

## FİZİKA

MƏMMƏD HÜSEYNƏLİYEV,  
SARA YASİNOVA,  
LEYLA İBRAHİMOVA  
AMEA Naxçıvan Bölməsi  
E-mail: mamedhuss@mail.ru

### KİMYƏVİ ÇÖKDÜRMƏ YOLU İLƏ ALINMIŞ PbS NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN OPTİK XASSƏLƏRİNƏ TRIETANOLAMİN KOMPONENTİNİN TƏSİRİ

*Kimyəvi çökdürmə prosesində məhlulda trietanolaminin miqdarını dəyişdikdə alınmış PbS nazik təbəqələrinin optik xassələri müqayisəli təhlil olunmuşdur. Optik udma spektrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, qarışıq məhlulda trietanolaminin miqdarı artdıqca alınan PbS nazik təbəqəsinin qadağan olunmuş zonası kiçik enerjilər tərəfə sürüşür və məhlulda trietanolaminin iştirak etmədiyi halda bu kəmiyyət maksimum  $E(T_0) = 0,392$  eV qiymətini alır.*

**Açar sözlər:** kimyəvi çökdürmə, nazik təbəqə, PbS, trietanolamin, müqayisəli təhlil, Tauç düsturu, funksional qrup, optik udma spektri, qadağan olunmuş zona.

Qurğuşun sulfid (PbS) birləşməsi və nazik təbəqəsi infraqırmızı detektor materialı kimi [1, 2], nanotexnologiyada tətbiq imkanlarına görə [3], fototermik çeviricilərdə selektiv örtük materialı kimi [4] və günəş elementlərində [5] istifadəsinə görə son vaxtlar intensiv şəkildə öyrənilməyə başlanmışdır. Bundan başqa PbS-in nazik təbəqəsi alınarkən onun CdS-lə birlikdə çökdürülməsi şəraitində tərkibdə PbS-in faizindən asılı olaraq tamamilə yeni xassələrə malik yarımkeçirici materiallar almaq mümkündür [6, 7].

Ümumiyyətlə PbX (X = S, Se, Te) xalkogenidlərinin xassələri bütün digər yarımkeçiricilər kimi kristallik haldan nanostruktur halına keçərkən xeyli dəyişir və nazik təbəqələr şəkildə onlar infraqırmızı fotoqəbulədicilərin və detektorların spektral diapazonlarının genişləndirilməsində, gecə görmə cihazlarında, günəş batareyalarında və optik çeviricilərdə istifadə oluna bilərlər. Bu xalkogenidlərin qadağan olunmuş zonaları yüksək dərəcədə kristallit ölçülərdən asılı olduqlarından günəş elementlərində uducu kimi istifadə üçün çox əlverişli material hesab olunurlar. Aktiv təbəqə olaraq PbS [8, 9], PbSe [10], Pb<sub>2</sub>Se<sub>1-x</sub> [11] nanokristallarından ibarət olan əlverişli günəş elementlərinin hazırlanması haqqında məlumat vardır. Hətta PbX nanostrukturlarının öz aralarında keçidə əsaslanan günəş elementləri hazırlanmışdır [12, 13]. PbX birləşmələrinin belə geniş tədqiq olunmalarının bir səbəbi də budur ki, bütün digər yarımkeçirici birləşmələrdən fərqli olaraq onların qadağan olunmuş zonalarının temperatur əmsalları müsbətdir (məsələn PbS üçün  $\beta = 4 \cdot 10^{-4}$  eV/K) [14].

PbS nazik təbəqəsinin kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınması üçün istifadə olunan məhlul aşağıdakı qaydada hazırlanmış məhlulların hər birindən eyni qədər (həcm ölçüsü ilə) götürülməklə hazırlanır: qurğuşun asetat Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – 0,07 M; natrium hidrok-

sid (NaOH) – 0,3 M; trietanolamin N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> – 0,06 M; tiomoqevina (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS – 0,17 M. Kimyəvi çökdürmə prosesi 60 ml-lik laboratoriya stəkanının içərisində 40°C-də aparılmışdır. Məhlulun içərisinə əvvəlcədən şaquli vəziyyətdə şüşə altlıq yerləşdirilir və bütün proses müddətində məhlul maqnit qarışdırıcı ilə daima qarışdırılır. 20 dəqiqədən sonra şüşə altlıq məhluldan çıxarılır və distilla suyunda yuyularaq qurudulur.

Trietanolaminin məhluldakı miqdarının alınan PbS nazik təbəqəsinin xassələrinə nə kimi təsir göstərməsinə aydınlıq gətirmək üçün üç müxtəlif nümunə hazırlanmışdır:

N – trietanolamin məhlulunun 0,06 M olaraq hazırlanmasından alınan nazik təbəqə;

T4 – trietanolamin məhlulunun 0,24 M, yəni dörd dəfə qatı hazırlanmasından alınan nazik təbəqə;

T0 – qarışıq məhlulda trietanolaminin iştirak etmədiyi halda alınan nazik təbəqə.

Hər üç halda şüşə üzərində biricins və yaxşı adhezivaya malik, qəhvəyi rəngli PbS nazik təbəqələri alınmışdır.

Nazik təbəqələrin alınması prosesində əsas kütlə olaraq məhluldan çöküntü şəklində ayrılan PbS narin tozunun çəkisi təyin edilərək hər üç hal üçün məhluldakı qurğuşun asetat komponentinə əsasən alınan PbS birləşməsinin çıxımı müəyyən edilmişdir. Həmin nəticələr aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir.

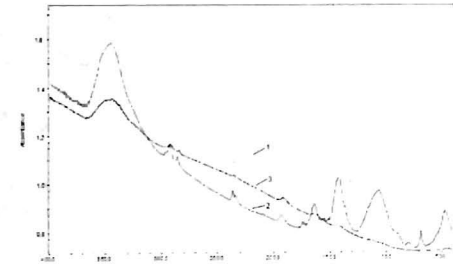
Cədvəl

Məhluldakı qurğuşun asetat komponentinə əsasən PbS birləşməsinin çıxımı

S. №	Nümunə	PbS birləşməsinin çıxımı, %
1.	T0	98,6
2.	N	90,9
3.	T4	47,4

Şüşə altlıq üzərində alınmış PbS nazik təbəqələrinin optik xassələrini öyrənmək üçün "Nikolet IS-10" infraqırmızı spektrofotometrindən istifadə edilmişdir. Lakin infraqırmızı oblastda şüşə altlığın fonundan PbS nazik təbəqəsinin spektrini ayırmaq mümkün olmadığından kimyəvi çökdürmə üsulu ilə əldə etdiyimiz PbS nazik təbəqələrini şüşə üzərində mexaniki yolla ayırmaqla alınmış PbS narin tozunun (dolayısı ilə PbS nazik təbəqəsinin) optik xassələri öyrənilmişdir.

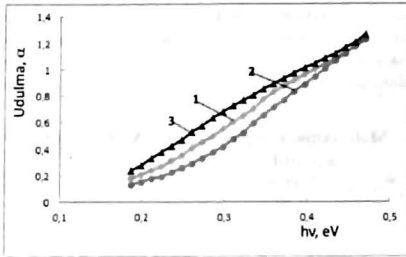
Şəkil 1-də kimyəvi çökdürmə üsulu ilə əldə etdiyimiz T4, N və T0 (şəkildə uyğun olaraq 1, 2 və 3 ilə işarələnmişdir) PbS nazik təbəqələrinin infraqırmızı spektr oblastında mövcud olan funksional qrupların piklərinin fonunda optik udma spektrləri göstərilmişdir.



Şəkil 1. Kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış T4 (1), N (2), T0 (3) nazik təbəqələrinin optik udma spektrləri.

Məlum olduğu kimi, infraqırmızı spektr oblastında bir sıra funksional qruplar udma spektrində müəyyən piklərin ortaya çıxmasına səbəb olur. Şəkilləndən göründüyü kimi hər iki asılılıqda demək olar ki, eyni funksional qruplar müşahidə olunur. Böyük enerjilər oblastında aşkar şəkildə müşahidə olunan  $3439 \text{ sm}^{-1}$ -ə uyğun pik PbS nazik təbəqəsi tərəfindən udulan suyun O-H qrupuna uyğundur və suyun səth tərəfindən udulması faktı həm də bu qrupun  $1629 \text{ sm}^{-1}$ -ə uyğun pikin olması ilə təsdiq olunmuşdur.  $1400 \text{ sm}^{-1}$  ətrafında müşahidə edilən zəif pik prosedə istifadə edilən metanolun  $\text{CH}_3$  rəqsləri hesabına ortaya çıxır. Bu fikir həm də  $2922 \text{ sm}^{-1}$  və  $2852 \text{ sm}^{-1}$  qiymətlərdə metanolun  $\text{CH}_3$  rəqslərinə aid piklərin olması ilə təsdiq olunmuşdur. Metanol qrupunun C-O rəqsləri intensiv  $1050 \text{ sm}^{-1}$  pikini verir.

Bu piklərin fonundan yalnız PbS birləşmələrinə aid olan udulma ayırd edildikdən sonra PbS nazik təbəqələri üçün  $\alpha(h\nu)$  asılılıqları qurulmuşdur (şəkil 2).



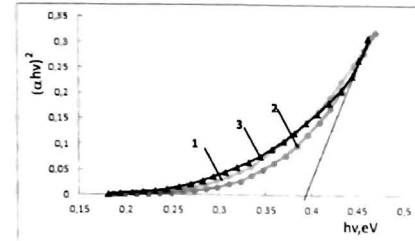
Şəkil 2. T4 (1), N (2), T0 (3) nazik təbəqələrinin infraqırmızı spektr oblastında mövcud olan funksional qrupların piklərinin fonundan ayırd edilmiş optik udma spektrləri.

Bildiyimiz kimi, yarımkəçiricinin qadağan olunmuş zonasının enini hesablamaq üçün Tauç düsturundan istifadə edilir [15]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g)$$

Burada  $A$  – sabit ədəddir,  $E_g$  – yarımkəçiricinin qadağan olunmuş zonasının eni.  $h\nu$  – fotonun enerjisidir.  $n$  isə keçidin tipindən asılı olaraq dörd müxtəlif qiymət ala bilər. Belə ki, icazə verilmiş düz keçid üçün  $n = \frac{1}{2}$ , icazə verilmiş çəp keçid üçün  $n = 2$ , qadağan olunmuş düz keçid üçün  $n = \frac{3}{2}$ , qadağan olunmuş çəp keçid üçün  $n = 3$  qiymətləri alır [16].

PbS düz zonalı yarımkəçirici olduğundan [17] bu birləşmə üçün  $n = \frac{1}{2}$  münasibəti doğrudur. Bu birləşmənin qadağan olunmuş zonasının enini tapmaq üçün  $(\alpha h\nu)^2$ -nin  $h\nu$ -dən asılılıq ayrılır qurulmuşdur (şəkil 3). Bu ayrılardan düz xətt oblastının absis ( $h\nu$ ) oxu ilə kəsişməsinə əsasən T4 (1), N (2), T0 (3) nazik təbəqələrinin qadağan olunmuş zonalarının enləri müəyyən edilmişdir.



Şəkil 3. T4 (1), N (2), T0 (3) nazik təbəqələrinin hesablanmış  $(\alpha h\nu)^2 \sim f(h\nu)$  asılılıqları.

Bu qiymətlər uyğun olaraq  $E(T4) = 0,347 \text{ eV}$ ,  $E(N) = 0,366 \text{ eV}$  və  $E(T0) = 0,392 \text{ eV}$  olmuşdur, başqa sözlə qarışıq məhlulda trietanolaminin miqdarı artdıqca alınan PbS nazik təbəqəsinin qadağan olunmuş zonası kiçik enerjilər tərəfə sürüşür və trietanolaminin iştirak etmədiyi halda bu kəmiyyət özünün maksimum qiymətini alır.

## ƏDƏBİYYAT

- Ghamsari M.S., Araghi M.K., Farahani S.J. The influence of hydrazine hydrate on the photoconductivity of PbS thin film // Mater. Sci. Eng., B., 2006, v. 133, pp. 113-116.
- Szendrei K., Cordella F., Kovalenko M.V. et al. Solution-Processable Near-IR Photodetectors Based on Electron Transfer from PbS Nanocrystals to Fullerene Derivatives // Adv. Mater., Weinheim, Ger., 2009, v. 21, pp. 683-687.
- Szendrei K., Gomulya W., Yarema M. et al. PbS nanocrystal solar cells with high efficiency and fill factor // Appl. Phys. Lett., 2010, v. 97, p. 203501.
- Chaudhuri T.K. A solar thermophotovoltaic converter using PbS photovoltaic cell // Int. J. Energy, 1992, res. 16 (6), pp. 481-487.
- Gunes S. et al. Hybrid solar cells using PbS nanoparticle // Solar Energy Mater. Solar Cells, 2007, v. 91, pp. 420-423.
- Guglielmi M., Martucci A., Fick J., Vitran G. Preparation and Characterization of  $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  and  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  Quantum Dots and Doped Thin Films // J. Sol-Gel Sci. Technol., 1997, v. 11, pp. 229-240.
- Li H., Liu B., Kam C. et al. Optical nonlinearity of surface-modified PbS and  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  nanoparticles in the femtosecond regime // Proc. SPIE, 1999, v. 3899, pp. 376-383.
- Tang J., Wang X., Brzozowski L., Barkhouse D.A.R. et al. Schottky Quantum Dot Solar Cells Stable in Air under Solar Illumination // Adv. Mater., 2010, Weinheim, Ger., v. 22, pp. 1398-1402.
- Tang J., Brzozowski L., Barkhouse D. A. R. et al. Quantum Dot Photovoltaics in the Extreme Quantum Confinement Regime: The Surface-Chemical Origins of Exceptional Air- and Light-Stability // ACS Nano, 2010, v. 4, pp. 869-878.
- Luther J.M., Law M., Beard M.C., et al. Schottky Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystal Films // Nano Lett., 2008, v. 8 (10), pp. 3488-3492.
- Ma W., Luther J.M., Zheng H., Wu Y., Alivisatos A.P. Photovoltaic Devices Employing Ternary  $\text{Pb}_x\text{Se}_{1-x}$  Nanocrystals // Nano Lett., 2009, v. 9, pp. 1699-1703.

12. Tsang S.W., Fu H., Wang R., Lu J., Yu K., Tao Y. Highly efficient cross-linked PbS nanocrystal /  $C_{60}$  hybrid heterojunction photovoltaic cells // Appl. Phys. Lett., 2009, v. 95, p. 183505.
13. Tsang S., Fu H., Ouyang J., Zhang Y. et al. Self-organized phase segregation between inorganic nanocrystals and PC<sub>61</sub>BM for hybrid high-efficiency bulk heterojunction photovoltaic cells // Appl. Phys. Lett., 2010, v. 96, p. 243104.
14. Das R.K., Sahoo S., Tripathi G.S. Electronic structure of high density carrier states in PbS, PbSe and PbTe // Semicond. Sci. Technol., 2004, v. 19, № 3, pp. 433-441.
15. Tauc J. (Ed.). Amorphous and Liquid Semiconductors. New York: Plenum Press, 1974, 441 p.
16. Pankove J.I. Optical Process in Semiconductors. USA, New Jersey, 1971, 448 p.
17. Valenzuela-Jauregui J.J., Ramirez-Bon R., Mendoza-Galvan A., Sotelo-Lerma M. Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures // Thin Solid Films, 2003, v. 441, pp.104-110.

**Мамед Гусейналиев, Сара Ясинова, Лейла Ибрагимова**

### **ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТА ТРИЭТАНОЛАМИНА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК PbS, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ**

Проводится сравнительный анализ оптических свойств тонких пленок PbS при изменении концентрации триэтанолamina в растворе в процессе химического осаждения. Из спектра оптического поглощения определено, что при увеличении дозы триэтанолamina в рабочем растворе, ширина запрещенной зоны тонких пленок PbS сдвигается в сторону малых энергий, и в случае отсутствия триэтанолamina в растворе она получает свое максимальное значение  $E(T0) = 0,392$  эВ.

*Ключевые слова: химическое осаждение, тонкая пленка, PbS, триэтаноламин, сравнительный анализ, формула Тауца, функциональная группа, спектр оптического поглощения, запрещенная зона.*

**Mammad Huseynaliyev, Sara Yasinova, Leyla Ibrahimova**

### **THE INFLUENCE OF TRIETHANOLAMINE COMPONENT ON THE OPTICAL PROPERTIES OF THIN PbS FILMS OBTAINED BY CHEMICAL BATH DEPOSITION**

The optical properties of PbS thin films obtained at the result of changing the dose of triethanolamine in the solution in the chemical deposition process analyzed comparatively. According to optical absorption spectrum it was determined, that when the dose of triethanolamine increases in complex solution, forbidden zone of obtained PbS thin films slides towards low energies and in the case of absence of triethanolamine in solution the maximal value of this quantity is  $E(T0) = 0.392$  eV.

*Keywords: chemical deposition, thin film, PbS, triethanolamine, comparative analysis, Tauc equation, functional group, optical absorbtion spectrum, band gap.*

*(Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru Səfər Həsənov tərəfindən təqdim edilmişdir)*