

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

MoS₂ YARIMKEÇİRİCİ NAZİK TƏBƏQƏLƏRİN ELEKTROKİMYƏVİ SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

İxtisas: 2308.01 Elektrokimya
2303.01 Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Samirə Fikrət qızı Cəfərova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş
dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2021

Dissertasiya işi AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun "Nanoelektrokimya və Elektrokataliz" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər: kimya elmlər doktoru, professor
Akif Şıxan oğlu Əliyev

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Vüsalə Asim qızı Məcidzadə

Rəsmi opponentlər: texnika elmləri doktoru, akademik
Ağadadaş Mahmud oğlu Əliyev

kimya elmləri doktoru, dosent
Nağı İbrahim oğlu Yaqubov

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Tariyel İldırım oğlu Şirinov

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyası tərəfindən AMEA-nın akad. M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya şurasının bazasında 2308.01- "Elektrokimya" və 2303.01- "Qeyri-üzvi kimya" ixtisasları üzrə yaradılan BED 1.15 Dissertasiya şurası

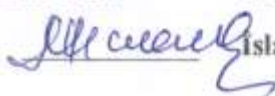
Dissertasiya şurasının sədri: k.e.d., akademik


Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya şurasının elmi katibi: k.ü.f.d., dos.


Əliyeva Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri: k.e.d., AMEA-nın müxbir üzvü


İslam İsrəfil oğlu Mustafayev

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Dünyanın iqtisadi inkişafının müasir tendensiyaları inkişaf etməmiş və inkişaf etməkdə olan ölkələrin əhalisinin sənaye istehsalı sahəsinə getdikcə daha çox cəlb edilməsi ilə xarakterizə olunur. Bununla əlaqədar yaşayış səviyyəsinin artması enerji istehlakının artması ilə müşayiət olunur. Enerji istehlakının sürətlə artması isə təbii enerji ehtiyatlarının tükənməsi təhlükəsi yaradır. Eyni zamanda, yanacaqın yanma məhsulları ilə ətraf mühitin daha da çirklənməsi, istixana effektinin yaranması ilə planetin iqlimində baş verən dəyişikliklər, Yer in ozon qatının itirilməsi səbəbindən Günəşin ultrabənövşəyi və qamma şüalarının bir başa olaraq yerə düşməsi bəşəriyyət üçün global problemlər yaradır. Bu isə atmosfərə, əkin sahələrinə, su hövzələrinə və s. böyük zərər vurur ki, təbii fiziki-kimyəvi və mikrobioloji üsullarla bu çirklənmələrin emal edilməsi və özünü bərpa artıq mümkün deyil.

Deyilənləri nəzərə alaraq, ekoloji cəhətdən təmiz və ətraf mühiti çirkləndirməyən qeyri-ənənəvi və bərpa olunan enerji mənbələrinin geniş praktiki istifadəsi getdikcə daha da aktuallaşır. Belə mənbələrə günəş enerjisi, külək enerjisi, dəniz dalğalarının enerjisi, biokütlə enerjisi, geotermal enerji və s. daxildir. Bu enerji mənbələrinin hər birinin təbiəti, istifadəsi və tətbiqi bir-birindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. Eyni zamanda, çevrilən elektrik və ya kimyəvi enerjinin toplanması və saxlanması da vacib məsələlərdən biridir.

Enerji çeviricilərində istifadə olunan nazik yarımkeçirici təbəqələr və onların alınması XXI əsrdə sürətlə inkişaf edən perspektivli texnologiyalardan biridir. Bu yarımkeçiricilər içərisində metal xalkogenidləri xüsusi yer tuturlar. Unikal optiki və elektron xassələrinə malik kükürlü birləşmələr bir neçə onilliklərdə ki, mikro və opto elektronikanın əsasını təşkil edirlər. Kükürlü birləşmələrin nazik təbəqələri fotodetektorlar, fotoluminesent materiallar, termoelektrik materiallar, günəş elementləri, dekorativ örtüklər, sensor materialları və s. kimi geniş tətbiq olunurlar. Belə kükürlü birləşmələrdən biri də MoS_2 birləşməsidir.

MoS_2 spektrin görünən oblastında fətohəssas xassəyə, n-tip keçiriciliyə malik stabil, laylı yarımkeçiricidir. Qadağan olunmuş zolağının eninə görə (1,7 eV) müvəffəqiyyətlə Günəş elementlərində və hidrogen istehsalında fotoelektrod materialı kimi tətbiq oluna bilər. Son dövrlərdə aparılan tədqiqatlar göstərir ki, MoS_2 nanohissəcikləri sudan

hidrogenin elektrokimyəvi və fotokimyəvi istehsalı prosesində platindən daha ucuz başa gələn alternativ materialdır.

Hal-hazırda MoS_2 kimyəvi birləşməsinin alınması üçün müxtəlif üsullar məlumdur. Lakin, təqdim olunan tədqiqat işində qarşıya qoyulan məqsədə çatmaq üçün daha perspektivli üsul olan elektrokimyəvi üsuldan istifadə edilmişdir.

Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri. Dissertasiya işinin əsas məqsədi elektrokimyəvi üsulla sulu məhlullardan yarımkeçirici xassəli Mo-S nazik təbəqələrinin alınmasından və alınmış nazik təbəqələrin elektrofiziki və fotofiziki xassələrinin öyrənilməsindən ibarətdir. Bunun üçün tədqiqat işi aşağıdakı mərhələlərdə aparılmışdır.

- həm molibdenin, həm də kükürdün ayrılıqda və birgə elektrolitik çökmə prosesinin mexanizminin və kinetikasının aydınlaşdırılması.

- molibden və kükürdün birgə elektrolitik çökmə prosesinə müxtəlif amillərin (temperaturun, elektrolitin tərkibinin, cərəyan sıxlığının, pH-ın, elektrod materiallarının və s.) təsirinin öyrənilməsi.

- elektrokimyəvi yolla alınmış MoS_2 kimyəvi birləşməsinin nazik təbəqələrinin elektrofiziki və fotoelektrokimyəvi xassələrinin tədqiqi.

Tədqiqatın metodları. Dissertasiyanın mövzusu üzrə tədqiqatlar müasir analiz metodları olan rentgenfaza analizi, skanedici elektron mikroskopu, Raman kombinasiya səpələnməsi analizi, potensiodinamik, potensiostatik, qalvanostatik elektrokimyəvi və fotoelektrokimyəvi tədqiqatların köməyi ilə həyata keçirilmişdir. Nümunələrin rentgenfaza analizi Almaniyanın “Bruker” firmasının “D2 Phaser” difraktometrindən, morfoloqiyası, relyefi və kimyəvi element tərkibi “Carel Zeiss Siqma” markalı skanedici mikroskopundan, kombinasiya səpələnməsi (Raman spektroskopiyası) 3D Confocal Raman System, Micro-NanoScale Microspectroscopy, Nanofinder 30 (Tokyo Instr., Japan) cihazından istifadə etməklə tədqiq edilmişdir. Çökmə zamanı polyarizasiya ayrılıqları İVIUMSTAT Electrochemical Interface potensiostatı vasitəsilə həyata keçirilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.

- ✓ Sulu elektrolitdən molibdenlə kükürdün birgə elektrokimyəvi çökmə prosesi həyata keçirilmişdir. Tədqiqat işində molibdat, tiosulfat və sulfid ionlarının ayrı - ayrılıqda elektoreduksiyası prosesi zamanı polyarizasiyanın təbiəti tədqiq edilmiş, müəyyən olunmuşdur ki, platin elektrodda, 0.47 – (-0.8) V potensial intervalında baş verən molibdat ionlarının elektoreduksiya prosesi mərhələli şəkildə gedir,

polyarizasiyanın təbiəti əvvəlcə elektrokimyəvi, sonra isə qatılıq polyarizasiyası ilə müşayət olunur. Sulfit və tiosulfat ionlarının elektroduksiya prosesləri Pt elektrodu üzərində 0.4 – (-0.7) V, Mo elektrodu üzərində isə 0.1 – (- 1.0) V potensial intervalında baş verir. Reduksiya prosesinin kinetikasi elektrokimyəvi polyarizasiyası ilə müşayət olunur.

✓ Müxtəlif elektrodarda (Pt və Ni) molibden və kükürdün sulu məhlulundan birgə elektrolitik çökmə prosesi tsiklik və katod polyarizasiya ayrılarının çəkilməsi ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, elektrodun materialından asılı olaraq, elektrokimyəvi reaksiyanın sürətinin dəyişməsilə yanaşı, birgə çökmə potensial sahəsi də əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. Belə ki, platin elerktrodarda molibdenlə kükürdün birgə çökmə prosesi -0,5 – (-0.65) V potensialda getdiyi halda, Ni elektrodunda bu proses -0,55 – (-1.0) V potensialda baş verir.

✓ Elektrokimyəvi yolla sulu məhluldan çökdürülmüş Mo - S nazik təbəqələrinin tərkibinə müxtəlif amillərin (cərəyan sıxlığının, temperaturun, ümumi qatılığın, komponentlərin qatılığının və s.) təsiri öyrənilmiş, stexiometrik tərkibə (MoS₂) uyğun yarımkeçirici nazik təbəqələrin elektrokimyəvi yolla alınması üçün elektrolitin tərkibi müəyyən edilmiş, elektroliz şəraiti seçilmişdir (mol/l): 1.0 M Na₂MoO₄ + 0.1 M Na₂SO₃, cərəyan sıxlığı $i_k = 7 \text{ A/dm}^2$, T= 338K. Anod - platin, katod - platin, nikel.

✓ Molibden-kükürd nazik təbəqələrinin molibdat və sulfid elektrolitlərindən elektrokimyəvi yolla alınması prosesi üçün təcrübələrin statistik planlaşdırılması üsulu ilə reqressiya tənliyi qurulmuşdur.

✓ Elektrokimyəvi üsulla alınmış Mo - S nazik təbəqələrinin morfolgiyası, element kimyəvi tərkibi, quruluşları skanedici elektron mikroskopik, rentgen-faza və Raman spektroskopiyaya üsulları ilə tədqiq edilmişdir. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, sulu məhluldan elektrolitik çökdürülmə nəticəsində katod səthində çökən nazik təbəqələrin termiki emal temperaturundan asılı olaraq, MoS₂ və Mo₃S₄ kimyəvi birləşmələri əmələ gəlir.

✓ Elektrokimyəvi yolla alınmış Mo - S nazik təbəqələrinin yarımkeçirici xassələri tədqiq edilmiş və onların “n” tip keçiriciliyə malik olması müəyyən edilmişdir. Alınmış təbəqələrin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı və bir sıra yarımkeçirici sabitləri hesablanmışdır (temperatura həssaslıq əmsalı - B, elektrik keçiriciliyin aktivləşmə

enerjisi - ΔE , qadağan olunmuş zolağın enerjisi və s.). Alınan qiymətlər onu göstərir ki, MoS_2 nazik təbəqələrinin elektrik müqavimətinin və temperatur əmsalının qiymətinin az olması bu birləşmələrin elektron texnikasında istifadə edilə bilməsinə imkan yaradır.

✓ Elektrokimyəvi yolla sintez edilən $\text{Mo} - \text{S}$ nazik təbəqələrinin fotoelektrokimyəvi xassələrinin tədqiqi üçün aparılan xronoamperometrik və xronopotensiometrik tədqiqatlar MoS_2 yarımkeçirici birləşməsində n-tip keçiriciliklə yanaşı, fotonəzərlilik xassəsi mövcuddur. Bu da, elektrokimyəvi yolla çökdürülən, tərəfimizdən hesablanmış qadağan olunmuş zolağının eni $E_g = 1,41$ eV olan MoS_2 tərkibli nazik təbəqələrinin fotoelektronikada və yeni nəsillər Günəş elementlərində işığın görünən oblastında komponentlərdən biri kimi istifadə olunmasına şərait yaradır.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Dissertasiya işinin elmi yeniliyi elektrokimyəvi çökdürülmə üsulu ilə sulu elektrolitdən molibden və kükürdün birgə elektrolitik çökmə prosesinin əsas qanunauyğunluqlarının tədqiq edilməsindən və stexiometrik tərkibə uyğun yarımkeçirici xassəli MoS_2 kimyəvi birləşməsinin nazik təbəqələr şəklində alınmasından ibarətdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Tədqiqat işinin nəzəri əhəmiyyəti sulu elektrolitlərdən molibdat ionlarının müxtəlif elektrodalarda reduksiya prosesinin kinetika və mexanizminin qanunauyğunluqlarının araşdırılmasından ibarətdir. Dissertasiya işinin praktiki əhəmiyyəti müxtəlif metal elektrodlar üzərində yarımkeçiricilər texnikasında tətbiq edilə bilən, elektrokimyəvi üsulla nazik təbəqə şəklində çökdürülən, stexiometrik tərkibə uyğun MoS_2 kimyəvi birləşməsinin alınmasından və bu təbəqələrin günəş çeviricilərində və suyun fotoelektrokimyəvi parçalanma prosesində fotoelektrod materialı kimi tətbiq sahəsinin tapılmasından ibarətdir.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinin materialları aşağıda qeyd olunmuş Beynəlxalq elmi konfranslarda məruzə olunmuşdur: Akademik T.N.Şaxtaxtinskiyın 90 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans, (2015) Bakı, IV международная научно-техническая конференция «Альтернативные источники сырья и топлива» (2015) Минск, Беларусь, «International Conference on Chemical Sciences & Applications» 2016, Alex. Egypt, «5th International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials» (2017), Tbilisi,

Georgia, Международная научно-практическая конференция и школа молодых ученых «Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование», (2018) Махачкала, Дагестань, Akademik M.Nağıyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş “Nağıyev qıraətləri” elmi konfransı, (2018) Bakı, International Scientific and Technical Conference “Modern Electrochemical Technologies and Equipment-2019”, (2019), Minsk, Belarus.

Dissertasiya işinin əsas məzmunu 16 elmi əsərdə öz əksini tapmışdır. Onlardan 9 məqalə (5 məqalə Web of Science bazası) və 7 tezisdır.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi AMEA-nın akademik M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun “Nanoelektrokimya və elektrokataliz” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi girişdən (12744 işarə), 4 fəsildən (148 262 işarə), ümumi nəticələr (3480 işarə) və ədəbiyyat siyahısından (33277 işarə) ibarətdir. Dissertasiyanın həcmi 139 (206 706 işarə) səhifə kompyüter mətni təşkil edir. İşdə 52 şəkil, 4 cədvəl və 215 adda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı vardır. Şəkillər, cədvəllər, qrafiklər, ədəbiyyat siyahısı istisna edilməklə dissertasiya işinin həcmi 168 111 işarədir.

İşin əsas məzmunu

Girişdə dissertasiyanın mövzusunun aktualığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, alınan nəticələrin elmi yeniliyi, nəzəri və praktiki əhəmiyyəti göstərilmişdir.

Birinci fəsil MoS₂ yarımkəçirici nazik təbəqələrinin elektrokimyəvi üsulla alınmasına və alınan təbəqələrin tədqiq edilən xassələrinin analizinə dair ədəbiyyat məlumatları verilmişdir. Bu məlumatlar aparılan tədqiqatların nəticələrinin ümumiləşdirilməsində istifadə edilmişdir [1, 3, 14].

İkinci fəsil dissertasiyada istifadə edilən reaktivlər, cihazlar və tədqiqat metodlarının şərhinə həsr edilmişdir.

Mo-S nazik təbəqələrinin potensiostatik üsulla elektrokimyəvi çökdürülməsi üç elektrodlu şüşə hücrədə kompüterlə təchiz edilmiş İVIUMSTAT Electrochemical İnterface potensiostatının köməyiylə aparılmışdır. İstifadə olunan elektrodlar: 1) işçi elektrod - katod, köməkçi elektrod - anod və müqayisə elektrodu. Köməkçi elektrod kimi səthi 4 sm² olan platin lövhədən, işçi elektrod kimi səthi 2 sm² olan Ni lövhədən,

$2.04 \cdot 10^{-2} \text{ sm}^2$ olan Mo məftil və 0.4 sm^2 olan Pt məftildən istifadə olunmuşdur. Müqayisə elektrodu isə gümüş/gümüş-xlorid (Ag/AgCl/KCl) istifadə edilmişdir.

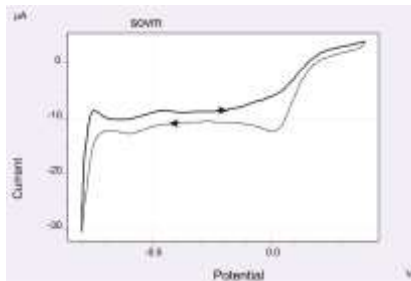
Elektrokimyəvi yolla çökdürülmüş Mo-S nazik təbəqələri ilə modifikasiya olunmuş elektrodların səth analizləri, morfologiyası, relyefi və kimyəvi element tərkibi “Carel Zeiss Siqma” markalı Skanedici Elektron Mikroskopunda SEM (Yaponiya) 15 keV sürətləndirici gərginlikdə və 4-5 nm işçi məsafəsində aparılmışdır.

MoS₂ nazik təbəqələrinin faza analizləri Almanyanın “Bruker” firmasının “D2 Phazer” difraktometrindən (CuK_α - şüalanma, Ni-filtr) istifadə edərək həyata keçirilmişdir.

Mo - S nazik təbəqələrinin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asıllığı E6-10 Ommetrinin, qalınlığı Mİİ-4 optik interferometri, Volt-Amper xarakteristikasını tədqiqi statik xarakteristikadan istifadə etməklə həyata keçirilmişdir.

Ni elektrodu üzərində alınmış Mo-S nümunələrinin Kombinasion səpələnməsi (Raman spektroskopiyası) 3D Confocal Raman System, Micro-NanoScale Microspectroscopy, Nanofinder 30 (Tokyo Instr., Japan) cihazında həyəcanlanmasının dalğa uzunluğu $\lambda = 532 \text{ nm}$ olan Niodim YAG – Lazer şüalarının köməyiylə çəkilmişdir.

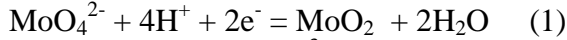
Üçüncü fəsildə yarımkeçirici xassəli MoS₂ nazik təbəqələrinin elektroçökmə prosesinin tədqiqat nəticələri verilmişdir. Elektrokimyəvi üsulla bu prosesi həyata keçirmək üçün ilk növbədə ilkin komponentlərin seçilən elektrolitdən elektrokimyəvi reduksiya prosesi tədqiq edilmişdir. İlk öncə molibdat anionlarının katodda elektroreduksiya prosesinin tədqiqi sulu elektrolitdən (Na₂MoO₄×2H₂O + H₂O) aparılmışdır [2, 4].



Şəkil 1. Molibdat ionlarının platin elektrodada sulu mühitdə tsiklik polarizasiya əyrisi. Elektrolit (M): 0.25 Na₂MoO₄ + H₂O. T= 295 K; E_v = 0.02 V/san.

Şəkil 1-də sulu mühitdə molibdat ionlarının elektrokimyəvi reduksiya prosesinin tsiklik polyarizasiya əyrisi verilmişdir.

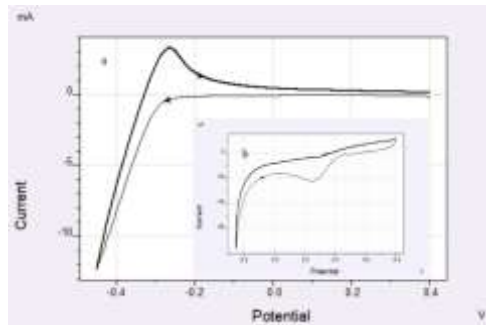
Şəkildən görünür ki, bu mühitdə molibdat ionlarının elektroreduksiyası potensialın 0.25 - (-0.8) V qiymətlərində mərhələli gədir. Proses zamanı əmələ gələn piklərin təbiətini bu sistemlərin standart potensialları haqqında verilən məlumatlardan istifadə etməklə izah etmək olar:



Yəni polyarizasiya əyrisinin I hissəsi (-0.1V potensiala qədər) (1) reaksiyasına uyğun gəlir və bu potensialdan sonra -0.48 V potensiala qədər hədd cərəyanı müşahidə olunur. Prosesin sonrakı mərhələsində II hissə (-0.48 - (-0.65) V potensial intervalında) (2) reaksiyası ilə müşayiət olunur. -0.65 V potensialdan sonra isə (3) reaksiyasına uyğun gələn proses gədir ki, bu zaman elektrod səthinə metallik molibden təbəqəsi çökür. Bunu həmçinin elektrod səthinin rənginin dəyişərək açıq-qəhvəyi rəngə çevrilməsilə də müşahidə etmək olar. Katod polyarizasiyasının təbiətini müəyyən etmək üçün polyarizasiya əyriələrinin 0.2 - 0.7 V potensial intervalında temperatur-kinetik metod tətbiq olunmuşdur.

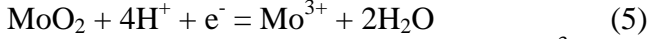
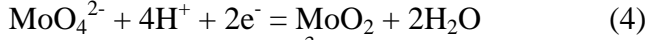
Alınmış nəticələr katod prosesinin elektrokimyəvi təbiətli olduğunu göstərir.

Molibdat ionlarının elektrokimyəvi reduksiya prosesi müqayisə üçün tartrat elektrolitindən də öyrənilmişdir (şəkil 2).

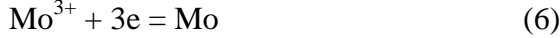


Şəkil 2. Pt elektrodu üzərində tartrat məhlullarında molibdat ionlarının elektroreduksiya prosesinin tsiklik polyarizasiya əyriyəli. Elektrolit (M): 0,1 Na₂MoO₄·2H₂O + 0,007 C₄H₆O₆. T = 293 K, E_v=0.02 V/s. a – ümumi proses, b- ilkin mərhələ

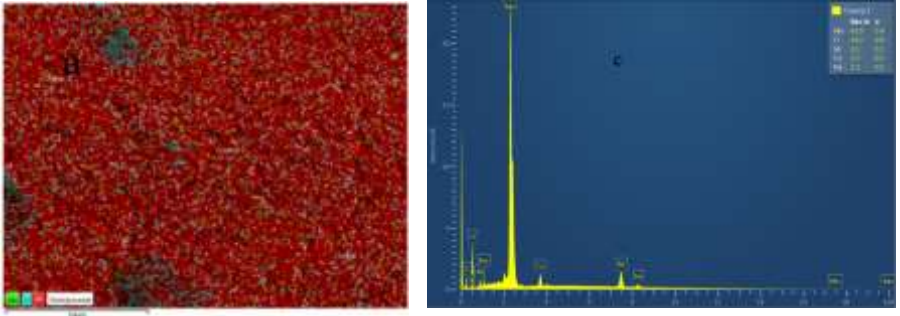
Şəkil 2b-dən görüldüyü kimi, katodda molibdat ionlarının elektrokimyəvi reduksiyası 0,47 – (-0,25) V potensial intervalında mərhələli şəkildə baş verir [5]. Bizim fikrimizcə, 0,47 – (0,25) V potensial intervalında reduksiya prosesi (4) (şəkil 2.b), 0,27 - 0,0 V potensial intervalında isə (5) (şəkil 2.b) reaksiyası üzrə gedir:



Bundan sonra 0.0 V potensialdan başlayaraq, Mo^{3+} ionlarının (6) reaksiyası üzrə metala qədər tam reduksiyası baş verir:



Sulu məhlulda olduğu kimi, tartrat əlavəli elektrolitdən də elektroreduksiya prosesinin kinetikasi 0.0 - (-0.25) V potensial oblastında öyrənilmişdir [7]. Müəyyən edilmişdir ki, tartrat əlavəli elektrolitdən molibdat ionlarının elektroreduksiyası qarışıq kinetika ilə müşayiət olunur.

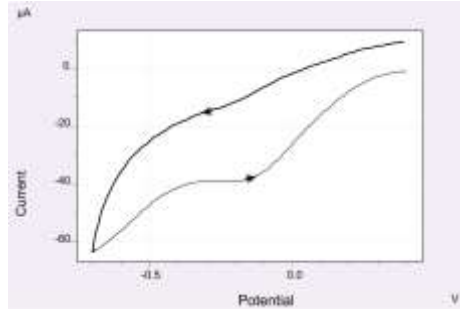


Şəkil 3. Ni elektrodu səthində çökmüş Mo-nin SEM (a) və EDAX (c) görüntüləri. Elektrolit (M): 0,1 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,007 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. T = 293 K.

Şəkil 3-də çökən molibden təbəqəsinin skanedici elektron mikroskopunun köməyi ilə çəkilmiş görüntüləri göstərilmişdir. Nəticələr göstərir ki, proses zamanı molibdenin çökməsi 63 % təşkil edir.

Sulu və tartrat turşusu əlavə olunmuş elektrolitlərdə aparılan elektroreduksiya proseslərinin müqayisəsi göstərir ki, tartrat məhlullarında hidrogen ionlarının qatılığının çox olması reduksiyanın daha müsbət potensiallarda (0.47V) başlamasına səbəb olur (pH=2.0-2.5). Lakin sulu məhlullarında isə (pH=7.5-8.0) elektroreduksiya 0.2 V potensialda baş verir. Apardığımız tədqiqat işində məqsəd molibden və kükürdün birgə çökmə prosesini həyata keçirmək olduğundan, S^{2-} ionuna

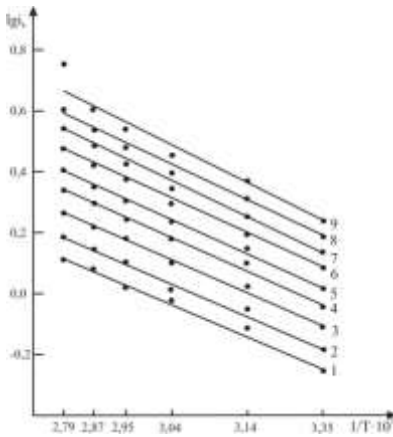
qədər reduksiyanın baş verməsi üçün molibdat ionlarının reduksiyasının daha mənfi potensiallarda baş verməsi bizim üçün əlverişlidir. Məhz, bu baxımdan, tədqiqatın su məhlullarından aparılması daha məqsəduyğundur.



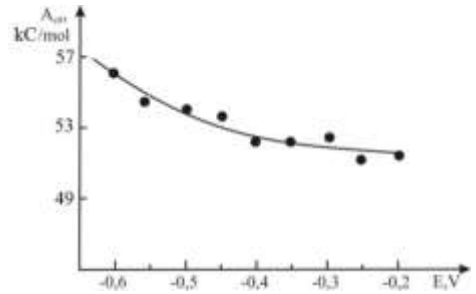
Şəkil 4. Pt elektrodada tiosulfat ionlarının katodda elektroreduksiya prosesinin tsiklik polyarizasiya əyrisi. Elektrolit (mol/l): 0.1 Na₂S₂O₃, E_v=0,03 V/san, T= 298 K.

Sulu mühitdə tiosulfat ionlarının da katodda elektrokimyəvi reduksiya prosesi (şəkil 4) tədqiq edilmişdir.. Pt üzərində elektroreduksiya 0.4 – (-0.7) V potensialda baş verir [6].

Aparılan polyarizasiya tədqiqatları əsasında katodda reduksiya prosesinin effektiv aktivləşmə enerjisi (A_{ef}) hesablanmış və polyarizasiyanın təbiəti müəyyənləşdirilmişdir (şəkil 5, 6).

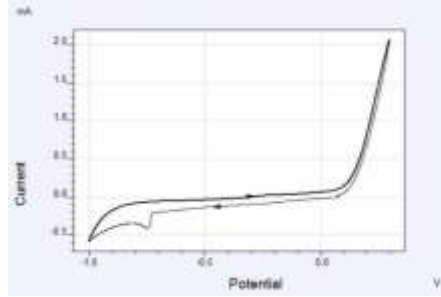


Şəkil 5. lg i_k – 1/T asılılığı. 1- (-0.2)V, 2- (-0.25)V, 3- (-0.3)V, 4- (0.35)V, 5- (-0.4)V, 6- (-0.45)V, 7- (0.5)V, 8- (0.55)V, 9- (-0.6)V



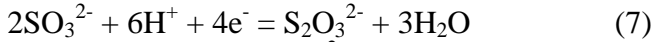
Şəkil 6. Effektiv aktivləşmə enerjisinin potensialdan asılılığı.

Sulu mühitdə sulfid ionunun elektrokimyəvi reduksiya prosesi həm Pt, həm də Ni elektrodları üzərində öyrənilmişdir.

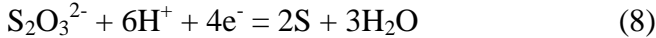


Şəkil 7. Pt elektrodda sulfid ionlarının katodda elektoreduksiya prosesinin tsiklik polarizasiya əyrisi. Elektrolit (mol/l): 0.1 Na₂SO₃, E_V=0,03 V/san, T= 298 K.

Şəkil 7-dən görüldüyü kimi, Pt elektrodu üzərində sulfid ionlarının elektoreduksiya prosesi zamanı potensialın – 0.7V qiymətinə qədər Na₂SO₃-in dissosiasiyasından əmələ gələn SO₃²⁻ ionu S₂O₃²⁻ ionuna reduksiya olunur.



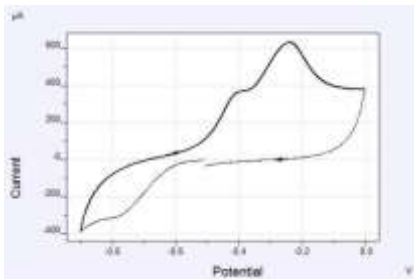
-0.72V potensialdan sonra S₂O₃²⁻ ionunun reduksiyası aşağıdakı reaksiya üzrə davam edir [36]:



Potensialın -0.75V qiymətindən başlayaraq isə əmələ gələn kükürdün S²⁻ ionuna qədər tam reduksiyası baş verir:



Bunu vizual olaraq, Pt elektrodunun səthinin sarımtıl rəngə çevrilməsilə də müşahidə etmək mümkündür.



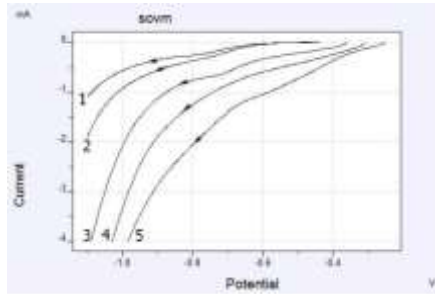
Şəkil 8. Ni elektrodda sulfid ionlarının katodda elektoreduksiya prosesinin tsiklik polarizasiya əyrisi. Elektrolit (mol/l): 0.1 Na₂SO₃, E_V=0,03 V/san, T= 298 K.

Şəkil 8-dən görüldüyü kimi, Pt-lə müqayisədə Ni elektrodu üzərində sulfid ionlarının reduksiyası eyni mexanizm üzrə -0.55 – (-0.9) V

potensialda baş verir. Yəni $-0.55 - (-0.75)$ V potensial sahəsi $S_2O_3^{2-}$ ionunun S-ə, -0.75 V-dan sonrakı potensial sahə isə S^{2-} ionuna qədər tam reduksiyasına uyğun gəlir.

Sulu məhluldan sulfid ionlarının tam reduksiya potensial sahəsi müəyyənləşdirildikdən sonra, prosesin gedişinə mühüm faktorlardan olan temperaturun təsiri tədqiq edilmişdir.

Bu zaman tədqiqatlar $298 - 348$ K temperatur intervalında aparılmışdır (şəkil 9).



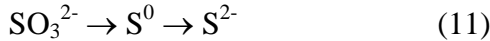
Şəkil 9. Pt elektrodu üzərində sulfid ionlarının katodda elektroreduksiya prosesinə temperaturun təsiri. Elektrolit (mol/l): $0.1 Na_2S_2O_3$. Temperatur (K): 1- 298; 2- 318; 3- 328; 4- 338; 5- 348. $E_v=0,03$ V/san.

Şəkil 9-dan görünür ki, temperaturun artması ilə sulfid ionlarının elektroreduksiya prosesi asanlaşır, yəni bu zaman stasionar elektrod potensialı daha müsbət istiqamətə tərəf sürüşür. Belə ki, 298 K temperaturda stasionar elektrod potensialı -0.43 V olduğu halda, 348 K temperaturda bu potensial -0.25 V təşkil edir.

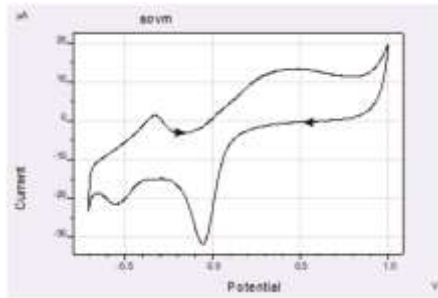
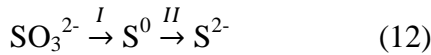
Həm sulfid, həm də tiosulfat məhlullarının elektroreduksiyasının müqayisəsi göstərir ki, katodda sulfid ionları halında əvvəlcə, SO_3^{2-} ionu $S_2O_3^{2-}$ ionuna qədər, sonuncu isə sərbəst kükürdə qədər reduksiya olunur. Katod potensialının daha mənfi (-0.75 V) qiymətlərində isə $S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$ prosesi gedir. Qeyd etmək lazımdır ki, SO_3^{2-} ionlarına nisbətən $S_2O_3^{2-}$ ionlarının sərbəst kükürdə qədər elektroreduksiyası prosesi daha asan baş verir. Ona görə də qalvanostatik üsulla MoS_2 nazik təbəqələrinin alınması prosesində tiosulfat elektrolitindən istifadə etdikdə, alınan MoS_2 -in tərkibində sərbəst kükürdün olduğu müəyyən edilmişdir. Buna səbəb sulfid ionlarının sərbəst kükürdə reduksiyası prosesinin, sərbəst kükürdün sulfid ionuna elektroreduksiyası prosesilə müqayisədə daha sürətli getməsidir ki, nəticədə elektrod səthində əmələ gələn sərbəst

kükürd axıra qədər S^{2-} ionlarına reduksiya oluna bilmir və alınmış nazik təbəqənin tərkibində qalır. Məhz, bu səbəbdən elektrokimyəvi üsulla MoS_2 nazik təbəqələrini çökdürmək üçün kükürd mənbəyi olaraq, sulfid elektrolitindən istifadə olunması daha məqsədəuyğundur.

Elektrokimyəvi üsulla Mo [4, 7] və kükürdün [6] birgə çökmə prosesi sulu mühitdə həyata keçirilmişdir. Polyarizasiya əyrilərinin analizi göstərir ki, birgə çökmə prosesi daha müsbət potensialda baş verir.



Şəkil 10-a əsasən Pt elektrodu üzərində elektrokimyəvi çökmə prosesi mərhələli olaraq, 0,5 – (-0,65) B potensial intervalında aşağıdakı reaksiyalar üzrə gedir:



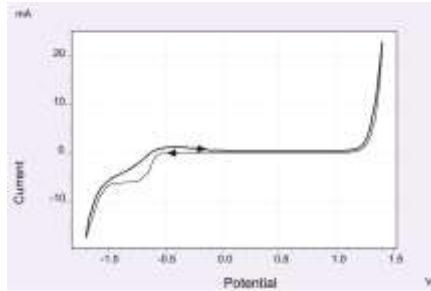
Şəkil 10. Pt elektrodda sulu elektrolitdə molibden və kükürdün birgə çökmə prosesinin tsiklik polyarizasiya əyrisi. Elektrolit (M): $1 Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O + 0.1 Na_2SO_3$. $T = 298K$, $E_V = 0,02 V/san$.

Artıq 0.5 V potensialdan başlayaraq, Pt elektrodunun səthində -0.3 V potensiala qədər kükürdün elektrokimyəvi üsulla çökməsi baş verir (12). Bundan sonra -0,3 – (-0,65) V potensial intervalında molibdenlə kükürdün birgə elektrokimyəvi çökməsi (13) başlayır. Bu zaman elektrodun səthi qara təbəqə ilə örtülmüş olur [6]. Prosesin davamı isə tsiklik əyrinin anod hissəsində təsvir edilmişdir. Burada -0,3 V potensiala uyğun pik, əmələ gələn Mo-S təbəqəsinin, 0.2 - 0.1V potensiala uyğun isə sərbəst kükürdün həll olmasına aiddir. Birgə çökmə prosesinin -0.7 V potensiala qədər öyrənilməsi onunla əlaqədardır ki, bu potensialdan sonra

hidrogenin ayrılması müşahidə olunur. Bu isə birgə çökmə prosesinin sonrakı tədqiqinə mane olur [8, 9].

Molibdenin kükürlə birgə elektroçökmə prosesi həmçinin Ni elektrodu üzərində də tədqiq edilmişdir. Şəkil 11-dən görüldüyü kimi, Pt elektrodu ilə müqayisədə Ni elektrodu üzərində elektroçökmə $-0,55 - (-1,0)$ V potensial intervalında, yəni daha çox katod istiqamətində baş verir [9].

Molibdenin kükürlə birgə elektroçökmə potensialı təyin olunduqdan sonra, tədqiqatın sonrakı mərhələsi stexiometrik tərkibə malik MoS_2 kimyəvi birləşməsinin alınması üçün optimal elektrolitin və elektroliz şəraitinin seçilməsinə həsr edilmişdir. Bunun üçün müxtəlif amillərin birgə çökmə prosesinə təsiri tədqiq edilmişdir.



Şəkil 11. Ni elektrodada sulu mühitində Mo və S-ün birgə elektroçökmə prosesinin tsiklik polarizasiya əyrisi. Elektrolit (M): $1 \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ Na}_2\text{SO}_3$. $T = 338\text{K}$, $E_V = 0,03 \text{ V/san}$.

Tədqiqatın bu mərhələsində molibdat ionlarının və sulfid ionlarının qatılıqlarının ayrı – ayrılıqda təsiri potensiodinamik üsulla tədqiq edilmişdir.

Çəkilən polarizasiya əyriləri göstərir ki, molibdat ionlarının qatılığının artması ilə birgə elektroçökmə potensialı katod tərəfə sürüşür [10]. Bu həmçinin əmələ gələn Mo-S nazik təbəqələrinin tərkibinə və keyfiyyətinə də təsir göstərir. Cədvəl 1-də aparılan təcrübələrin nəticələri verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, qara, hamar, kristallik, səth üzərində bərabər paylanmış təbəqələr molibdat ionlarının elektrolitdəki qatılığı 1.0 M olduqda alınır. Qatılığın bu qiymətindən sonra alınan nazik təbəqələrin keyfiyyəti pisləşir və onların tərkibində stexiometriyadan kənaraçıxma baş verir.

Cədvəl 1

Elektrokimyəvi üsulla çökdürülmüş Mo-S nazik təbəqələrinin tərkibinə və keyfiyyətinə molibdat ionlarının qatılığının təsiri.

	Elektrolitin tərkibi, (M)		Təbəqələrdə Mo-nin miqdarı, %	Təbəqələrin xarici görünüşü
	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na_2SO_3		
1.	0.1	0.1	21.6	qara, qeyri-bərabər, amorf, kələ-kötür
2.	0.2	0.1	33.2	qara, qeyri-bərabər, polikristallik, kələ-kötür
3.	0.4	0.1	42.8	qara, amorf, bərabər, hamar
4.	0.8	0.1	54.3	qara, bərabər, amorf, hamar
5.	1.0	0.1	60.1	qara, hamar, kristallik, bərabər
6.	1.2	0.1	65.3	qara, kristallik, qeyri-bərabər, kələ-kötür

Ona görə də optimal qatılıq intervalı kimi, molibdat ionlarının 1.0-1.1 M qatılığı seçilmişdir [7, 12]. Sulfid ionlarının qatılığının molibden və kükürdün birgə çökmə prosesinə təsiri 0,01-0,2 M qatılıq intervalında aparılmışdır. Elektrolitdə sulfid ionlarının qatılığının artması ilə birgə çökmə potensialı katod istiqamətinə meyli olur (0,15 V-dan 0,35 V-a qədər). Həmçinin sulfid ionlarının qatılığının dəyişməsi ilə alınan Mo-S çöküntülərinin tərkibində və keyfiyyətində də dəyişikliklər baş verir.

Cədvəl 2

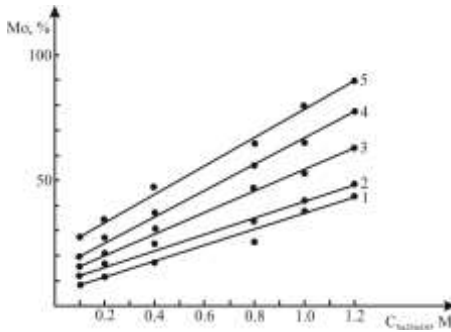
Elektrokimyəvi üsulla çökdürülmüş Mo-S nazik təbəqələrinin tərkibinə və keyfiyyətinə sulfid ionlarının qatılığının təsiri.

№	Elektrolitin tərkibi, (M)		Təbəqələrdə S-ün miqdarı, %	Təbəqələrin xarici görünüşü
	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
1.	0.01	1	11.7	qara, bərabər, amorf, kələ-kötür
2.	0.02	1	19.2	qara, bərabər, amorf, hamar
3.	0.04	1	26.4	qara, amorf, bərabər, hamar
4.	0.08	1	32.1	qara, qeyri-bərabər, polikristallik, kələ-kötür
5.	0.1	1	39.9	qara, hamar, polukristallik, bərabər
6.	0.2	1	59.3	qara, polikristallik, qeyri-bərabər, kələ-kötür

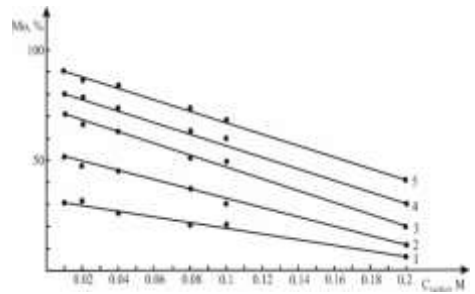
Cədvəldən 2-dən görüldüyü kimi, elektrolitdə sulfid ionlarının qatılığı 0.1 M olduqda, elektrod səhində qara, hamar, kristallik, səth üzərində bərabər paylanmış stexiometrik tərkibə uyğun Mo-S təbəqələri əmələ gəlir.

Temperaturun birgə çökmə prosesinə təsiri 298-348K-də öyrənilmişdir [11]. Tədqiqatların nəticəsi göstərir ki, elektrolitin temperaturunun artması ilə Mo-S-in birgə çökmə potensialı müsbət tərəfə sürüşür. Bundan başqa, temperaturun dəyişməsi çökən Mo-S təbəqələrinin elektrod ilə adgeziyasına da təsir göstərir və T=338 K-dən yüksək olduqda adgeziya pisləşir. Ona görə də qara, hamar, kristallik, səth üzərində bərabər paylanmış stexiometrik tərkibə uyğun nazik Mo-S təbəqələrini almaq üçün optimal temperatur intervalı 333-338 K götürülmüşdür.

Birgə çökmə prosesi zamanı əmələ gələn çöküntülərin tərkibinə müxtəlif amillərin təsiri qalvanostatik üsulla da öyrənilmişdir [7, 9, 12].



Şəkil 12. Elektrolitdə Na_2MoO_4 -ün qatılığının dəyişməsinin katod çöküntülərinin tərkibindəki Mo-nin miqdarına təsiri. Elektrolit (M): 1.0 Na_2MoO_4 + 0.1 Na_2SO_3 . Cərəyan sıxlığı (mA/sm^2): 1- 2.8; 2- 3.2; 3- 5; 4- 7; 5- 9. T=338K.



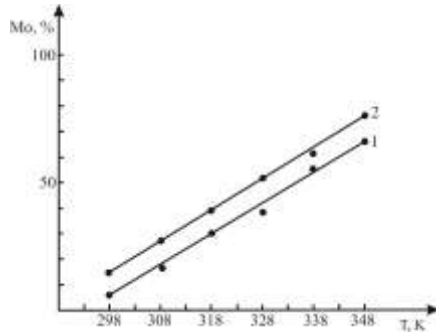
Şəkil 13. Na_2SO_3 -in qatılığının çökən təbəqələrin tərkibindəki Mo-nin miqdarına təsiri. Elektrolit (M): 1.0 Na_2MoO_4 + Na_2SO_3 . Cərəyan sıxlığı (mA/sm^2): 1- 2.8; 2- 3.2; 3- 5; 4- 7; 5- 9. T=338K.

Şəkil 12-də 0,1-1.2 M intervalında Na_2MoO_4 -ün qatılığının dəyişməsinin katod çöküntülərinin tərkibindəki Mo-nin miqdarına təsiri verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, elektrolitdə Na_2MoO_4 -ın qatılığı artdıqca, əmələ gələn katod çöküntülərində Mo-nin miqdarı artır.

Qatılığın artması həmçinin çöküntülərin keyfiyyətini və elektrod səthi ilə adgeziyasını da yaxşılaşdırır.

Cərəyan sıxlığının artması da katod çöküntülərinin tərkibindəki Mo-nin miqdarının yüksəlməsinə səbəb olur. Lakin cərəyan sıxlığının qiyməti 7 mA/sm^2 -dən yüksək olduqda, çökən təbəqələrin keyfiyyəti pisləşir və stexiometrik tərkibdən kənar çıxıma baş verir. Ona görə də optimal şərait olaraq, Na_2MoO_4 -ın 1.0 M , cərəyan sıxlığının isə 7 mA/sm^2 olan qiymətləri seçilmişdir.

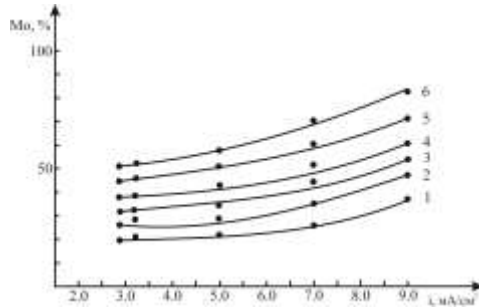
Müxtəlif cərəyan sıxlıqlarında elektrolitdə Na_2SO_3 -in qatılığının $0,01\text{M}$ -dan $0,2 \text{ M}$ -a qədər yüksəlməsi (şəkil 13) göstərir ki, çökən təbəqələrdə Mo-nin miqdarı 91.2% -dən 7.1% -ə qədər azalır. Stexiometrik tərkibli Mo-S təbəqələri isə 7 mA/sm^2 cərəyan sıxlığında, Na_2SO_3 -in qatılığının 0.1 M qiymətində əmələ gəlir.



Şəkil 14. Temperaturun çökən təbəqələrin tərkibindəki Mo-nin miqdarına təsiri. Elektrolit (M): $1.0 \text{ Na}_2\text{MoO}_4 + 0.1 \text{ Na}_2\text{SO}_3$. Cərəyan sıxlığı (mA/sm^2): 1- 5; 2- 7.

Əsas faktorlardan biri olan – temperaturun çökən təbəqələrin tərkibindəki Mo-nin miqdarına təsiri $298\text{-}348 \text{ K}$ intervalda öyrənilmişdir (şəkil 14). Şəkildən göründüyü kimi, elektrolitin temperaturunun artması ilə çökən təbəqələrin tərkibindəki Mo-nin miqdarı artır və təbəqələrin keyfiyyəti də dəyişir. Nəticələr göstərir ki, parıltılı səth üzərində bərabər paylanmış, qara rəngli Mo-S təbəqələri elektrolitin temperaturu 338 K olduqda alınır. Temperaturun sonrakı artımı isə katod səthində qeyri – bərabər paylanmış, kələ-kötür və səth ilə adgeziyası zəif olan çöküntülərin əmələ gəlməsinə səbəb olduğundan optimal temperatur intervalı kimi $333\text{-}338 \text{ K}$ müəyyən edilmişdir.

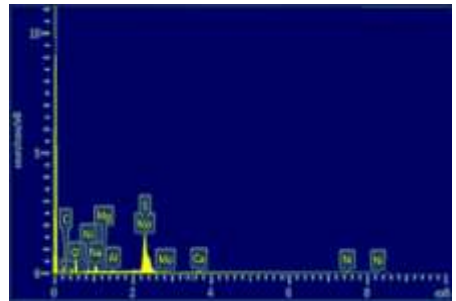
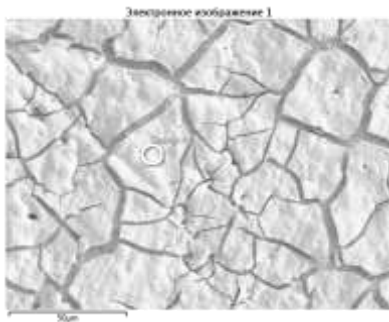
Cərəyan sıxlığının katod çöküntülərinin tərkibindəki Mo-nin miqdarına təsiri 2.8 - 9 mA/sm² intervalda Na₂MoO₄-ın müxtəlif qatılıqlarında tədqiq edilmişdir (şəkil 15).



Şəkil 15. Cərəyan sıxlığının katod çöküntülərinin tərkibindəki Mo-nin miqdarına təsiri. T=338K, Elektrolit (M):

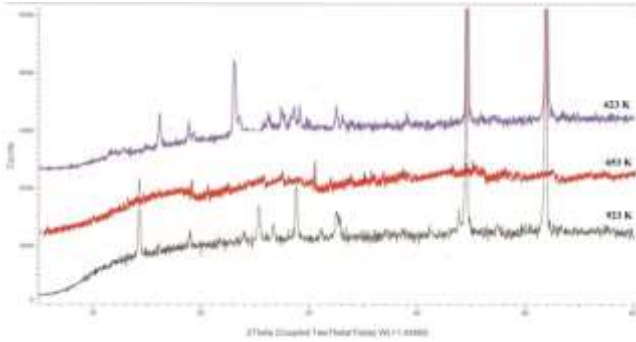
- | | |
|---|---|
| 1. 0.2 Na ₂ MoO ₄ + 0.1 Na ₂ SO ₃ | 4. 0.8 Na ₂ MoO ₄ + 0.1 Na ₂ SO ₃ |
| 2. 0.4 Na ₂ MoO ₄ + 0.1 Na ₂ SO ₃ | 5. 1.0 Na ₂ MoO ₄ + 0.1 Na ₂ SO ₃ |
| 3. 0.6 Na ₂ MoO ₄ + 0.1 Na ₂ SO ₃ | 6. 1.2 Na ₂ MoO ₄ + 0.1 Na ₂ SO ₃ |

Nəticələr göstərir ki, stexiometrik tərkibə malik nazik təbəqələr 7 mA/sm² cərəyan sıxlığında, 1.0 M Na₂MoO₄ + 0.1 M Na₂SO₃ tərkibli elektrolitdən alınır. Bu zaman çökən katod çöküntülərində Mo və S-ün miqdarı uyğun olaraq 59.8 % və 40.2 % təşkil edir. Cərəyan sıxlığının sonrakı artımı isə katod çöküntülərində Mo-nin miqdarının artmasına gətirib çıxarsada, onların keyfiyyəti və elektrodla adgeziyasının azalmasına səbəb olur [15].



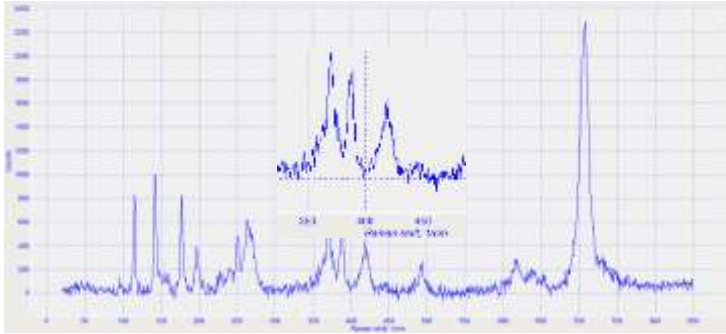
Şəkil 16. Elektrokimyəvi üsulla çökdürülmüş Mo-S nazik təbəqələrinin SEM görüntüləri. Elektrolit (M): 1 Na₂MoO₄·2H₂O + 0.1 Na₂SO₃. T = 338K, E_V=0,03 V/san.

Şəkil 16-da elektrokimyəvi üsul ilə çökdürülmüş nazik təbəqəşəkilli Mo-S nümunələrinin skanedici elektron mikroskopunun köməyi ilə çəkilmiş morfologiyası, relyefi və element tərkibi göstərilmişdir.



Şəkil 17. Elektrokimyəvi üsulla çökdürülmüş nazik Mo-S nümunələrinin rentgen-faza analizinin nəticələri. Elektrolit (M): 1 Na₂MoO₄·2H₂O + 0.1 Na₂SO₃. T = 338K, E_V=0,03 V/san.

Skanedici elektron mikroskopunun nəticələri hər iki komponentin birgə çökməsini bir daha sübut edir.



Şəkil 18. Elektrokimyəvi üsulla çökdürülmüş nazik Mo-S nümunələrinin Raman spektroskopiyası (termiki emal olunmuş nümunə). Elektrolit (M): 1 Na₂MoO₄·2H₂O + 0.1 Na₂SO₃. Termiki emal – 623 K.

Elektrokimyəvi üsulla MoS₂ nazik təbəqələrinin alınması rentgen-faza analizinin köməyi ilə də təsdiq edilmişdir (şəkil 17). Şəkildə stexiometrik tərkibə uyğun 3 rentgenoqram görünür. Baxmayaraq ki, alınmış nümunələr eyni optimal şəraitdə çökdürülmüşdür, onların arqon mühitində müxtəlif temperaturlarda aparılmış termiki emal prosesindən

asılı olaraq, 623 K temperaturda MoS_2 , 653 K temperaturda Mo_3S_4 və 923 K temperaturda NiMoO_4 kimyəvi birləşmələri alınmışdır. Birgə çökmə prosesi zamanı alınan nümunələr amorf halda olduğundan onları kristallik quruluşa çevirmək üçün termiki emal prosesindən istifadə edilmişdir.

MoS_2 üçün I tərtib kombinasiyon səpələnmənin 4 aktiv rejimi mövcuddur: 32 sm^{-1} (E_{2g}^2), 286 sm^{-1} (E_{1g}), 383 sm^{-1} (E_{2g}^1) və 408 sm^{-1} (A_{1g}). E_{2g}^2 modu qonşu laylara nisbətən S – Mo – S qatının titrəyişi nəticəsində baş verir. E_{1g} modu daha sıx qatın titrəyişinə aiddir. E_{2g}^1 müstəvi modu bir Mo atomuna nəzərən iki S atomunun əks istiqamətli titrəyişi nəticəsində baş verir. A_{1g} modu isə müstəvidən kənar yalnız S atomlarının əks istiqamətli titrəyişi ilə bağlıdır.

Şəkil 18-də Mo-S nümunələri üçün çəkilmiş Raman spektroskopiyasının nəticələrindən aydın olur ki, molibden disulfid üçün Raman şüalanmasının aktiv yerdəyişməsi $350\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ intervalında nəzərə çarpır. Yəni yuxarıda qeyd edilən aktiv pikləri burada görmək mümkündür. Bu zaman səthdə 350 cm^{-1} və 380 cm^{-1} yerləşmiş piklər eyni istiqamətdə titrəyişə malik kükürd atomlarına, 420 cm^{-1} yerləşmiş pik isə molibden atomuna uyğun gəlir.

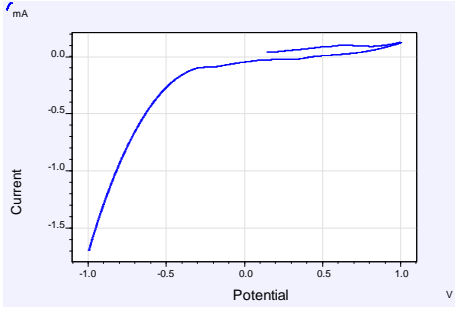
Bu tədqiqatlarla yanaşı, Mo-S sisteminin elektrokimyəvi yolla alınması prosesinin riyazi modelləşdirilməsi aparılmış və **proses** üçün reqressiya tənliyi çıxarılmışdır [14]:

$$\hat{y} = 40,45 + 18,425x_1 + 2,175x_2 + 17,7x_3 - 0,05x_1x_2 + 3,625x_1x_3 + 5,975x_2x_3 + 2,9x_1x_2x_3 \quad (14)$$

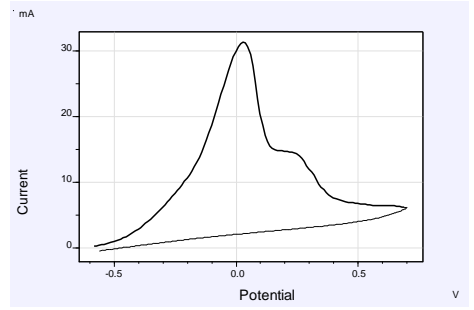
Alınmış reqressiya tənliyi (14) komponentlərin verilmiş qatılığında və cərəyan sıxlığında sintez edilmiş Mo-S ərintisində molibdenin miqdarını hesablamağa imkan verir, ərintinin tərkibi ilə elektrolizin parametrləri və elektrolitin tərkibi arasında asılılığı müəyyən edir.

Elektrokimyəvi üsulla çökdürülmüş yarımkeçirici xassəli MoS_2 nazik təbəqələrinin fotoelektrokimyəvi xassələri işıqlandırılmanın təsiri ilə və qaranlıqda aparılmışdır.

İTO elektrodu üzərində alınmış MoS_2 nazik təbəqələrinin işıqda və qaranlıqda çəkilmiş polyarizasiya əyriləri şəkil 19 və 20-də verilmişdir. Təcrübələr 0.5 M Na_2SO_4 məhlulunda qaranlıqda 1.0- (-1.0)V potensial intervalında, işıqda -0.6- (0.7V) intervalında aparılmışdır.

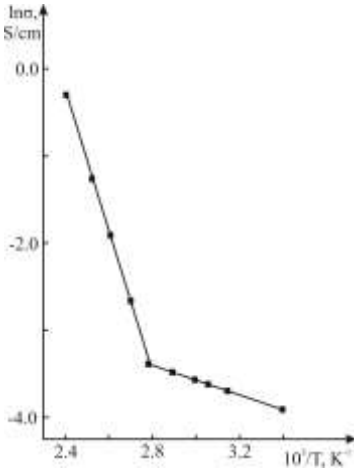


Şəkil 19. İTO elektrodda MoS₂ nümunəsinin qaranlıqda polarizasiya əyrisi. Elektrolitin temperaturu T=296K, E_v=0.02 Vs⁻¹



Şəkil 20. İTO elektrodda MoS₂ nümunəsinin işıqda polarizasiya əyrisi. Elektrolitin temperaturu T=296K, E_v=0.02 Vs⁻¹

Şəkil 19 və 20-nin müqayisəsindən görünür ki, işığın təsiri ilə çəkilən polarizasiya əyrisində MoS₂ təbəqəsi fotoelektrokimyəvi xassə nümayiş etdirir. Anod polarizasiya əyrisində -0.5 – (0.5)V potensial intervalında bu aydın şəkildə əks olunmuşdur. Ən yüksək nəticə isə 0.0V potensialda nəzərə çarpır. Cərəyanın anod istiqamətində artımı isə yarımkeçiricinin *n*-tip olduğunu göstərir.



Şəkil 21. MoS₂ yarımkeçirici nazik təbəqələrinin xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı.

MoS₂ təbəqələri üçün onların müqavimətlərini ölçməklə, xüsusi elektrik keçiriciliyinin tapılan natural loqarifmik qiyməti ilə müqaviməti ölçülən temperaturlarda lnσ - 1/T asılılığı qurulmuşdur.

Şəkil 21-dən görüldüyü kimi, asılılıq əyrisində iki düz xətt müşahidə olunur. Burada 415-359 K temperatur intervalına uyğun gələn düz xətt MoS₂ - in məxsusi keçiriciliyinə, 359-300 K temperatur intervalına uyğun gələn isə aşqar keçiriciliyinə aid edilir. Yəni temperatur azaldıqca MoS₂ nazik təbəqələrinin məxsusi keçiriciliyi aşqar keçiriciliklə əvəz olunur. Düz xətlərin qiymətləri göstərir ki, məxsusi keçiriciliyə nisbətən qarışıq keçiricilik oblastı daha azdır. Bu da çökdürülmüş MoS₂ yarımkeçirici təbəqələrinin az miqdar aşqarlı olmasından xəbər verir.

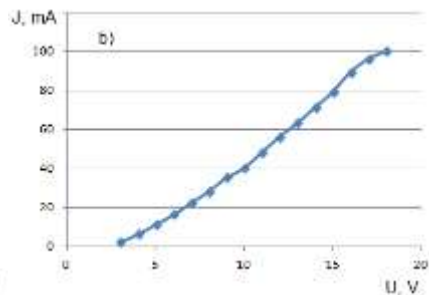
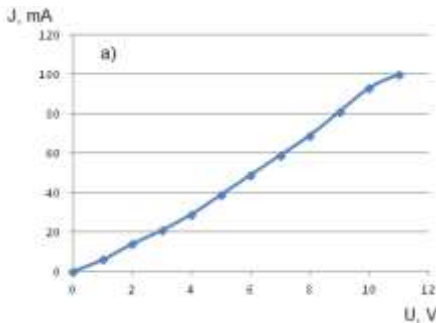
Şəkil 21-dəki düz xətlərin hər biri üçün ayrılıqda $\text{tg}\alpha$ -nı tapmaqla elektrokimyəvi üsulla çökdürülmüş MoS₂ yarımkeçirici təbəqələri üçün digər yarımkeçirici sabitləri hesablamaq mümkündür. Qadağan olunmuş zolağın eni məxsusi keçiricilik halında $E_g = 1.41$ eV, qarışıq keçiricilik halında isə $E_g = 0.19$ eV, temperatúra həssaslıq əmsalı $B = 16376$ K və 300 və 415K-də müqavimətin temperatur əmsalı $\alpha^{300} = 0.182$ K⁻¹, $\alpha^{415} = 0.095$ K⁻¹ təşkil edir.

Tərəfimizdən elektrokimyəvi üsulla çökdürülən MoS₂ yarımkeçirici birləşməsi üçün hesablanan bütün sabitlər cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3

Elektrokimyəvi yolla sulu elektrolitdən çökdürülən MoS₂ nazik təbəqələrinin yarımkeçirici sabitləri.

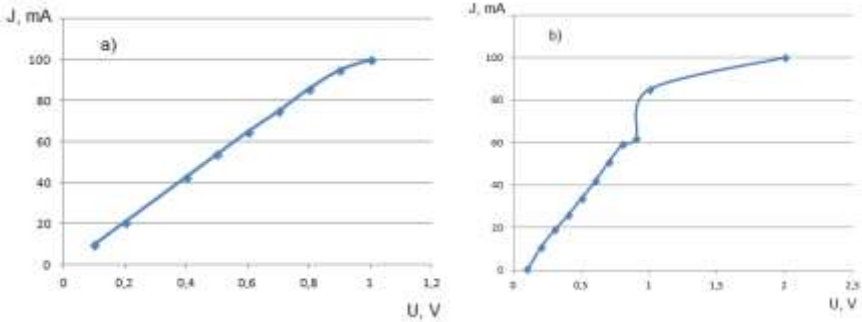
Birləşmə	ΔE_m eV	ΔE_q eV	B, K	α^{300} K ⁻¹	α^{415} K ⁻¹
MoS ₂	1,41	0,19	16376	1.82×10^{-1}	9.5×10^{-2}



Şəkil 22. Həb şəklində MoS₂ nümunəsi üçün Volt-Amper xarakteristikasının tədqiqi. a) Termiki emal olunan nümunə; b) termiki emal olunmayan nümunə

Tədqiqatın davamı olaraq termozond üsulu ilə MoS_2 yarımkeçirici nazik təbəqələrinin “n” - tip keçiriciliyə malik olduğu bu usulla da təsdiqlənmişdir.

MoS_2 nazik təbəqələrinin Volt-ampere xarakteristikası da tədqiq edilmişdir. Analitik olaraq, bu təsir cərəyan ilə gərginlik arasında qrafik asılılıq şəklində verilir. Bu qrafikdən istifadə etməklə, yarımkeçiricilərin elektrik xassələrini incələmək mümkündür.



Şəkil 23. Nazik təbəqə şəklində MoS_2 nümunəsi üçün Volt-ampere xarakteristikasının tədqiqi. a) Termiki emal olunan nümunə; b) termiki emal olunmayan nümunə

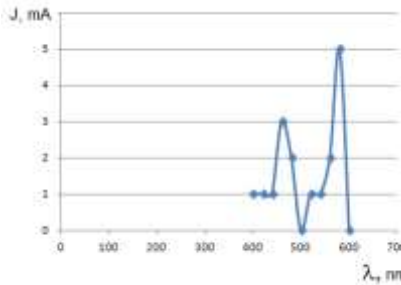
Şəkil 22 və 23-dən görüldüyü kimi, MoS_2 nümunəsi üçün Volt-Ampere xarakteristikasının tədqiqi həm həb, həm də nazik təbəqə şəklində ölçülmüşdür. Həb şəklində olan nümunənin qrafik təsvirindən görünür ki, cərəyanın qiyməti sıfırdan başlayaraq elektrik potensialına mütənasib artır. Bu onu göstərir ki, bu MoS_2 nümunəsində Fermi səviyyəsi mərkəzdə yerləşir və elektronlarla dəşiklərin qatılığı arasında fərq kiçikdir. Məhz bu səbəbdən qrafikdə kəskin dəyişiklik nəzərə çarpmır (şəkil 22. a və b).

Nazik təbəqə şəklində olan MoS_2 nümunəsinin Volt-Ampere xarakteristikasının qrafik təsvirində (şəkil 23. a) görünür ki, əvvəlcə xarakteristika massiv yarımkeçiricilərdən fərqli olaraq kəskin qalxır və bir müddət doyma baş verir. Bu hissədə elektronlarla dəşiklərin qatılığı bərabərləşir. Elektrik sahəsinin müəyyən bir qiymətində təqribən 0.8-1.0 V intervalında yenidən cərəyanın qiymətində artma müşahidə edilir. Elektrik potensialı artdıqca kristalın daxilindən onun səthinə doğru yönələn yükdaşıyıcıların axını artır və səthə çatdıqdan sonra dayanır. Nazik təbəqə hava qatı ilə təmasda olduğundan burada rekombinasiyanın

sürəti, generasiyanın sürətini üstələyir, ona görə də sonsuz düz xətt müşahidə olunur. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, Volt-Amper xarakteristikasında bu düz xəttin olması cihazlar hazırlanmasında əsas rol oynayır və “işlək zona” adlanır. Xarakteristikanın bu cür sabit olması xüsusilə cihazqayırmada çox əhəmiyyətlidir. Şəkil 23. b)-də isə görüldüyü kimi, kəskin dəyişmə müşahidə olunur. Bu dəyişmə çox güman ki, səthdə texnoloji proses zamanı əmələ gələn nanoquruluşların hesabına baş verir. Məlum olduğu kimi, tunel keçidi yarımkeçiricilərdə kvant fizikası qanunları vasitəsilə izah olunan bir hadisədir. Ona görə də şəkil 23. b)-də müşahidə olunan anomal hal Fermi səviyyəsindəki yerdəyişmə ilə deyil, nanoquruluşların xassələrinin xarici təsir hesabına kəskin dəyişməsilə izah olunur. Bu hal həmçinin həmin təbəqənin fotokeçiriciliyinin ölçülməsi zamanı da nəzərə çarpır (şəkil 24).

Cərəyanın $\lambda=500-580$ nm dalğa uzunluğunun ətrafında baş verən intensiv dəyişməsi enerjisi böyük olan qırmızı dalğa hesabına nanoquruluşların fiziki xassələrini kəskin dəyişdirir. Bu həmçinin aşqarların qatılığının artması hesabına da baş verə bilər.

Aparılan elektrokimyəvi çökmə nəticəsində alınan nazik təbəqələrin qalınlığı 4-6 μk təşkil edir. Bu da onların Günəş elementlərində fotoelektrod materiallarına qoyulan tələbatı ödəyir [16].



Şəkil 24. MoS₂ nazik təbəqəsinin fotokeçiriciliyinin ölçülməsi.

Yarımkeçirici xassəli MoS₂ nazik təbəqələri üçün hesablanmış bütün bu sabitlər onların gələcək tətbiqində mühüm rol oynayan əsas amillərdən hesab edilir. Çünki sintez edilmiş yarımkeçirici təbəqələrin malik olduğu xassələri bilmədən onların tətbiq sahələrinin müəyyən edilməsi bu sahədə çalışan əməkdaşlar üçün müəyyən çətinliklər törədə bilər. Sintez etdiyimiz MoS₂ birləşməsi üçün təcrübələrdən alınmış

nəticələr əsasında hesabladığımız bütün sabitlər bu birləşmənin elektron texnikasında tətbiqi oluna bilməsinə geniş imkanlar açır.

NƏTİCƏLƏR

1. Sulu elektrolitdən molibdenlə kükürdün birgə elektrokimyəvi çökmə prosesi həyata keçirilmişdir. Tədqiqat işində molibdat və tərkibində kükürd saxlayan anionların ayrı - ayrılıqda elektroreduksiyası prosesi zamanı polyarizasiyanın təbiəti tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, sulu elektrolitdən, platin elektrodda, $0.47 - (-0.8)$ V potensial intervalında baş verən molibdenin çökdürülməsi prosesi mərhələli şəkildə baş verir, polyarizasiyanın təbiəti əvvəlcə elektrokimyəvi, sonra isə qatılıq polyarizasiyası ilə müşayət olunur. Sulfid və tiosulfat ionlarının sulu elektrolitdən elektroreduksiya prosesləri müvafiq olaraq platin və molibden elektrodları üzərində tədqiq edilmişdir. Pt elektrodu üzərində bu proses $0.4 - (-0.7)$ V, Mo elektrodu üzərində isə $0.1 - (-1.0)$ V potensial intervalında baş verir. Reduksiya prosesinin kinetikasi elektrokimyəvi polyarizasiyası ilə müşayət olunur.
2. Müxtəlif elektrodlarda (Pt və Ni) molibden və kükürdün sulu məhlulundan birgə elektrolitik çökmə prosesi tsiklik və katod polyarizasiya əyrilərinin çəkilməsi ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, elektrodun materialından asılı olaraq, elektrokimyəvi reaksiyanın sürətinin dəyişməsilə yanaşı, birgə çökmə potensial sahəsi də əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. Belə ki, platin elektrodlarda molibdenlə kükürdün birgə çökmə prosesi $-0.5 - (-0.65)$ V potensialda getdiyi halda, Ni elektrodunda bu proses $-0.55 - (-1.0)$ V potensialda baş verir.
3. Elektrokimyəvi yolla sulu məhluldan çökdürülmüş Mo - S nazik təbəqələrinin tərkibinə müxtəlif amillərin (cərəyan sıxlığının, temperaturun, komponentlərin qatılığının və s.) təsiri öyrənilmişdir. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində sulu məhluldan stexiometrik tərkibə (MoS_2) uyğun yarımkeçirici nazik təbəqələrin elektrokimyəvi yolla alınması üçün elektrolitin tərkibi müəyyən edilmiş, elektroliz şəraiti seçilmişdir. Aşağıdakı tərkibdə elektrolit və elektroliz şəraiti təklif olunmuşdur (mol/l): $1.0 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4 + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$, cərəyan sıxlığı $i_k = 7 \text{ mA/dm}^2$, $T = 333\text{K}$. Anod - platin, katod - platin, nikel.
4. Molibden-kükürd nazik təbəqələrinin molibdat və sulfid elektrolitlərindən elektrokimyəvi yolla alınması prosesi üçün

təcrübələrin statistik planlaşdırılması üsulu ilə regressiya tənliyi qurulmuşdur. Bu tənlik nazik təbəqələrin tərkibindəki komponentlərin miqdarı ilə elektrolitin tərkibini və elektroliz şəraitini əlaqələndirir.

5. Elektrokimyəvi üsulla alınmış molibden - kükürd nazik təbəqələrinin morfolgiyası, element kimyəvi tərkibi, quruluşları skanedici elektron mikroskopik, rentgen-faza və Raman spektroskopiyaya üsulları ilə tədqiq edilmişdir. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, sulu məhluldan elektrolitik çökdürülmə nəticəsində katod səthində çökən nazik təbəqələrin termiki emal temperaturundan asılı olaraq, MoS_2 və Mo_3S_4 kimyəvi birləşmələri əmələ gəlir.
6. Elektrokimyəvi yolla alınmış Mo - S nazik təbəqələrinin yarımqeçirici xassələri tədqiq edilmiş və onların "n" tip keçiriciliyə malik olması müəyyən edilmişdir. Alınmış təbəqələrin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı və bir sıra yarımqeçirici sabitləri təyin edilmişdir (temperatura həssaslıq əmsalı - B, elektrik keçiriciliyin aktivləşmə enerjisi - ΔE , qadağan olunmuş zolağın enerjisi və s.). Alınan qiymətlər onu göstərir ki, elektroliz üsulu ilə alınmış MoS_2 kimyəvi birləşməsinin nazik təbəqələrinin elektrik müqavimətinin və temperatur əmsalının qiymətinin az olması bu birləşmələrin elektron texnikasında istifadə edilə bilməsinə imkan yaradır.
7. Elektrokimyəvi yolla sintez edilən Mo - S nazik təbəqələrinin fotoelektrokimyəvi xassələri tədqiq edilmişdir. Çəkilən xronoamperometrik və xronopotensiometrik əyriyə əsasən MoS_2 yarımqeçirici birləşməsinin n-tip olmaqla yanaşı, ftohəssaslıq xassəsi də müşahidə olunmuşdur. Bu baxımdan, elektrokimyəvi yolla çökdürülən MoS_2 tərkibli nazik təbəqələr fotoelektronikada və yeni nəsil Günəş elementlərində komponentlərdən biri kimi istifadə oluna bilər.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi əsərlərdə çap olunmuşdur:

1. Алиев А.Ш., Джафарова С.Ф., Солтанова Н.Ш. Исмаилов Д.Г. Электрохимическое получение тонких полупроводниковых пленок MoS_2 для преобразования солнечной энергии / Альтернативные источники сырья и топлива, тезисы докладов V международной научно-технической конференции г. Минск, Беларусь, 2015, 26-28 мая, с. 71.

2. Cəfərova S.F., Qəribov R.Q., Soltanova N.Ş., Həsənli Z.H., Əliyev A.Ş. Molibdat ionlarının sulu məhlullardan elektoreduksiyası / Akad. T.N. Şahtaxtin skinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı, Məruzələrin tezisləri, Bakı, Azərbaycan, 2015, oktyabr, s. 129.
3. Aliyev A.Sh., Elrouby M., Cafarova S.F. Electrochemical synthesis of molybdenum sulfide semiconductor // Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 32, p. 31-39.
4. Cafarova S.F., Aliyev A.Sh., Elrouby M., Soltanova N.Sh., Tagiyev D.B. Studying the electro chemical deposition process of molybdenum from aqueous solution of molybdate ions // Journal Electrochemical Science and Engineering, 2015, 5 (4), p. 231-235.
5. Cafarova S.F., Aliyev A.Sh., Elrouby M. The potentiostatic deposition of metallic molybdenum from aqueous electrolytes containing molybdate ions in presence of acetic acid / International Conference on Chemical Sciences & Applications, Alex, Egypt, 2016, 6-9 August, P-163, p. 197.
6. Cəfərova S.F., Məcidzadə V.A., Əliyev A.Ş. Tiosulfat ionlarının molibden elektrodada elektoreduksiya prosesinin tədqiqi // Chemical Problems, 2017, 15(1), s. 72-76
7. Majidzade V.A., Cafarova S.F., Aliyev A.Sh. The influence of the concentration of molibdate ions during their electroreduction from the tartaric acid electrolytes / 5th International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials, Georgia, Tbilisi, 2017, 2-5 July, p. 95.
8. Джафарова С.Ф. Электрохимическое осаждение тонких полупроводниковых пленок Mo-S // АМЕА Гəncə Bۆlməsi “Xəbərler məcmuəsi”, 2018, 1(71), с. 46-49.
9. Majidzade V.A., Cafarova S.F., Aliyev A.Sh., Tagiyev D.B. Influence of various factors on the composition of electrodeposited thin films Mo-S // Azərb. Kimya Jurnalı, 2018, № 3, p. 6-10.
10. Majidzade V.A., Cafarova S.F., Aliyev A.Sh. The effect of concentration of components on electrodeposition of thin semiconductive Mo-S / Международная научно-практическая конференция и школа молодых ученых «Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование», Махачкала, Дагестань, 2018, 18-19 октябр, p. 8-9.

11. Cəfərova S.F., Məcidzadə V.A., Əliyev A.Ş. Mo - S nazik təbəqələrinin çökmə prosesinə temperaturun təsiri / Akademik M. Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş “Nağıyev qıraətləri” elmi konfransının materialları, 2018, 30-31 oktyabr, s. 268.
12. Majidzade V.A., Cafarova S.F., Aliyev A.Sh., Nuriyev Y.A., Farhatova N.B., Tagiyev D.B. Electrochemical deposition of thin semiconductive Mo-S films // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2018, № 1, p. 6-13.
13. Jafarova S.F. Mathematical modeling for the electrochemical deposition process of molybdenum-sulfur system // Processes of Petrochemistry and oil refining, 2018, V.20, № 2, p. 138-144.
14. Меджидзаде В.А., Джафарова С.Ф., Мамедова С.П., Дадашова С.Д., Алиев А.Ш. Электрохимическое получение полупроводниковых тонких пленок халькогенидов металлов / International scientific and technical conference “Modern Electrochemical Technologies and Equipment”, Minsk, Belarus, 2019, 13 – 17 may, с. 200-202
15. Cafarova S.F. Co-electrodeposition of thin Mo-S films // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2020, № 1, p. 16-19.
16. Majidzade V.A., Jafarova S.F., Kasimoglu I., Eminov Sh.O., Aliyev A.Sh., Azizova A.N., Tagiyev D.B. Electrical and Photoelectrochemical Properties of Thin MoS₂ Films Produced by Electrodeposition // Inorganic Materials, 2021, V. 57 (4), p. 331-336.

Dissertasiyanın müdafiəsi 29 iyun 2021 il tarixində saat 10⁰⁰-da AMEA-nın M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya şurasının bazasında 2308.01- “Elektrokimya” və 2303.01- “Qeyri-üzvi kimya” ixtisasları üzrə yaradılan BED 1.15 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Bakı şəhəri, H. Cavid prospekti, 113

Dissertasiya ilə AMEA-nın M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AMEA-nın M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 26 may 2021 il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 08.05.2021

Kağızın formatı: A5

Həcm: 39404

Tiraj: 100