spektrinin də dəyişməsinə gətirib çıxarır. Bu isə öz növbəsində nanohissəciklərin müxtəlif stabilləşdiricilərlə sintezi zamanı onların qadağan olunmuş zonasının eninin qiymətinin dəyişməsində iştirak edir.

Ətraf mühitin nanohissəciklərin xassələrinə təsirinin öyrənilməsi məqsədilə sonokimyəvi üsul ilə alınan CdS nanohissəcikləri müxtəlif qatılıqlı üç fərqli elektrolit məhlullarında saxlanılmışdır. Udulma spektrlərinə əsasən bu nümunələrin qadağan olunmuş zonalarının enləri hesablanmış və cədvəl 3-də verilmişdir.

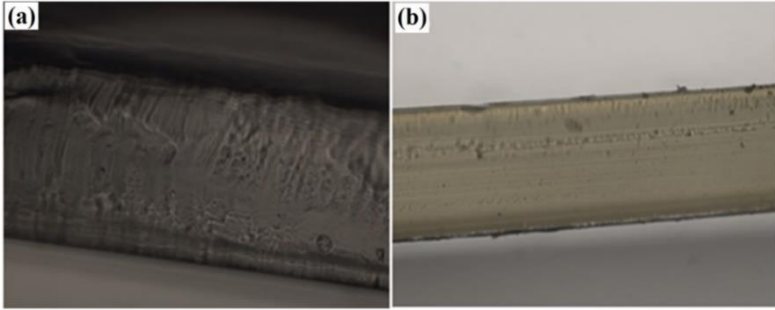
Cədvəl 3. Müxtəlif qatılıqlı elektrolit məhlullarında yerləşdirilmiş CdS nanohissəciklərinin E_q qiymətləri

Elektrolit məhlullar	Qatılıqlar/ E_q (eV)			
	0,01 M	0,1 M	1 M	2 M
CdS+Cd(CH ₃ COO) ₂	3,7	3,3	2,3	2,1
CdS+Cd(NO ₃) ₂	2,95	2,8	2,75	2,7
CdS+NaCl	3,6	2,97	2,65	2,5

Cədvəl 3–dən göründüyü kimi nanohissəciklərin qadağan olunmuş zonasının eni ətraf mühitin təbiətindən birbaşa asılıdır. Əldə olunan nəticələrdən məlum olmuşdur ki, elektrolit məhlulların qatılıqlarının artması ilə CdS nanohissəciklərinin qadağan olunmuş zonasının eninin qiyməti azalmışdır. Belə ki, Cd(CH₃CO₂)₂ məhluluna CdS nanohissəcikləri əlavə etdikdə elektrolit məhlulunun qatılığının artması ilə qadağan olunmuş zonanın eninin müəyyən qədər azaldığı müşahidə edilmişdir. Lakin, Cd(NO₃)₂və NaCl məhlullarında CdS nanohissəciklərinin qadağan olunmuş zonasının eninin qiyməti əhəmiyyətli dərəcədə azalmışdır. Bu, elektrolit məhlulunun anion komponentindən asılı olaraq CdS nanohissəciklərinin elektrolit məhlullarında həllolma qabiliyyətinin müxtəlifliyi ilə izah olunur. Göstərilmişdir ki, mühitin dəyişməsi qadağan olunmuş zonanın enini 2,25 eV–dən 3,6 eV–a qədər dəyişdirə bilər. Qatılığın artması ilə zərrəciklərin səthinə yaxın hissəsində ion sıxlığı dəyişmiş və bu da nanohissəciklərdə yükdaşıyıcıların potensial enerjisinin dəyişməsinə səbəb olmuşdur. Potensialın dəyişməsi də öz növbəsində yükdaşıyıcıların enerji spektrinin dəyişməsi ilə nəticələnir. Ölçmələr

nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bəzi hallarda nanohissəciyin qadağan olunmuş zonasının eni həcmi kristallardakı qiymətdən $(2,42 \text{ eV})^2$ daha kiçik olur. Qeyd edildiyi kimi, enerji spektrinin dəyişməsi yükdaşıyıcıların effektiv kütləsinin dəyişməsinə səbəb olmuşdur.

Müxtəlif dövrlərdə $\text{Cd}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}/\text{PVS}$ nanokompozitlərinin en kəsinin optik təsvirləri şəkil 3–də verilmişdir.



Şəkil 3. I kation mənbəyi ilə 2 dövr (a) və 5 dövrdə (b) alınan $\text{Cd}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}/\text{PVS}$ nanokompozitlərinin optik mikroskopiya şəkilləri.

Şəkil 3(a)–da 2 dövrdə, 3(b)–də isə 5 dövrdə sintez edilmiş $\text{Cd}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}/\text{PVS}$ nanokompozitlərin optik təsvirləri verilmişdir. Burada dövrlərin sayından asılı olaraq ionların təbəqənin həcmi boyunca paylanması optik sıxlığına baxılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, ionlar təbəqənin qalınlığı boyu 2 dövrdə daha bərabər və bircins paylanmışlar. Dövrlərin sayı artdıqca isə hissəciklərin həcm daxilində paylanması qeyri–bircins olmuşdur. Belə qeyri–bircinsliyin səbəbi bir neçə faktın kombinasiyasından ibarətdir:

1) *Təbəqənin səthində və həcmində hissəciklərin termodinamik vəziyyətinin fərqli olması.* Təbəqənin daxilində həcm boyu formalaşan nanohissəciklər yalnız bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Təbəqənin səthlərində isə nanohissəciklər özlərindən başqa ətraf mühitlə də qarşılıqlı təsirdə olurlar. Bu səbəbdən səthdə və həcmdə enerjinin qiymətlərinin fərqli olması hissəciklərin səthi və həcmi Gibbs

²Ankan B., Meher S. R., Deepak K.K., Electronic and band structure calculation of wurtzite CdS using GGA and GGA+U functionals // Condensed Matter: Materials Science, 2021, p.1-6.

enerjilərinin qiymətlərinin fərqli olması deməkdir. Buna görə də nanohissəciklərin səthdə və həcmdə yerləşməsi müəyyən müddətdən sonra qeyri–bircins olur.

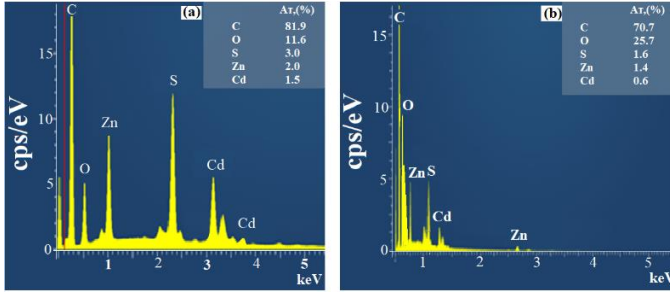
2) *Dövrələrin sayının artması ilə ionların təbəqənin daxilinə doğru nüfuz etmə qabiliyyətinin azalması*. PVS matrisi məsaməli quruluşa malik olduğundan SILAR üsulu ilə sintez prosesi zamanı ionlar bu sorbsiya mərkəzlərində (məsamələrdə) udulurlar. Sintez prosesinin ilk dövrlərində təbəqənin səthində və həcmində olan mərkəzlər ionlar tərəfindən tutulurlar. Sonrakı yetişmə isə əsasən səthə yaxın sahədə baş verir. Dövrələrin sayının artması ilə səthdə olan mərkəzlər tamamilə dolur və səthin bu ionlar tərəfindən tamamilə örtülməsi baş verir. Beləliklə, sonrakı dövrlərdə sorbsiya olunan ionlar təbəqənin daxilinə nüfuz edə bilməyir və səthdə yığılırlar. Dövrələrin sayı artdıqca ionların həcm boyunca paylanmasının qeyri–bircinsliyi ionların təbəqənin daxilinə nüfuz etmə qabiliyyətinin azalması ilə bağlı olması ehtimal edilmişdir.

3) *Nanohissəciklərin ikiqat elektrik təbəqəsi ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində*. Nanohissəciklər polimer matrislə qarşılıqlı təsirdə olaraq ikiqat elektrik təbəqəsi formalaşdırırlar. Mühitdəki dipol momentinə malik olan və olmayan yüklü zərrəciklər həcmdəki eyni adlı yüklü zərrəciklərlə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Polimer matris daxilindəki sorbsiya mərkəzlərində udulma fiziki təbiətə (Van-der-Vaals qüvvələri) malikdir. Sorbsiya fiziki udulmaya əsaslanırsa, matris daxilindəki hissəciklərin qarşılıqlı təsir enerjisi də çox böyük deyil. Bu halda mühitlə qarşılıqlı təsir bu hissəciklərin asanlıqla miqrasiya etməsinə gətirib çıxara bilər. Nanohissəciklərin səthinin optik sıxlığı məhlulun qatılığından asılıdır ki, bu da səthdəki polimer matrisin səthinin rənginin dəyişməsinə gətirib çıxarır.

$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$ nanokopozitlərinin SEM təsvirlərindən 2 dövrdə sintez olunan nümunələrin hissəciklərinin ölçülərinin 7,4–12,8 nm, 5 dövrdə sintez edilən nümunənin hissəciklərinin ölçülərinin isə 8,89–22,7 nm aralığında olması müəyyən edilmişdir. Bunun səbəbi dövrlərin sayı artdıqca formalaşan hissəciklərin aqlomerasiya edərək daha böyük hissəciklər əmələ gətirməsidir.

Tədqiq edilən nümunələrin stexiometrik tərkibinin təyini üçün 2 və 5 yetişmə dövrlərində alınan $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$ nanokopozitləri EDS

vasitəsilə tədqiq edilmişdir (şəkil 4). Belə ki, 2 dövrdə alınan birləşmələrdə Zn^{2+}/Cd^{2+} element nisbəti 1,3, 5 dövrdə isə bu nisbət 2,3 olmuşdur.



Şəkil 4. $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$ nanokompozitlərinin element analizi: 2 dövr (a) və 5 dövr (b)

Ancaq bu nisbət reaksiyanın əvvəlində nəzəri hesablanmış qiymətlə (4) uyğunlaşmamışdır. Buna səbəb otaq temperaturunda hissəciklərin əmələgəlmə sürətinin zəif olması və qeyd olunan nisbətin dövrlərin sayından asılılığı olmuşdur. Dövrələrin sayı az olan nümunələrdə hissəciklərin tamamilə formalaşmadığı müəyyən edilmişdir. Dövrələrin sayı artdıqca sorbsiya olunan nanohissəciklərin miqdarı da artmışdır. Element analizinin nəticələrinə əsasən spektrdəki Cd, Zn və S elementlərinə aid piklərin müşahidə edilməsi $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$ nanokompozitlərinin formalaşmasını təsdiqləmişdir. Karbon və oksigen elementlərinə aid olan piklər isə polimer matrisə aid edilmişdir.

Sonokimyəvi üsulla alınan nümunələrin SEM təsvirindən müəyyən edilmişdir ki, bütün hissəciklər sferik formada və bir-birinə sıx şəkildə yerləşmişlər. Hissəciklərin orta ölçüsünün $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S/3MPT$ üçün 10–15 nm, $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S/PVS$ üçün isə 4–5 nm olduğu müəyyən edilmişdir.

Element analizindən Cd^{2+} ionunun atom faizi 3,7, Zn^{2+} ionunun atom faizi 5,5 və S^{2-} ionunun atom faizi isə 8,5 olmuşdur. Bu nəticələrə görə $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S/3MPT$ birləşməsində elementlərin atom faizi reaksiyanın ilkin mərhələsində seçilən reagentlərdəki elementlərin atom faizi ilə təxminən eyni tərtibdə olması aydın olmuşdur.

SILAR üsulu ilə alınan nümunələrin dielektrik xassələri dəyişən elektrik sahəsi və müxtəlif – 25°C, 60°C, 100°C temperaturalarda tədqiq edilmişdir. Temperaturun bütün qiymətlərində dielektrik nüfuzluğunun

tezlikdən asılılıq əyrisindən müəyyən edilmişdir ki, CdS/PVS sisteminə Zn^{2+} ionlarının daxil edilməsi ilə sistemin dielektrik nüfuzluğunun qiyməti azalmışdır. Bir qayda olaraq temperaturun artması ilə PVS sistemində dielektrik nüfuzluğunun artması burada dipolların mobilliyinin artması və onların asanlıqla xarici sahə istiqamətində öz-özünə düzülə bilməsiylə bağlı olmuşdur. Eyni zamanda, Quy–Çapman modelinə əsasən nanohissəciyin səthi ilə polimer arasında fazalararası təbəqə yaranmışdır ki, bu da qeyri-üzvi və üzvi maddələrə sıx bağlı, qalınlığı təxminən 1 nm olan ikiqat elektrik təbəqəsini yaratmışdır. İkiqat elektrik təbəqəsinin qalınlığı temperaturdan düz mütənasib asılı olmuşdur. Yəni, temperaturun artması ilə ikiqat elektrik təbəqələri arasındakı qalınlıq da artmışdır. Dielektrik sabitinin qiymətinin ətraf mühitin parametrlərindən asılılığı çox faktorlu olduğundan bu qiymətə yaranan aralıq təbəqənin qalınlığı da təsir edə bilər.

Təmiz PVS üçün $27^{\circ}C$ temperaturunda 1 kHs tezlikdə dielektrik sabitinin qiyməti 8,03 göstərilmişdir³. Müxtəlif metal komplekslərin PVS sistemində daxil edilməsi ilə dielektrik nüfuzluğu qiymətində baş verən dəyişikliklər bu hissəciklərin polimerin anion və O–H qruplarının təsiriylə izah olunmuşdur. Metal hissəcikləri əsasında alınmış PVS sistemlərində polyarlaşma hadisəsi metal hissəciklərinin ion radiusları ilə də izah olunmuşdur.

Baxılan $Cd_xZn_{1-x}S$ sistemində Cd^{2+} ionlarının radiusu Zn^{2+} ionlarının radiusundan böyükdür. Cd^{2+} üçün bu qiymət təqribən $r=95$ pm, Zn üçün isə $r=75$ pm-ə bərabərdir. İon radiusunun böyük olması hesabına Cd^{2+} ionları Zn^{2+} ionlarına nəzərən xarici elektik sahəsinin təsiri altında daha tez istiqamətlənə bilmişlər. Buna görə Cd^{2+} ionları PVS polimerinin hidrosil qruplarının da istiqamətlənməsinə və asanlıqla poyarlaşa bilməsində iştirak etmişdir.

Sonokimyəvi üsul ilə alınmış $Cd_xZn_{1-x}S$ əsaslı nanohissəciklərin dielektrik nüfuzluğunun tezlikdən asılılığı müxtəlif temperaturalarda ($28^{\circ}C$, $40^{\circ}C$, $50^{\circ}C$, $60^{\circ}C$, $70^{\circ}C$, $80^{\circ}C$, $90^{\circ}C$, $100^{\circ}C$) öyrənilmişdir. CdS nanohissəciklərinin dielektrik nüfuzluğunun tezlikdən asılılıq qrafikindən müəyyən edilmişdir ki, bütün nümunələrdə tezliyin

³Prabha K., Jayanna H. S., Study the Frequency Dependence of Dielectric Properties of Gamma Irradiated $PVA_{(1-x)}PS_x$ Polymer Blends // Open Journal of Polymer Chemistry, 2015, v.5, p.47-54.

qiymətinin artması ilə dielektrik nüfuzluğunun qiyməti azalmışdır.

Dördüncü fəsildə temperaturun $Cd_xZn_{1-x}S$ birləşmələrinin xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Bu məqsədlə otaq temperaturunda SILAR üsulu ilə alınan $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S/PVS$, $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$ və $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/PVS$ nümunələri vakuum sobasında $60^\circ C$ və $120^\circ C$ temperaturlarda 5 saat müddətində tablanması həyata keçirilmişdir. Nümunələr $60^\circ C$ temperaturda tablandıqda öz quruluşunu qoruyub saxlamış, $120^\circ C$ -də isə müəyyən qədər amorflaşmanın baş verməsi müşahidə edilmişdir. Nümunələrin tablanması nəticəsində $Cd_xZn_{1-x}S$ birləşməsində difraksiya bucaqları x -in qiymətinin artması ilə bir qədər də kiçik bucaqlara doğru sürüşmüş, difraksiya mənzərəsində yeni piklər müşahidə edilmişdir. $2\theta=18,5^\circ$ -də müşahidə olunan kəskin pik $Cd(OH)_2$ birləşməsinə aid olan pıkdir və (001) Miller indeksinə uyğun gəlmişdir. Bu pik, eyni zamanda təmiz triqonal quruluşlu β - $Zn(OH)_2$ fazasına da aid edilmişdir. Bu da, $Cd(OH)_2$ qrupu ilə yanaşı $Zn(OH)_2$ maddəsinə aid qrupların da meydana gəlməsi ilə izah edilmişdir.

Hissəciklərin Debay–Şerer düsturundan istifadə edilməklə RD nəticələrinə əsasən hesablanmış ölçüləri və qadağan olunmuş zonanın eninin qiymətləri cədvəl 4-də verilmişdir.

Cədvəl 4. Nanohissəciklərin orta ölçüləri (R , nm) və qadağan olunmuş zona enlərinin qiymətləri (E_q , eV)

Nümunə	Temperatur	R, nm	E_q , eV
$Cd_{0.1}Zn_{0.9}S/PVS$	otaq temperaturunda sintez (nümunə A)	3,2	3,15
$Cd_{0.1}Zn_{0.9}S/PVS$	tablama $T=60^\circ C$	3,7	4,51
$Cd_{0.1}Zn_{0.9}S/PVS$	tablama $T=120^\circ C$	7,8	3,33
$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$	otaq temperaturunda sintez (nümunə B)	3,3	3,05
$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$	tablama $T=60^\circ C$	3,3	3,15
$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$	tablama $T=120^\circ C$	7,0	3,14
$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$	$40^\circ C$ -də sintez (nümunə D)	4,3	3,14
$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$	$65^\circ C$ -də sintez (nümunə E)	2,6	2,37
$Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/PVS$	otaq temperaturunda sintez (nümunə C)	3,4	2,70
$Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/PVS$	tablama $T=60^\circ C$	3,5	2,77
$Cd_{0.8}Zn_{0.2}S/PVS$	tablama $T=120^\circ C$	11,9	2,72

Cədvəl 4-ə əsasən otaq temperaturunda alınmış və $60^\circ C$ -də

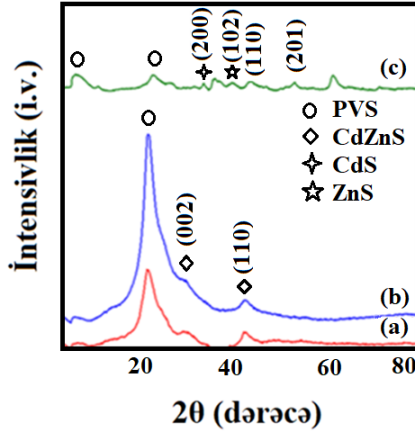
tablanmış həmin nümunələrin hissəcik ölçülərinin müqayisəsindən kiçik dəyişilmələrin olduğu müəyyən edilmişdir. $\text{Cd}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{S}/\text{PVS}$ üçün hesablanmış hissəcik ölçüsü 3,2 nm, 60°C tablamadan sonra isə 3,7 nm olmuşdur. Bu nümunənin ölçüsü 120°C tablamadan sonra təqribən 2 dəfə artaraq 7,8 nm-ə çatmışdır. $\text{Cd}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}/\text{PVS}$ birləşməsində isə adi şəraitdə və 60°C temperaturda tablamadan sonra alınmış hissəciklərin ölçüləri heç bir dəyişikliklərə uğramayaraq hesablamalara görə 3,3 nm olmuşdur. Bu birləşmənin 120°C-də tablanmasıdan sonra isə hissəciklərinin ölçüləri 7 nm hesablanmışdır. $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}/\text{PVS}$ birləşməsi otaq temperaturunda sintez edildikdə hissəciklərin ölçüləri 3,4 nm, 60°C temperaturda tablamadan sonra isə 3,5 nm hesablanmışdır. 120°C temperaturda tablama prosesindən sonra hissəciklərin ölçüsü əhəmiyyətli dərəcədə dəyişərək 11,9 nm olmuşdur.

Bütün nümunələrdə 120°C tablama temperaturunda hissəciklərin ölçülərinin artmasına səbəb polimer matris daxilində istiliyin təsirlə hissəciklərin hərəkətliliyinin artması və nanohissəciklərin bir-birinə birləşməsi, yəni aqlomerasiya prosesinin baş verməsi olmuşdur. Digər səbəb isə temperaturun bu qiymətində polimer matrisin yumşalması və burada molekullararası məsafənin artması olmuşdur.

Bu amillər polimer matrisdəki nanohissəciklərin diffuziya əmsalının və nəticədə hissəciklərin ölçüsünün artmasına səbəb olmuşdur. Cd^{2+} ionunun miqdarının çox olduğu nümunələrdə hissəcik ölçülərinin kəskin şəkildə artmasına səbəb onun böyük ion radiusunun (0,95 Å) kristal qəfəs parametrlərinə təsiri olmuşdur.

Müxtəlif temperaturlarda sintez olunan $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{PVS}$ nanokompozit nümunələrinin difraktoqramları şəkil 5-də verilmişdir. Otaq temperaturunda alınmış $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{PVS}$ nanokompozitinin difraksiya pikinin intensivliyi yüksək temperaturlarda alınmış nümunələrin difraksiya piklərinin intensivliyindən kiçik olmuşdur. 40°C temperaturda alınmış nümunə öz quruluşunu qoruyub saxlayaraq heksaqonal fazada formalaşan $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ birləşməsinə aid edilmişdir. 65°C temperaturda alınmış nümunənin difraksiya pikləri $2\theta=42,14^\circ$, $51,76^\circ$ -də müşahidə olunmaqla (110) və (201) Miller indekslərinə uyğun gəlmişdir ki, bu da heksaqonal fazada formalaşan $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ birləşməsinə aid edilmişdir. Həmçinin, burada yeni müşahidə olunan $2\theta=33,2^\circ$ piki heksaqonal fazada formalaşan və (200) Miller indeksinə uyğun gələn

CdS birləşməsinə aid edilmişdir. $2\theta=38,4^\circ$ -də müşahidə olunan pik isə kubik quruluşa uyğun gələn (102) Miller indeksli ZnS birləşməsinə aid olmuşdur. RD-dən aydın olmuşdur ki, burada həm üçlü CdZnS, həm də ikili CdS və ZnS birləşmələri formalaşmışdır.



Şəkil 5. Müxtəlif temperaturalarda sintez edilmiş $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$ nümunələrinin RD təsviri: a) otaq temperaturu, b) $T=40^\circ C$, c) $T=65^\circ C$.

$Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$ nanokompozitlərinin $65^\circ C$ -də sintezi zamanı həm ikili, həm də üçlü birləşmələrin formalaşdığını qadağan olunmuş zonanın eninin qiyməti də təsdiqləmişdir. Difraksiya mənzərəsində CdZnS nanokompozitinin formalaşması $40^\circ C$ -də daha intensiv piklərlə müşahidə edilmişdir. Burada hissəciklərin ölçüləri sintez temperaturunun sonrakı artımında ($65^\circ C$) formalaşan hissəcik ölçülərindən böyük olmuşdur. Temperaturun müxtəlif qiymətlərində formalaşan nümunələrin piklərində müşahidə edilən fərqlər qatılığın sabit saxlanıldığı hallarda meydana çıxmışdır. Sintez temperaturunun artması ilə difraksiya pikləri böyük bucaqlara doğru sürüşmüşdür. Eyni zamanda, temperaturun artması ilə daha kiçik ölçülü hissəciklər formalaşmışdır.

SILAR üsulu ilə $25^\circ C$ temperaturda sintez edilmiş $Cd_xZn_{1-x}S/PVS$ əsaslı nanohissəciklərin İQ spektrlərində 1682 cm^{-1} və 1641 cm^{-1} pikləri $-C=O$ karbonil qruplarının rəqsi hərəkətlərinə aid edilmişdir. Bu piklər müvafiq olaraq $40^\circ C$ temperaturda sintez olunmuş nümunələrdə bir qədər sağa doğru sürüşmüş və intensivliyi azalmışdır. Belə

dəyişikliklər polimer matrisin tərkibində bərk məhlulun əmələ gəlməsi ilə kimyəvi rabitələrin titrəməsi, enerjinin azalması və nəticədə rəqsi hərəkətin tezliyinin azalması ilə əlaqələndirilmişdir. Sintez temperaturunun növbəti artımında bu piklər müşahidə edilməmişdir. Bu isə temperaturun yüksək qiymətlərində PVS matrisinin vizual olaraq müşahidə edilən destruksiyası (yumşalması) ilə izah olunmuşdur.

Təmiz PVS nümunəsi spektrindən fərqli olaraq nanokompozit nümunələrinin hər üçündə $Cd_xZn_{1-x}S$ nanohissəcikləri ilə bağlı olan 694 sm^{-1} , 676 sm^{-1} və 692 sm^{-1} pikləri aydın şəkildə müşahidə edilmişdir. $T=65^\circ\text{C}$ temperaturda 692 sm^{-1} pikinin fonunda bir neçə pikin də meydana gəldiyini müşahidə etmək olar. Bu yüksək temperaturlarda hibrid quruluşun, yəni $Cd_xZn_{1-x}S$ nanohissəciyindən əlavə CdS və ZnS birləşmələrinin də meydana gəlməsi ilə izah olunmuşdur. Qeyri-üzvi birləşmələrdə olan sürüşmələr isə burada olan kimyəvi rabitənin uzanması ilə əlaqələndirilmişdir.

Müxtəlif yetişmə temperaturlarında alınan birləşmələrin ($Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$) SEM təsvirlərindən müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda alınan hissəciklərin ölçüləri $53,5 - 72,8\text{ nm}$, 65°C temperaturda sintez edilən hissəciklərin ölçüləri isə $4,17 - 5,04\text{ nm}$ intervalında dəyişmişdir. Sintez temperaturunun yüksək qiymətlərində hissəciklərin daha kiçik ölçüdə olmasının səbəbi sorbsiya mərkəzlərində formalaşan hissəciklərin aqlomerasiya etməməsidir. Temperaturun təsiri ilə yüklü ionların təbəqənin həcminə doğru nüfuz etmə qabiliyyəti artmış və bu mərkəzlərdə formalaşma baş vermişdir. Burada hissəciklər polimer səthini tamamilə örtməklə yanaşı həm də səthdə bərabər paylanmışlar. 65°C -də hissəciklər polimer matrisin səthini tamamilə örtmüş və hissəciklər bir-birinə sıx şəkildə yerləşmişlər. Temperaturun təsiri nəticəsində hissəciklərin əmələgəlmə sürəti artmış və bu zaman daha kiçik hissəciklər əmələ gəlmişdir. Beləliklə, hissəciklər polimer matrisdə olan məsələlərə daxil olmuşlar.

Müxtəlif sintez temperaturlarında alınan $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$ nanokompozitinin element analizindən müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda alınmış nümunədə Zn^{2+}/Cd^{2+} nisbəti $1,4$ -ə bərabər olmuşdur. Lakin, reaksiyada seçilən ilkin reagentlərin miqdarına əsasən aparılmış

nəzəri hesablamalara görə bu nisbət 4-ə bərabər olmalı idi. Bu, hissəciklərin yetişmə sürətinin otaq temperaturunda zəif olduğunu və nəzəri nisbət ilə üst-üstə düşmədiyini göstərir. 65°C temperaturda sintez edilmiş $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/PVS$ nümunəsinin element analizindən Zn və Cd elementlərinin nisbətinin 3,7-ə bərabər olduğu müəyyən edilmişdir. Bu nisbət təxminən ilkin seçilmiş reagentlərin nəzəri hesablanmış nisbəti ilə üst-üstə düşmüşdür. Element analizi spektrində Cd, Zn və S elementlərinə aid piklərin müşahidə edilməsi $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$ birləşməsinin formalaşdığını təsdiqləyir.

NƏTİCƏ

1. Müəyyən olunmuşdur ki, SILAR üsulu ilə formalaşan $Cd_xZn_{1-x}S$ birləşmələrində stexiometrik tərkib kristallaşma mühitinin parametrlərindən və sorbsiya mərkəzlərinin növündən asılıdır. Müxtəlif formalaşma temperaturlarında yetişmə mərkəzlərində sorbsiya olunan kationların qatılıqları nisbəti müxtəlif olur. Bu da həmin mərkəzlərdə kationların adsorbsiya enerjilərinin fərqli olması və bunun nəticəsində sorbsiya mərkəzləri tərəfindən udulan ionların qatılıqları nisbətinin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi ilə izah olunmuşdur.

2. Bütün texnoloji parametrlər (pH, qatılıq, temperatur və s.) sabit saxlanılmaqla müxtəlif stabilləşdiricilərlə alınan $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$ nanohissəciklərinin ölçülərində və qadağan olunmuş zonasının enlərinin qiymətlərində fərqlər yaranmışdır. Bu istifadə olunan stabilləşdiricilərin növündən asılı olaraq nanohissəcik ilə qarşılıqlı təsir enerjilərinin müxtəlifliyi ilə izah edilmişdir. Bu da stabilləşdiricilərin polyar və ya qeyri-polyar olması, dipol momentlərinin və dielektrik nüfuzluqları qiymətlərinin müxtəlifliyi ilə əlaqələndirilmişdir.

3. Müəyyən olunmuşdur ki, ətraf mühitin təsiri ilə nanohissəciklərin qadağan olunmuş zonalarının enləri dəyişmişdir. Bu da zərrəciklərdə olan yükdaşıyıcıların (elektron-deşik) ətraf mühit ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində onların potensial enerjilərinin dəyişməsi ilə bağlıdır. Bu isə öz növbəsində nanohissəciklərin daxilində yerləşən yükdaşıyıcıların elektron spektrlərinin dəyişməsinə gətirib çıxarmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, CdS nanohissəcikləri 0,01 M, 0,1 M, 1 M, 2 M qatılıqlı NaCl elektrolit məhlulunda yerləşdirildikdə qadağan

olunmuş zonanın eni uyğun olaraq 3,6 eV–dan 2,5 eV–a qədər dəyişmişdir.

4. Müxtəlif dövrlərdə SILAR üsulu ilə alınan $\text{Cd}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}/\text{PVS}$ birləşməsində zərrəcikləri təşkil edən kationların təbəqənin qalınlığı boyu paylanmasının xarakterinin yetişmə dövrlərinin sayından asılı olaraq dəyişməsi müəyyən edilmişdir. Belə ki, element analizinin nəticələrinə görə iki yetişmə dövründə paylanma bircins, beş yetişmə dövründə isə paylanma qeyri-bircins olmuşdur. Bu halda metal atomlarının qatılığı səthdə maksimum olmuşdur. Bu iki faktorun təsiri nəticəsində baş vermişdir: a) yetişmə prosesində ikiqat elektrik təbəqəsinin yaratdığı sahənin zərrəciklərin yenidən paylanmasına təsiri; b) səthdə və həcmdə energetik vəziyyətin fərqli olması ilə bağlı miqrasiya proseslərinin baş verməsi.

5. Göstərilmişdir ki, sintez olunan nanohissəciklərin kristallik quruluşu və optik xassələri sintez üsulundan və formalaşma temperaturundan asılıdır. Belə ki, SILAR üsulu ilə 65°C temperaturda sintez zamanı CdS , ZnS , $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ fəzaları formalaşmışdır. Texnoloji şəraitdən asılı olaraq alınan zərrəciklərin ($\text{Cd}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}$) qadağan olunmuş zona eninin qiymətləri dəyişmişdir ($T=25^{\circ}\text{C} - E_{q(\text{sonokimyəvi})}=2,8$ eV, $T=25^{\circ}\text{C} - E_{q(\text{SILAR})}=3,05$ eV, $T=65^{\circ}\text{C} - E_{q(\text{SILAR})}=2,37$ eV). Bunun zərrəciklərin ölçülərinin və kristallik quruluşunun dəyişməsi ilə bağlı olması hesab edilmişdir.

Dissertasiya işinin mövzusu üzrə çap olunmuş elmi işlər:

1. Gahramanli L.R, Nasibov, İ.N., Muradov, M.B., Akos Kukovecz, Maharramov, A.M., Balayeva, O.O., Eyvazova, G.M., Nuriyeva, S.G., Amiraslanov, İ.R., Mammadyarova, S.J., Synthesis and properties of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ nanoparticles by sonochemical method // 5th International Conference «Nanotechnologies», – Tbilisi: –1–22 November, – 2018, – p.47–48.
2. Muradov, M.B., Eyvazova, G.M., Mahammadova, J.M., Gahramanli, L.R., Maharramov, A.M., Optical properties of Ag doped CdS nanoparticles synthesized by sonochemical method // 5th International Conference «Nanotechnologies», – Tbilisi: –1–22 November, – 2018, – p.135–136.

3. Muradov, M.B., Eyvazova, G.M., Nasibov, I.N., Gahramanli, L.R., Growth of $Cd_xZn_{1-x}S$ nanoparticles by layered sorption method of ions (SILAR METHOD) // 5th International Conference «Nanotechnologies», – Tbilisi: –1–22 November, – 2018, – p.137.
4. Mukhamedova, Z.M., Gahramanli, L.R., Muradov, M.B., Eyvazova, G.M., Balayeva, O.O., Rzayeva, L.H., Optical and structural properties of $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ nanoparticles // 1st International Science and Engineering Conference, – Baku: – 29–30 November, – 2018, – p.59–61.
5. Gahramanli, L.R., The influence of ion exchange of CdS nanoparticles with Ag^+ ions to physical properties of CdS nanoparticles / L.R. Gahramanli, M.B.Muradov, A. Kukovecz [et al.] // Journal of Non–Oxide Glasses, – 2019. 11, №4, – p.57–63.
6. Gahramanli, L.R., Influence of concentration of Ag^+ ions in solutions to physical properties of CdS nanoparticles / L.R. Gahramanli, M.B.Muradov, A. Kukovecz [et al.] // – Baku: Journal of Low Dimensional Systems, – 2019. 3, №1, – p.19–23.
7. Gahramanli, L.R., Influence of stabilizers on the structure and properties of $Cd_xZn_{1-x}S$ nanoparticles by sonochemical method / L.R. Gahramanli, M.B.Muradov, A. Kukovecz [et al.] // Journal of Inorganic and Nano–Metal Chemistry, – 2019. 50, №9, – p.808–815.
8. Muradov, M.B., Formation mechanism of $Cd_xZn_{1-x}S/PVA$ nanocomposites by SILAR method / M.B.Muradov, L.R.Gahramanli, O.O.Balayeva // Results in Physics, – 2020.18, – p. 1–9
9. Gahramanli, L.R., Review: Photoluminescence properties of undoped and Eu^{3+} doped ZnS nanomaterials // «NNC RK Bulletin» Journal, – 2020. 1, №81, – p.129–136.
10. Gahramanli, L.R., Review: Photoluminescence properties of undoped and Eu^{3+} doped ZnS nanomaterials // «NNC RK Bulletin» Journal, – 2020. 2, №82, – p.14–20.
11. Muradov, M.B., Gahramanli, L.R., Balayeva, O.O., Eyvazova,

G.M., Synthesis and characterization of $Cd_xZn_{1-x}S/PVA$ nanocomposites by SILAR method // Second International Scientific Conference of Young Scientists and Specialist, Multidisciplinary approaches in solving modern problems of fundamental and applied sciences, Dedicated to the 75th anniversary of Azerbaijan National Academy of Sciences council of young scientists and specialists (ANAS-75), – Baku: – 03–06 November, – 2020, – p.283–284.

12. Gahramanli, L.R., Role of temperature in the growth and formation of $Cd_xZn_{1-x}S/PVA$ nanocomposites through SILAR method / L.R. Gahramanli, M.B. Muradov, O.O. Balayeva // Materials Research Bulletin, – 2021.137, – p.1–8.
13. Gahramanli, L.R., Muradov, M.B., Eyvazova, G.M., Influence of various technological factors on the optical properties of $Cd_xZn_{1-x}S$ nanoparticles // 2nd International Conference on Light and Light-Based Technologies (ICLLT), – Ankara: – 26–28 November, – 2021, – p.105.

Dissertasiyanın müdafiəsi **28 mart 2022**–ci il tarixində saat 15⁰⁰-da Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən BFD 2.19 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Bakı şəhəri, Z. Xəlilov küç. 23, əsas bina, Az 1148.

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin Elmi kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

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

Avtoreferat **24 fevral 2022-ci il** tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 10.02.2022
Kağızın formatı: A5 (60×90 1/16)
Həcm: 37 974 işarə
Tiraj: 100 nüsxə