

УДК 538.958

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАНОСТРУКТУРЫ GaSe И ГЕТЕРОПЕРЕХОДА GaSe/InSe ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

**В.М.САЛМАНОВ, А.Г.ГУСЕЙНОВ, Г.Б.ИБРАГИМОВ, М.Б.ДЖАФАРОВ*,
Р.М.МАМЕДОВ, Ф.Ш.АХМЕДОВА, Т.А.МАМЕДОВА**

*Бакинский Государственный Университет
AZ 1148, Азербайджан, Баку, ул. З.Халилова, 23
Гянджинский Технологический Университет*
AZ 2001, Азербайджан, Гянджа, пр. Г.Алиева, 429
vagif_salmanov@yahoo.com*

Получена: 26.06.2023
Принята к печати: 02.10.2023

Ключевые слова: наночастицы GaSe, гетеропереход GaSe/InSe, лазер, спектры поглощения и люминесценции.

РЕФЕРАТ

Экспериментально исследованы спектры поглощения и люминесценции наноструктуры GaSe и гетероперехода GaSe/InSe при возбуждении излучениями импульсного Nd:YAG-лазера со встроенными генераторами 2-й и 3-й гармоник, предназначенного для генерации излучения с длиной волны 1064, 532 и 335 нм. Показано, что с уменьшением толщины наночастиц GaSe происходит увеличение их ширины запрещенной зоны. Рекомбинационное излучение, наблюдаемое в спектрах люминесценции гетероперехода GaSe/InSe, связано со свободными экситонами. Исследования кривых релаксации фототока в системе GaSe/InSe указывает на наличие у них быстрого канала рекомбинации и энергетического барьера для неравновесных носителей, генерированных лазерным излучением.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования размерных квантовых явлений в малоизученных и, в то же время, перспективных слоистых полупроводниках типа A^3B^6 открывают большие перспективы для конструирования на их основе новых приборов с широким спектром функциональных возможностей. Ионно-ковалентная связь между атомами в слоях и слабое Ван-дер-ваальсовское взаимодействие между слоями обуславливают сильную анизотропию их физических свойств и являются основной причиной наблюдения ряда эффектов, несвойственных другим анизотропным полупроводникам. С другой стороны, благодаря наличию малой плотности оборванных связей на поверхности скола (менее 10^{10} см^{-2}), слоистые полупроводники могут использоваться в качестве твердо-

тельных подложек [1] для формирования квантовых точек, выращивания фуллеренов, полимеров, а также для получения Ван-дер-ваальсовой эпитаксии [2-8] при изготовлении солнечных элементов [9, 10]. Детекторы рентгеновского излучения [11], оптические преобразователи [12], фототриггерные приборы [13] и фотоприемники ультрафиолетового, видимого и ближнего ИК-диапазонов спектра электромагнитного излучения на основе слоистых кристаллов выгодно отличаются от других высокой радиационной стойкостью, повышенной фоточувствительностью и быстродействием [14, 15]. Благодаря большой нелинейной восприимчивости эти соединения обладают нелинейно-оптическими свойствами, и в них обнаружены такие эффекты, как генерация второй гармоники, двухфотонное поглощение, параметрическая генерация света, оптическая би-

стабильность, генерация лазерного излучения и т.д. [16-20].

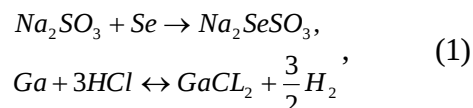
Проведенный теоретический анализ на примере GaSe показал, что из термодинамических соображений возможно существование нанотрубок радиусом 40-48 Å. Позднее для GaSe они были получены путем лазерного и термически индуцированного отслоения. Известно также о получении нанотрубок GaSe путем испарения и эксфолиации органикой или через механизм роста пар-жидкость-твердая фаза в ходе термического испарения GaSe при использовании наночастиц золота, как катализатора. Что же касается наночастиц (квантовых точек), то для получения их был использован ряд методов высокотемпературного химического синтеза. При этом D.F. Kelley, V. Chikan получили наночастицы GaSe, имеющие форму диска диаметром 2-6 нм и толщиной в четыре моноатомных слоя (Se-Ga-Ga-Se) [3]. Среди широкого спектра наноматериалов особое место занимают наноструктурированные материалы для нанoeлектроники. Наноструктурирование вещества позволяет направленным образом изменять спектр его физико-химических свойств. Благодаря этому в литературе появился термин программируемая материя, который, в узком смысле, можно понимать, как создание материалов с заданной совокупностью характеристик методом наноструктурирования. Интерес к синтезу малых частиц, нанокристаллов различных веществ существенно вырос, когда обнаружилось, что уменьшение размеров кристаллитов ниже некоторой пороговой величины может приводить к значительному изменению кристаллической структуры и появлению квантовых свойств. Квантовые эффекты наблюдаются наиболее отчетливо, когда размер частиц составляет менее 10 нм. Сферическая форма нанокристаллов при этом очень важна для достижения оптимального дискретного спектра энергетических уровней квантовых точек. Метод химического осаждения из водных растворов позволяет получать полупроводниковые нанокристаллы намного меньшего размера, чем методы молекулярно-лучевой эпитаксии или литографии. Зарождение зародышей и их рост в растворе

при химическом осаждении приводит к форме нанокристаллитов близкой к сферической, в то время как нанесение пленок методами молекулярно-лучевой эпитаксии или электрохимическим осаждением - к несферической.

В данной работе представлены экспериментальные результаты получения наночастиц GaSe и гетероперехода GaSe/InSe и исследование их оптических и фотолюминесцентных характеристик при лазерном возбуждении.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы GaSe были получены методом химического осаждения (М-CBD). При этом важную роль играет изготовление подложек, подготовка составов и сам процесс получения. В качестве подложек нами были выбраны стекло и кристаллы InSe. Кристаллы InSe были выращены методом Бриджмена. Размеры кристаллических подложек составляли 10×6×0.5 мм³. Стекланные подложки предварительно тщательно были очищены в растворе дихромата калия и серной кислоты, затем последовательно промывались в хлористо-водородной кислоте, ацетоне и многократно в дистиллированной воде, а после промывки высушивались в вакуумном сушильном шкафу. Тонкие пленки GaSe на стеклянной подложке выращены методом гидрохимического осаждения из раствора, содержащего селеносульфат натрия (Na₂SeSO₃) и хлорид галлия (GaCl₃). В качестве первоначального сырья были использованы особо чистые вещества: Se, Ga, Na₂SO₃ и HCl. Вначале синтезировались соединения Na₂SeSO₃ и GaCl₃ по нижеследующим реакциям:



затем были изготовлены водные растворы селеносульфата натрия и хлорида галлия в соотношении необходимом для образования GaSe с составом, соответствующим стехиометрическому составу. В этом растворе подложки выдерживались от 1 до 10 мин. Далее, выращивание наночастиц соединения GaSe производи-

лось по следующей последовательности: использовались четыре емкости с жидкостями. В первой находился раствор хлорида галлия, во второй - дистиллированная вода, в третьей - раствор селеносульфата натрия и в четвертой также дистиллированная вода. Подложки выдерживались в этих емкостях последовательно в течение 20, 10, 15 и 10 с., соответственно. Этот процесс повторялся 30 раз подряд. Гетеропереходы p-GaSe/n-InSe были созданы на основе наночастиц GaSe, нанесенных на тонкую пленку InSe.

В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG-лазер со встроенными генераторами 2-й и 3-й гармоник, предназначенный для генерации излучения с длиной волны 1064, 532 и 335 нм. Длительность лазерного импульса составляла 10 нс с максимальной мощностью ~ 12 МВт/см². Интенсивность излучения изменялась при помощи калиброванных нейтральных световых фильтров. С помощью линзы падающий лазерный луч фокусировался на поверхность образца с диаметром пятна ~ 2.0 мм. Спектры оптического поглощения и люминесценции наночастиц GaSe исследовались с использованием автоматического монохроматора M833 с двойной дисперсией (спектральное разрешение $\sim 0,024$ нм на длине волны 600 нм), с компьютерным управлением и детектором, регистрирующим излучение в диапазоне длин волн 350-2000 нм. Регистрация импульсов фотопроводимости производилась по методике, позволяющей записывать на экране запоминающего осциллографа (Le Croy 9400) одиночные наносекундные импульсы [15].

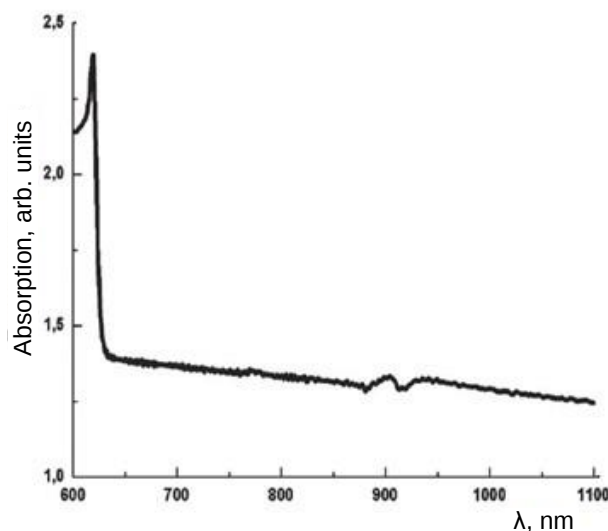
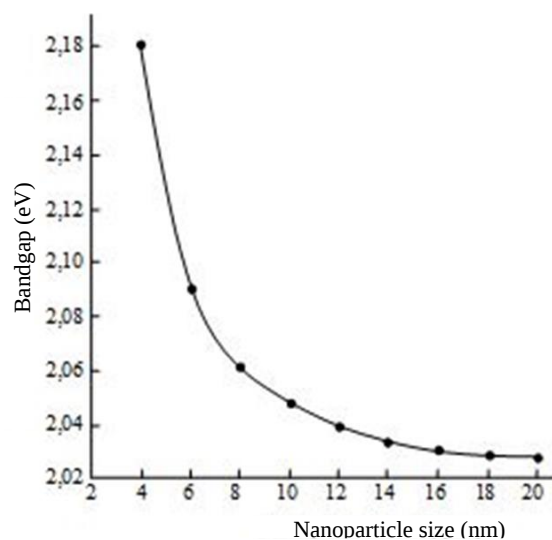
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурным анализом установлено, что полученные наночастицы принадлежат к β -модификации GaSe ($a=3.75$ Å, $c=15.94$ Å) с гексагональной структурой. Пространственная группа симметрии $D6h$. На основе рентгенограмм определены размеры полученных наночастиц, которые оказались в интервале 4-20 нм.

Известно, что ширина запрещенной зоны полупроводниковых наночастиц растет с уменьшением их размера. По формуле Дебай-Шерера была вычислена ширина запрещенной зоны наночастиц GaSe [21]:

$$E_g(nano) = E_{g(крст.)} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_r a^2}, \quad (2)$$

где $E_{g(крст.)}$ - ширина запрещенной зоны массивного кристалла, m_r - приведенная масса, a - размер наночастицы.



б
Рис.1

α -зависимость ширина запрещенной зоны GaSe от размеров наночастиц, б-спектр пропускания наночастицы GaSe на стеклянной подложке.

На Рис.1(а) представлена зависимость ширины запрещенной зоны GaSe от размеров наночастиц, вычисленной на основе формулы (2). Как видно из рисунка, с уменьшением размера наночастиц E_g растет от величины 2.02 эВ до 2.18 эВ. На Рис.1(б) представлен один из типичных спектров пропускания наночастицы GaSe на стеклянной подложке. Как видно из рисунка, край полосы фундаментального поглощения GaSe равен длине волны $\lambda = 599$ нм ($\hbar\omega = 2,07$ эВ).

Учитывая, что GaSe является прямозонным полупроводником, из зависимости $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ определена ширина запрещенной зоны наночастиц GaSe, которая оказалась равной 2.07 эВ. Это величина E_g соответствует наночастице толщиной ~ 7 нм. Таким образом, приведенные данные свидетельствует о наличии кванторазмерных эффектов в наночастицах GaSe.

На Рис.2 представлена вольт-амперная характеристика (ВАХ) гетероперевода p-GaSe/n-InSe, созданного на основе наночастиц GaSe, нанесенных на тонкую пленку InSe. Как видно из рисунка, ВАХ носит диодный характер. Коэффициент выпрямления при $U=1$ В равен 10^2 .

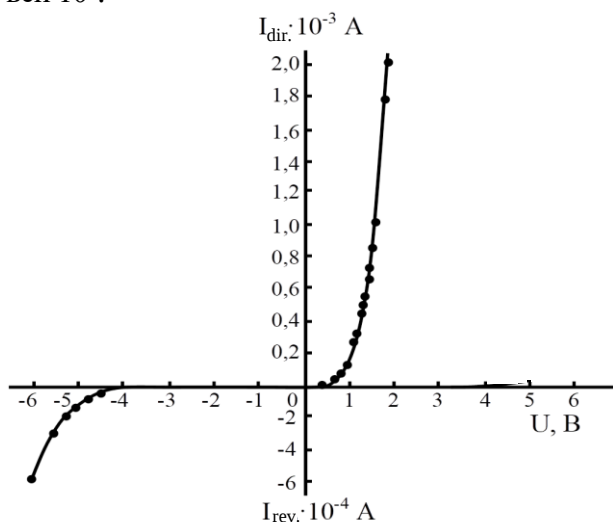


Рис.2

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) гетероперевода p-GaSe/n-InSe, созданного на основе наночастиц GaSe, нанесенных на тонкую пленку InSe.

Особый интерес представляют исследования спектров фотолюминесценции гетеропе-

рехода p-GaSe/n-InSe при возбуждении импульсами Nd:YAG лазера 1-ой и 2-ой гармоник. Дело в том, что при возбуждении 1-ой гармоникой Nd:YAG лазера энергия лазерного излучения ($\hbar\omega = 1.17$ эВ) оказывается меньше, чем ширина запрещенной зоны наночастиц GaSe ($E_g=2.07$ эВ). При освещении системы p-GaSe/n-InSe со стороны GaSe (широкозонного окна) при высоких интенсивностях возбуждения с энергией кванта $\hbar\omega < E_g$, может иметь место двухфотонное поглощение. Известно, что коэффициент однофотонного поглощения у края собственного поглощения GaSe $\alpha \sim 10^3$ см⁻¹, тогда как при двухфотонном поглощении $\alpha \sim 10^{-2}$ см⁻¹ [22, 23]. Поэтому из-за малости коэффициента двухфотонного поглощения возможно создание значительной концентрации электронно-дырочных пар в большом объеме исследуемого вещества. Исследование рекомбинационного излучения, возникающего при таком способе создания неравновесных носителей, представляет значительный интерес ввиду того, что люминесценция в этом случае идет из всего объема полупроводника и поверхностные явления не сказываются на наблюдаемых закономерностях. С другой стороны, такой метод возбуждения адекватно отражает процессы излучательной рекомбинации, протекающие в объеме гетероперевода p-GaSe/n-InSe.

На Рис.3 представлен спектр фотолюминесценции системы p-GaSe/n-InSe, возбуждаемый 1-ой гармоникой Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1060$ нм). Как видно из рисунка, спектр излучения охватывает довольно широкий диапазон длин волн 590-1100 нм. По-нашему мнению, максимум излучения, соответствующий длине волны $\lambda = 606$ нм связан с излучательной рекомбинацией свободных экситонов в GaSe.

Об этом свидетельствует наличие узкой полосы излучения с полушириной всего лишь несколько ангстрем и расположение этой линии излучения от края полосы поглощения на 0,02 эВ в сторону низких энергий, что соответствует энергии связи свободных экситонов в GaSe. Наблюдение интенсивного излучения с максимумом $\lambda = 1097$ нм в инфракрасной об-

ласти спектра, по-видимому, обусловлено аннигиляцией свободных экситонов, с энергией связи ~ 25 мэВ. Сравнение спектров излучения, связанных с наночастицами GaSe ($\lambda = 606$ нм) и InSe ($\lambda = 1097$ нм), показывает, что интенсивность линии излучения GaSe на два порядка меньше интенсивности излучения InSe, что является прямым доказательством наличия двухфотонного поглощения в GaSe при высоких уровнях возбуждения.

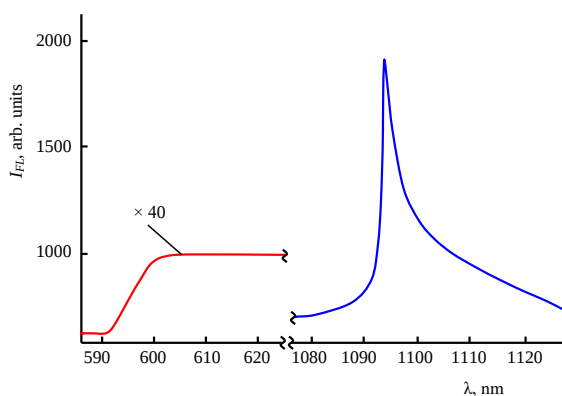


Рис.3

Спектр фотолюминесценции гетероперехода p-GaSe/n-InSe, возбуждаемый 1-ой гармоникой Nd:YAG-лазера.

На Рис. 4 представлен спектр фотолюминесценции системы p-GaSe/n-InSe, возбуждаемой 2-ой гармоникой Nd:YAG-лазера ($\lambda = 535$ нм).

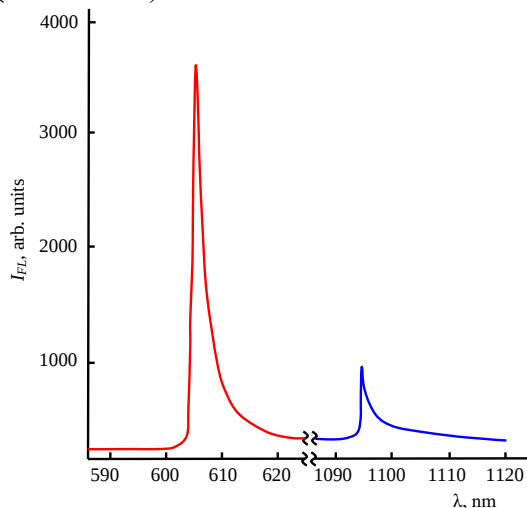


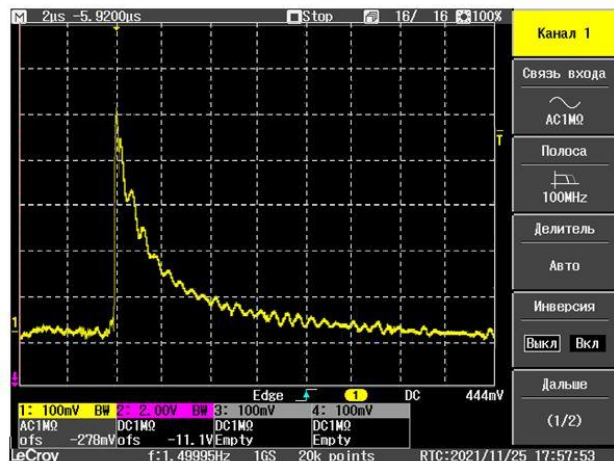
Рис.4

Спектр фотолюминесценции гетероперехода p-GaSe/n-InSe, возбуждаемый 2-ой гармоникой Nd:YAG-лазера.

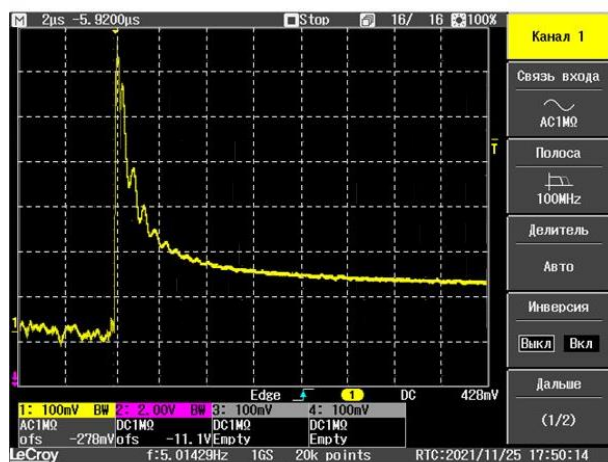
Как видно из рисунка, если не учитывать незначительный сдвиг спектра излучения, положение максимумов остается таким же, как в случае возбуждения 1-ой гармоникой Nd:YAG-лазера. Однако, в этом случае из-за сильного поглощения в области GaSe интенсивность излучения оказывается $\sim$ в 10 раз больше по сравнению с излучением в области InSe. Таким образом, применяя методы возбуждения 1-ой и второй гармоникой лазера, можно менять интенсивность излучения, принадлежащие разным компонентам гетероперехода p-GaSe/n-InSe. Проведенные эксперименты показывают, что кроме экситонных пиков излучения в гетеропереходах p-GaSe/n-InSe при возбуждении 1-ой гармоникой лазерного излучения не обнаружены излучения, связанные с дефектами, дислокациями или другими неоднородностями, обычно встречающимися в широкозонных полупроводниках.

Характерными особенностями обладают кривые релаксации фототока системы p-GaSe/n-InSe при возбуждении 1-ой и 2-ой гармоникой лазера (Рис.5). При возбуждении второй гармоникой лазерного излучения время релаксации составляет 1,5 мкс (Рис.5,а). Такой быстрый спад фототока, по-видимому, обусловлен наличием быстрого канала рекомбинации в GaSe. Однако, кривые релаксации фототока при возбуждении 1-ой гармоникой лазерного излучения значительно отличаются от кривых, наблюдаемых при возбуждении 2-ой гармоникой лазерного излучения (Рис. 5,б). В этом случае, время релаксации намного превышает величину при возбуждении излучением кванта с энергией 2.34 эВ. По-нашему мнению, такое поведение, в первую очередь, обусловлено объемным возбуждением исследуемых систем. Во-вторых, необходимо учесть, что в слоистых кристаллах типа GaSe наличие дефектов упаковки приводит к локализации электронных волновых функции в направлении перпендикулярно слоям. Эта локализация электронных волновых функции в GaSe, скорее всего, происходит на наивысшей вершине валентной зоны и наинизшем дне зоны проводимости. Это обстоятельство

приводит к тому, что неосновные носители, генерированные лазерным излучением, должны преодолеть потенциальный барьер величиной $\sim(50-100)$ мэВ.



а



б

Рис.5

Кривые релаксации фототока в гетеропереходе р-GaSe/n-InSe, возбуждаемой 2-ой гармоникой (а) и 1-ой (кривая б) Nd:YAG-лазера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом химического осаждения на стеклянной подложке и на кристалле InSe были получены наночастицы GaSe. Рентгеноструктурным анализом определены размеры наночастиц, размеры которых оказались в интервале 4-20 нм. В наночастицах GaSe обнаружен квантооразмерный эффект. С уменьшением толщины наночастиц ширина запрещенной зоны GaSe увеличивается от 2.02 эВ до

2.18 эВ. Методами однофотонного и двухфотонного возбуждения Nd:YAG-лазера экспериментально исследованы спектры люминесценции гетероперехода р-GaSe/n-InSe и показано, что наблюдаемые линии излучения при длине волны 606 нм и 1097 нм обусловлены излучательной рекомбинацией свободных экситонов. Особенности, наблюдаемые в кривых релаксации фототока, могут быть объяснены наличием быстрого канала рекомбинации и энергетического барьера в запрещенной зоне полупроводника.

1. C.De Blasi, D.Manno, G.Micocci, A.Tepore. *Optical absorption and structure of thermally annealed gallium selenide thin films*. *J. Appl. Phys.*, **65** (1989) 1164-1167.
2. V.Cote, M.L.Cohen, D.L.Chadi. *Theoretical study of the structural and electronic properties of GaSe nanotubes*, *Phys. Rev.*, **58** (1998) 4277-4274.
3. H.Tu.S.Yang, V.Chikan, D.F.Kelley. *Spectroscopy of GaSe Nanoparticle Aggregates*, *J. Phys. Chem.*, **108** (2004) 4701-4710.
4. X.-B.Chen, D.F.Kelley. *Photophysics of GaSe/InSe nanoparticle heterojunctions*, *J. Phys. Chem. B.*, **110** (2006) 25259-25265.
5. M.B.Muradov, G.M.Eyvazova, Y.M.Yolchiev, N.G.Darvishov. *Growth and some optical properties of nanoparticles GaSe, formed in the volume of glass matrix*. *Int. Conf. Technical and Physical Problems in Power Engineering, Ankara*, (2006) 665-669.
6. А.П.Бахтинов, З.Д.Ковалюк, О.Н.Сидор и др. *Формирование нанобразований на поверхности слоистого полупроводника InSe в процессе термического окисления*, *ФТТ*, **49(8)** (2007) 1497-1503.
7. С.И.Драпак, З.Д.Ковалюк. *Влияние буферного слоя собственного окисла селенида галлия нанометровых размеров на электрические, фотозлектрические и излучательные свойства гетероструктур ITO-GaSe*, *ФТП*, **41(3)** (2007) 312-317.
8. F.Kh.Mirzade, K.R.Allakhverdiev, Z.Yu.Salayeva. *Self-Organization of Nanometer Periodic Structures of Clusters in Solids*, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **8** (2008) 764-767.
9. P.A.Lee (Ed.). *Optical and Electrical Properties of Layered Materials*. Dordrecht; Boston: D. Reidel Pub. Co., (1976).

10. M.Di.Giulio, G.Micocci, P.Siciliano, A.Tepore. *Photoelectronic and optical properties of amorphous gallium-selenide thin films*. *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 4231-4235.
11. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Card 29-628, Swarthmore, PA, (1987).
12. E.G.Gillan, A.R.Barron. *Chemical Vapor Deposition of Hexagonal Gallium Selenide and Telluride Films from Cubane Precursors: Understanding the Envelope of Molecular Control*, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 3037-3048.
13. P.G.Le Comber, A.Madan, W.E.Spear. *Electronic transport and state distribution in amorphous Si films*, *J. Non-Cryst. Solids*, **11** (1972) 219-234.
14. J.I.Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall.: New Jersey, (1971) 422.
15. А.Г.Казым-заде, В.М.Салманов, А.А.Агаева. *Детекторы оптического излучения на основе слоистых кристаллов GaSe и InSe*, *ЖТФ*, **77(12)** (2007) 80-82.
16. Г.Б.Абдуллаев, В.М.Салманов, А.А.Агаева, И.Д.Ярошецкий. *Генерация второй гармоники в соединениях $A^{III}B^{VI}$* , *ФТП*, **7** (1973) 1229-1231.
17. Г.Б.Абдуллаев, Б.Р.Мирзоев, В.М.Салманов, С.М.Рывкин, И.Д.Ярошецкий. *Фотопроводимость и люминесценция селенида галлия при двух-фотонном возбуждении*, *ФТП*, **4** (1970) 1393-1397.
18. А.Г.Казым-заде, В.М.Салманов, А.А.Агаева. *Экситонное поглощение в кристаллах GaSe и InSe*, *Неорганические материалы*, **43(12)** (2007) 87-90.
19. E.K.Guseynov, V.M.Salmanov, A.A.Agaeva, S.Samedov. *Electric-field-controlled attenuator for near IR laser radiation*, *Intern. J. Infrared and Millimeter Waves*, **71** (1999) 20-24.
20. F.Bidadi, M.Kalafi, F.Tadjalli, V.M.Salmanov. *Nonlinear light absorption in GaSe crystals at the fundamental absorption edge*, *Optical Materials*, **117** (1996) 6-10.
21. S.S.Mao. *Nanolasers: lasing from nanoscale quantum wires*, *Int. J. of Nanotechnology*, **1(1-2)** (2004) 42-85.
22. Л.В.Келдыш. *Ионизация в поле сильной электромагнитной волны*, *ЖЭТФ*, **47** (1964) 1945-1954.
23. Е.А.Боброва, В.С.Вавилов, Г.Н.Галкин, М.С.Епифанов, Р.Ф.Мехтиев, В.Г.Сафаров. *Измерение двухфотонного поглощения в GaS_xSe_{1-x}* , *ФТП*, **11** (1977) 132-135.

LAZER ŞÜALARININ TƏSİRİ İLƏ GaSe NANOSTRUKTURUNUN VƏ GaSe/InSe HETEROKEÇİDİNİN OPTİK UDMA VƏ LÜMİNESSENSIYA SPEKTRLƏRİ

V.M.SALMANOV, Ə.H.HÜSEYNOV, H.B.İBRAHİMOV, M.B.CƏFƏROV, R.M.MƏMMƏDOV, F.Ş.ƏHMƏDOVA, T.A.MAMMƏDOVA

Üç harmonikaya (1064, 532 və 335 nm) malik olan Nd:YAG lazer şüalarının təsiri ilə GaSe nanostrukturunun və GaSe/InSe heterokeçidinin optik udma və lüminessensiya xassələri təcrübi olaraq tədqiq edilmişdir. GaSe nanozərrəciklərində kvantölçülü effekt müşahidə olunur. Belə ki, nümunələrin qalınlığının 4 nm-ə qədər kiçilməsi qadağan olunmuş zolağın eninin 2.19 eV-a qədər artmasına səbəb olur. Göstərilmişdir ki, GaSe/InSe heterokeçidlərində müşahidə olunan rekombinasiya şüalanması sərbəst eksitonlarla əlaqədardır. Fotocərəyanın relaksasiya ayrıləri bu birləşmələrdə mövcud olan sürətli rekombinasiya mərkəzləri ilə izah oluna bilər.

ABSORPTION AND LUMINESCENCE SPECTRA OF A GASE NANOSTRUCTURE and GaSe/InSe HETEROJUNCTION UNDER LASER EXCITATION

V.M.SALMANOV, A.G.GUSEINOV, H.B.İBRAHIMOV, M.B.JAFAROV R.M.MAMEDOV, F.Sh.AKHMEDOVA, T.A.MAMEDOVA

The absorption and luminescence spectra of a GaSe nanostructure and a GaSe/InSe heterojunction were experimentally studied when excited by radiation from a pulsed Nd:YAG laser with built-in generators of the 2nd and 3rd harmonics, designed to generate radiation with wavelengths of 1064, 532 and 335 nm. It has been shown that as the thickness of GaSe nanoparticles decreases, their band gap increases. The recombination emission observed in the luminescence spectra of the GaSe/InSe heterojunction is associated with free excitons. Studies of photocurrent relaxation curves in the GaSe/InSe system show the presence of a fast recombination channel and an energy barrier for nonequilibrium carriers generated by laser radiation.

UOT 553.982.08

NEFT VƏ QAZ YATAQLARININ KƏŞFİYYATININ SƏHİHLİYİNİN ARTIRILMASINDA KÜTLƏ-SPEKTROMETRIYA ÜSULUNUN ROLU

T.K.NURUBƏYLİ^{1,2}, K.F.MUSTAFAİYEV³, K.Z.NURİYEV¹, S.V.RZAYEVA²

*Elm və Təhsil Nazirliyi, Fizika İnstitutu¹
AZ 1143, Azərbaycan, Bakı şəh., H.Cavid pr.131,
Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti²
AZ1010, Azərbaycan, Bakı şəh.,Azadlıq pr., 16/21
AzLab MMC³*

AZ1040, Azərbaycan, Bakı şəh., Yavər Əliyev, 4B

kamal@azlab.az; omartarana@gmail.com; t.nurubeyli@physics.science.az; soni76@mail.ru

Daxil olub: 26.06.2023
Çapa verilib: 02.10.2023

REFERAT

İnduktiv əlaqəli plazmalı kütlə spektrometrindən istifadə etməklə bərk süxurların tərkibində olan karbohidrogen qazlarının və mikroelementlərin qazma dərinliyi üzrə paylanması öyrənilmişdir. Nəticələrdən məlum olur ki, karbohidrogen qazları vertikal miqrasiya olur və nüfuz edən suların və həll olunmuş qazların təsiri altında süxurların tərkibi və xassələri dəyişir və onlarda qismən dolomitizasiya prosesi baş verir. Aparılan tədqiqatlar əsasında yatağın kəşiyini təşkil edən süxurun dəyişmə dərəcəsini, oradakı karbohidrogenlərin paylanma xarakteri haqqında məlumat almaq mümkündür. Bu effektin nəzərə alınması neft və qaz yataqlarının axtarışı zamanı proqnozlaşdırmanın etibarlılığını artırmağa imkan verir.

Açar sözlər: Kütlə spektrometri, dolomitizasiya, karbohidrogen, vertikal miqrasiya, neft və qaz yataqları.

GİRİŞ

Artıq uzun illərdir ki, karbohidratların (KH) yerləşdiyi yataqları yüksək səhəhliklə təyin etmək üçün “birbaşa” adlanan üsullardan istifadə edilir. Bu üsul neft və qaz yataqlarının yerləşdiyi regionun ona məxsus olan əlamətlərinin aşkarlanmasına əsaslanmışdır. “Birbaşa” üsulların tarixinin 40 ildən artıq olmasına baxmayaraq bu üsulun tətbiqinin mərhələliyi və dəqiqliyi göstərilən kriteriyalara tam cavab vermirdi. Lakin bu üsuldən istifadənin əsas səbəbi hələ ki, bu sahədə yüksək dəqiqlikli metodların geniş tətbiq tapılmaması idi. Ona görə də qazılan hər 10 kəşfiyyat quyusundan ən yaxşı halda 2-3-ü məhsuldar olurdu.

Hal-hazırda neft və qaz yataqlarının proqnozunun birbaşa üsulla aparılması iki yolla mümkündür:

1. Hazır geoloji xəritələr və məhsullar (şliflər, süxurların mineral tərkibləri və s.) əsasında axtarış-qazıntı işlərinin (yeraltı geologiya) aparılması;
2. Yerüstü və ya məsafədən mobil, birbaşa üsullarının və seysmokəşfiyyat işlərinin köməyi ilə aşkar olunmuş neft yataqlarının lokallaşdırılması.

“Birbaşa” üsulların yuxarıda göstərilən üstünlüklərə malik olmasına baxmayaraq bu üsulla qoyulan proqnozların səhəhliyinin təmin olunması çox çətindir. Tətbiq sahəsindən və coğrafi yerindən asılı olaraq onların bu üsullar vasitəsilə detallandırılması fərqlidir. Ayrı-ayrı müəlliflərin hesablamasına görə çəkilişin aparıldığı nöqtələr hər km və ya km²-də müxtəlif olur. Məsələn, axtarış quyularının nəticələrinin məlum və məlum olmayan məntəqələrində “birbaşa” üsullardan istifadə etmək mümkündür.

Hazırda tətbiq olunan kəşfiyyat üsulları neft və bəşm maddələrinin, karbohidrogen qazlarının, bərk süxurların və süxurların təmərküzləşmiş sahə-

lərinin analizinə əsaslanmışdır [1]. Bu zaman ilkin mərhələdə üst qatın 50m dərinliyində qaz karotaj üsulu ilə karbohidrat qazının varlığı yoxlanılır[2].

Sonralar geokimyəvi üsulla yer qatının müxtəlif hissələrinin miqrasiyası və akkumulyasiyası və anomal yığılması hesabına əmələ gələn KH-in öyrənilməsi mühüm yer tutmuşdur. Bu zaman əsas məsələ miqrasiya olunmuş KH süxurlarının tərkibinin dəyişməsi idi. Bu cür ölçmələr yeni üsulların və vasitələrin işlənməsi hesabına meydana çıxdı. Hal-hazırda bəzi süxurların tərkibinin molekulyar və atomar səviyyədə öyrənilməsi üsulları işlənilmişdir. [3]

Neft və qaz yataqlarının axtarışı və kəşfiyyatında geokimyəvi göstəricilər kifayət qədər məlumat daşıdığı üçün bu üsuldən geniş istifadə olunur.

Məqalədə neft və qaz yataqlarının kəşfiyyatında proqnozların səhihliyini artırmaq məqsədi ilə geokimyəvi məlumatların emalı üçün induktiv əlaqəli plazmalı kütlə spektrometrinin imkanlarından geniş istifadənin mümkünlüyü göstərilmişdir.

NƏZƏRİ HİSSƏ

1. KARBOHİDRATLARIN MİQRASIYASININ TƏSİRİ İLƏ SÜXURLARIN TƏRKİBİNİN VƏ XASSƏLƏRİNİN DƏYİŞMƏSİ. KH qazlarının yataqdan miqrasiyası zaman diffuziya-filtrasiya prosesi yataqdan olan məsafədən asılı olaraq kəsiyi təşkil edən süxurların tərkibinə və xüsusiyyətlərinə müxtəlif cür təsir göstərə bilər [4].

Geoloji müddət dövründə formalaşan yataq tektonik proseslər nəticəsində müxtəlif flüidlərin (C_nH_{2n+1}) miqrasiyası zamanı müxtəlif yollar keçir. Bu yolların trayektoriyası dərinlikdən, yüksək dərəcədə minerallaşmış sulardan və suda həll olmuş sərbəst karbohidratlara qədər bir çox mühitdən keçir. Bu zaman süxur adətən maqnezium, biokarbonat, yod, brom və CO_2 şəklində suda həll olmuş müxtəlif elementlərlə zənginləşmiş olur. Bu zaman süxurlardan keçən suların təsiri altında qaz mübadiləsinin çətin getdiyi zonalarda bəzi dəyişikliklər baş verir. Süxurun tərkibinin və xassəsinin dəyişməsində CO_2 qazı mühüm rol oynayır. Bu zaman onun daxilində CO_2 konsentasiyası əsasən aşağıdakı bərabərliklə tənzim olunur



Suda CO_2 -nin yüksək miqdarı (1) reaksiyasını sola dəyişdirir, bu zaman pH azalır, CO_2 suda azalması reaksiyanı sağa doğru dəyişir və nəticədə pH yüksəlir. Bu cür hidrodinamik zonalarda KH-ların süxurlarla qarşılıqlı təsiri onlarda CO_2 qazının və digər maddələrin əmələ gəlməsinə səbəb olur və bu maddələr yuxarı hidrokimyəvi zonaya miqrasiya edir. Bu zaman qrunut suları zonasında miqrasiya olunan CO_2 süxurları "tutulur" və miqrasiya olunan karbohidrogen selinin süxura təsiri zəifləyir, CH_4 və KH aerob bakteriyaları ilə oksidləşərək külli miqdarda CO_2 əmələ gətirir. Nəticədə süxurda onu təşkil edən Cu, Si, Mg, Na, Ka, Fe və digər elementlərin konsentasiyaları dəyişir.

Beləliklə, demək olar ki, bütün geokimyəvi zonalarda süxurların həm element, həm də mineral tərkibi əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir, bu da süxurun fiziki xassələrinin dəyişməsinə gətirib çıxarır.

Qeyd edək ki, süxurların element tərkibinin dəyişməsi onlarda Fe, Mn, V, Ni, Cu, Ca, Si, U(Ra), Th, K, Al, Na, Ti elementlərini öyrənməklə bərabər onların nisbətini də araşdırmaq vacibdir: Fe/Mn, V/Ti, Mn/Cu, Th/U(Ra), Ca/Si.

Növbəti mərhələ süxurlarda mineralların tərkibinin araşdırılmasıdır. Bu zaman müxtəlif üsullarla, o cümlədən yüksək həssaslığa və ayırdetmə qabiliyyətinə malik müasir kütlə spektrometrinin köməyi ilə süxurun element tərkibi öyrənilir və oradakı elementlərin miqdarı hesablanır. Bu zaman hesablamalar litoloji-petroqrafik kəsiklərlə süxurların ikinci dəyişməsinin (dolomitizasiyanın) zonalarını aydınlaşdırır. Bu hesablamalar süxurların miqrasiya olunan flüidlərin süxurlarla qarşılıqlı təsiri nəticəsində dəyişmə intervallarını aşkar edir.

Əldə olunan nəticələr flüidlərin süxurlara təsiri haqqında məlumatın səhihliyinə kömək edir.

2. DOLOMITİZASIYA. Dolomitizasiya yatağın deformasiya metasomatik çevrilməsinin əsas faktorudur [5]. Süxurların deformasiya metasomatik çevirmələri adətən onların ikinci süxur çevirmələrini özündə birləşdirir. Deformasiya çevirmələri dedikdə karbohidrogen strukturunun və həcmnin dəyişməsi hesabına flüidlərin dəyişməsi nəzərdə tutulur ki, bu da öz növbəsində onların ikinci dəfə minerallaşmasına gətirib çıxarır (ikinci dolomitizasiya prosesi). Deformasiya çevirmələri öz növbəsində bir-birini əvəz edən 4 mərhələdə baş verir:

- 1) süxurların deformativ dəyişiklikləri və yatağın formalaşması zamanı ikinci minerallaşma dövründə;
- 2) deformativ dəyişmələrdə süxurun dəyişməsi və minerallaşması (müxtəlif tektonik proseslərin baş verməsi nəticəsində);
- 3) karbohidrogen yataqlarının istismarı prosesində süxurların deformativ dəyişmələri və yeni mineralların əmələ gəlmə mərhələsi;
- 4) karbohidrogenin işlənməsi prosesinin sonunda və ikinci minerallaşma prosesi qurtardıqdan sonrakı dövrdə yaranan deformativ dəyişikliklərin yaranma dövrü.

Qeyd edək ki, A.İ.Perelmanın [6] fikrincə metasomatik çevrilişin təbiəti çox mürəkkəbdir. O, bu çevirilmələrə aşağıdakı kimi baxır.

Yatağın yaranmasında əsas rol oynayan ikinci yaranan çuxurlar yer qatının müəyyən yerində sərt dəyişən və güclü miqrasiya edən oksigenin varlığı üzündən sulfid, oksigen, qələvi turşular sorbsiya və termodinamik maneələr yaradır. Suyun temperaturunun və təzyiqinin artması nəticəsində metasomatik proses bir neçə kilometr dərinlikdə və daha intensiv baş verəcəkdir. Onun fikrincə yatağın yerləşdiyi yerə yaxın ərazidə təkrar çuxurların yaranması kimyəvi elementlərin intensivləşdiyi yerlərdə daha tez-tez baş verir. Vant-Qoffiyə görə temperaturun hər 100°C qiyməti elementlərin kimyəvi reaksiyasının sürətini 2 dəfə artırır.

Tədqiqatlar göstərir ki, dolomitizasiya prosesi bir neçə həftə və ya bir neçə ay ərzində yarana bilər. Qəbul olunmuşdur ki, karbonatların əmələ gəlməsi karbonat reaksiyaları və okean sistemində karbonat-hidrokarbonat reaksiyalarının tarazlığı hesabına yaranır.

Beləliklə, sübut olunmuşdur ki, dolomitizasiya prosesi bir neçə saat ərzində baş verir. Dolomitizasiya zamanı süxurun həcmi 12,3% azalır [7].

TƏCRÜBƏLƏRİN METODİKASI

Təcrübələr induktiv əlaqəli plazmalı kütlə spektrometrik üsulla aparılmışdır. Arqon plazması atmosfer təzyiqi və arqon qazı hesabına əldə olunmuş, elementlərin analizi isə kvadrupol kütlə analizatorunun köməyi ilə aparılmışdır [8,9]. Bu üsul son vaxtlar nadir və səpilən elementlərin

tərkibinin öyrənilməsində geniş istifadə olunur. İşçi qaz kimi tətbiq olunan arqon qazının seçilməsi onunla izah olunur ki, elementlərin dövrü sisteminə maddələrin ionlaşma potensialı arqonun birqat ionlaşma potensialından aşağıdır. Məhz bu səbəb təbiətdə məlum elementlərin 80% analiz etməyə imkan verir. Bu üsulun əsas üstünlüyü, onun həssaslığı və geniş dinamik diapazona malik olmasıdır.

İnduktiv əlaqəli plazmalı kütlə spektrometri adətən suda həll olan obyektlərin öyrənilməsi üçün tətbiq olunur. Bərk maddələrin tədqiqi zamanı nümunələr əvvəlcədən turşuda həll olunur. Bunun üçün adətən 2-5%-li nitrat turşusundan istifadə edilir. Bu zaman nümunənin həlledicidə miqdarı 0,2-3%-dən çox olmamalıdır. Nümunə hazırlığı aşağıdakı üsulla həyata keçirilir[9]:

Kolbaya 1q kern maddəsi qoyularaq 10ml nitrat və ya xlor turşusunda həll edilir (1:1 nisbətində). Alınan məhlul 15 dəqiqə ərzində qaynamağa imkan vermək şərti ilə qızdırılır. Bundan sonra həmin kolbaya 5ml qatı (65-70%) nitrat və ya xlor turşusu əlavə edib yenidən qaynamağa imkan vermək şərti ilə 15 dəqiqə qızdırılır. Bu zaman turşu onun buxarının qəhvəyi rəngi itənə qədər əlavə edilir. Sonra isə qaynama prosesi dayanana və əmələ gələn məhlulun həcmi 5ml-ə qədər azalana qədər ona 2ml su, və 3ml H_2O_2 əlavə edilir. Bu zaman məhlulun son həcmi 5ml-dən az olmur. Məhlul sentrifugada filtdən keçirdikdən sonra həcmi 100ml olan kolbaya tokülərək induktiv əlaqəli plazmalı kütlə spektrometrində analiz olunur.

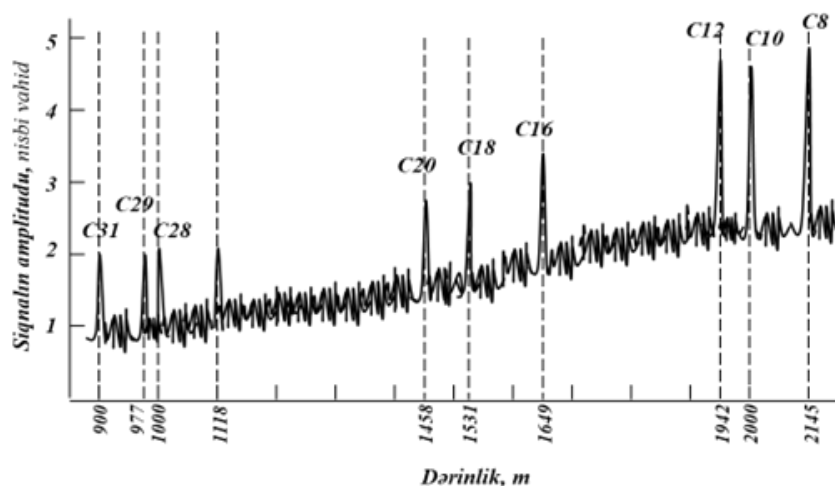
ALINAN NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN İZAHİ

Şəkil 1-də karbohidrogenlərin dərinliyə görə paylanması xromatoqramması verilmişdir. Gözlənilmədiyi kimi dərinlik artdıqca süxurun karbohidrat qazlarının (xüsusən C_{15} - C_{18}) süxurda adsorbsiya olunmasının miqdarı da artır.

Şəkil 2-də yatağın müxtəlif hündürlüklərində süxurların element tərkibi verilmişdir (dərinlik 900-2145m aralığında dəyişir). Şəkildən görünür ki, mikroelementlərin nisbəti də dəyişir. Qeyd edək ki, bəzi elementlərin (məsələn Mg, Al, Mn, Fe, Cu, Sn) hündürlüyünə görə dəyişməsi

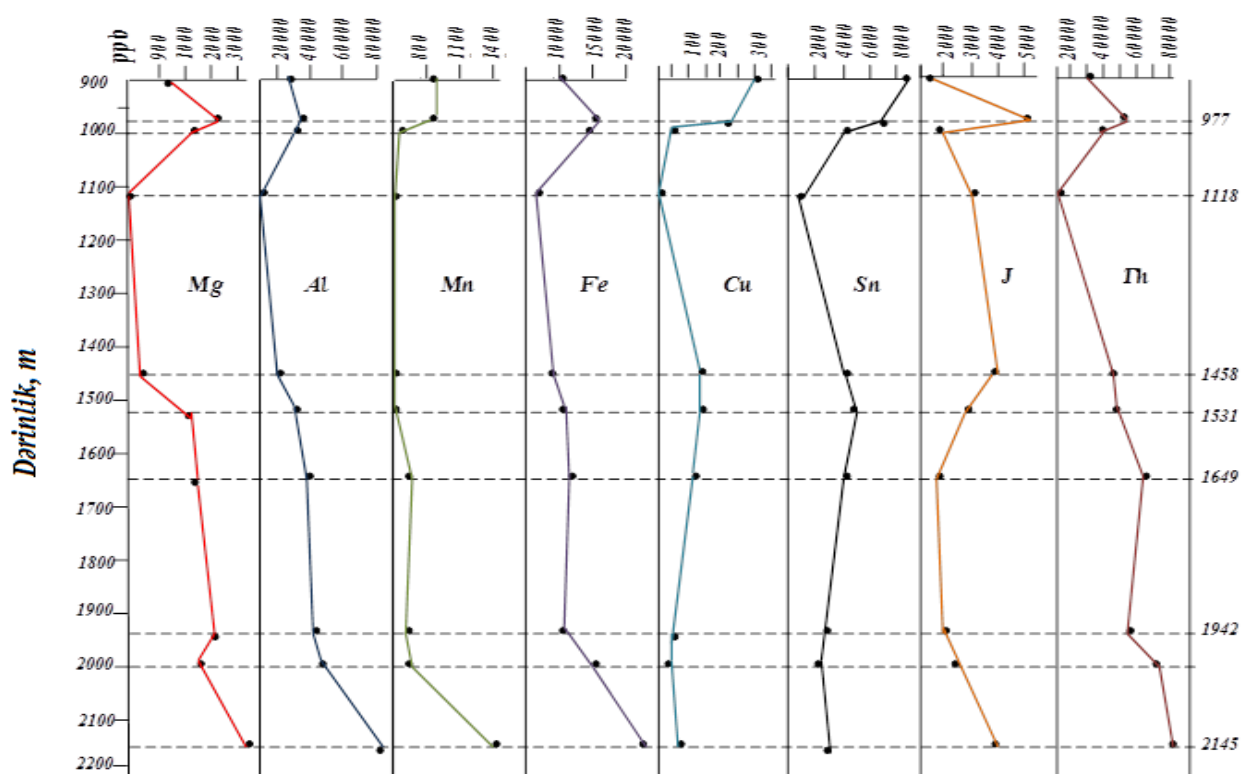
miqrasiya olunan qazların tərkibinin dəyişməsinə sanki təkrar edir. Təzyiq altında miqrasiya olunan karbohidrogen qazlarının və süxurların həm tərkibinin, həm də fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinin dəyişməsi arasında (xüsusən aşağı temperaturda) birbaşa əlaqənin olmasını təsdiq etmək çətindir.

Lakin miqrasiya olunan KH-ın süxurlara (bakteriyaların köməyi və ya radioaktivliyin təsiri altında) təsirini qəbul etmək olar. Çox ehtimal ki, bu üsul yaxın gələcəkdə kompleks geokimyəvi üsullar sırasında özünə layiqli yer tutacaqdır.



Şəkil 1

KHQ dəriniyə görə paylanmasının xromatoqramları.



Şəkil 2

Müxtəlif dəriniyələrdən götürülmüş süxurların kütlə analizatoru vasitəsilə aparılan analiz nəticələri.

Beləliklə, yataqdan şaquli miqrasiya olunan su və qazların təsiri ilə süxurlarda aşağıdakı dəyişikliklər baş verir:

Ca və Mg ionları arasında gedən əvəzetmə reaksiyası zamanı Mg ionu kalsium-karbonatın kristal qəfəsinə daxil olur, başqa sözlə ikinci dolomitizasiya baş verir. Bu zaman süxurun kollektor xüsusiyyəti artır ki, bu da süxurun miqrasiya olunan qazlarının konsentrasiyasının artmasına gətirir.

Süxurun tərkibinin və xüsusiyyətinin dəyişməsinə əsas səbəb CO₂-dir. Onun konsentrasiyası əhəmiyyətli dərəcədə artır ((1) düsturuna əsasən). Geoloji müddət ərzində davam edən tektonik proseslər nəticəsində flüidlərin (su və digər KH-lərin) miqrasiyası üçün "yollar" əmələ gəlir. Bu yolların köməyi ilə üst təbəqədəki həll olmuş və sərbəst KH-lər yuxarı qatlara yönəlir. Bu o zaman baş verir ki, sular Mg, J, Cu, Br, Zn, Pb, Th və digər elementlərlə zəngin olmaqla yanaşı həm də CO₂-də həll olmuş olsunlar.

Geoloji kəşfiyyat işlərindən fərqli olaraq geokimyəvi üsul yatağın üzərində qaz sahələrinin paylanması qanunauyğunluqlarına əsaslanmışdır. Bu sahələrin xüsusiyyəti bir tədqiqat obyekti kimi geokimyəvi kəşfiyyatın nəticələrinin üzərinə yalnız ona məxsus olan yeni bir məsuliyyət qoyur (məsələn mikroelementlərin varlığı) [10,11]. Neft və qaz yataqları üzərindəki sahədə KH qazlarının konsentrasiyası dərinlik artdıqca artır və onların tərkibi yatağa yaxınlaşdıqca yatağın tərkibinə yaxınlaşır. Başqa sözlə, geokimyəvi axtarış üsulunun aşkar etdiyi yeniliklər artdıqca (daha dərinliklərə getdikcə) alınan nəticələr də bir o qədər qənaətbəxş olur.

Bir neçə söz qazma dərinliklərdə süxurların tərkibinin dəyişməsi haqqında demək olar. KH qazlarının və radiodalğaların süxurun tərkibinə təsiri realdır. Məlumdur ki, geoloji müddət ərzində yatağın əmələ gəlməsində sonrakı tektonik proseslər süxurda sərbəst KH-in və suyun miqrasiyasını asanlaşdırır [12,13]. Sular adətən maqniyum, bikarbonat və həll olmuş digər elementlərlə yanaşı CO₂ (bəzən H₂S) ilə doymuş olur. Bu zaman süxurda

suyun və həll olunmuş qazların təsiri altında dəyişikliklər baş verir. Ca və Mg elementlərinin yuxarıda qeyd etdiyimiz əvəzolunma reaksiyası nəticəsində Mg elementi Ca karbonatın kristal qəfəsinə daxil olur və dolomitizasiya prosesi gedir. Beləliklə, bütün geokimyəvi zonalarda süxurun həm mineral, həm element, həm də fiziki xassəsi dəyişir. Bu dəyişikliklərin əsas səbəbi neft və qaz yatağından qalxan flüid və qazın qarşılıqlı təsiridir.

NƏTİCƏ

1. Neft-qaz yataqlarının geokimyəvi kəşfiyyatı üsulunun əsasında yataqdan qalxan karbohidratların (KH) vertikal miqrasiyası zamanı onların karbohidrogenlərin süxurlarla qarşılıqlı təsiri durur. Bu zaman süxurların həm fiziki-kimyəvi, həm də tərkibi kifayət dərəcədə dəyişir. Defarmasion-metosomatik çevrilməsi nəticəsində (dolomitizasiya) süxurlar yataqdan olan məsafədən asılı olaraq müxtəlif dəyişikliklərə məruz qalır.
2. Geoloji müddət (yüz illər) ərzində tektonik proseslərin nəticəsində bir çox flyuidlər üçün vertikal (bəzən də super vertikal) miqrasiya yolu əmələ gəlir və yüksək dərəcədə minerallaşmış su yuxarıya doğru miqrasiya edir. Bu zaman dəyişmə reaksiyası nəticəsində Ca və Mg ionları karbonat ionlarının kristal qəfəsinə daxil olaraq dolomit CaMg(CO₃)₂ əmələ gətirir, süxurların kollektor xüsusiyyəti və onlarda miqrasiya olunmuş karbohidrogen qazlarının konsentrasiyası artır.
3. Süxurların istər xassələrinin, istərsə də tərkibinin dəyişməsində karbon qazı böyük rol oynayır. Karbon qazının konsentrasiyası $\text{Ca}(\text{HCO}_3) \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ reaksiyası ilə tənzim olunur. Nəticədə süxurlarda onları təşkil edən Ca, Si, Mg, Na, K, Fe, Ni, Cu və digər elementlərin konsentrasiyaları dəyişir.
4. Aparılan tədqiqatlar əsasında yatağın kəşfini təşkil edən süxurun dəyişmə dərəcəsini, oradakı karbohidratların paylanma xarakteri haqqında məlumat almaq mümkündür.

1. Е.С.Ларская. *Исследование геохимии органического вещества для нефтегазовых поисковых целей, геология нефти и газа*, №10 (1990) 21-24.
2. Р.М.Гаррелс, Ч.Л.Крайст. *Растворы, минералы, равновесие*, М.: Мир, (1968) 368.
3. T.K.Nurubeyli, H.J.Huseynov, K.Z.Nuriyev, E.A.Khalafli. *About The Possibility Of Increase In Reliability Of Forecasts Of Oil And Gas Fields At The Geochemical Method Of Searching, IEASRJ*, 3 №7 (2018) 12-19.
4. В.Г.Кузнецов. *Эволюция карбонатакопления в истории Земли*. М.: Геос, (2003) 262.
5. К.З.Нуриев, Т.К.Нурубейли, Ю.П.Калесникова. *Газожидкостной хромато- масс-спектрометр для исследования окружающей среды, Xəbərlər*, 9 №1 (2006) 29-34.
6. А.И.Перельман. *Атомы-спутники*, Москва, (1990) 176.
7. А.А.Алиев, И.Е.Гулиев. *Геологические индикаторы нефти, Геология нефти и газа*, №2 (2011) 8-6.
8. В.К.Карандашев, А.Н.Туранов, Т.А.Орлова и др. *Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды, Москва: Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 73 №1 (2007) 12-22.
9. T.K.Nurubeyli. *Investigation of analytic characteristics of mass-spectrometer with inductively coupled plasma "Agilent-Technologies 7700 ICP-MS, Fizika*, 22 №2 (2016) 24-28.
10. С.В.Палесский. *Определение редких и рассеянных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, Диссертация канд. хим. Наук, Новосибирск*, (2008) 128 .
11. К.З.Нуриев, А.А.Халафлы. *Масс-спектрометрия в геологии и геохимии, Baki Universitetinin Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası*, №4 (2006) 119-125.
12. Ю.В.Коржов, В.И.Исаев, А.А.Жильцова. *Проблемы нефтепоисковой геохимии и обобщающая схема миграции углеводородных флюидов, Известия Томского политехнического университета*, 318 №1 (2011) 116-122.
13. Т.К.Нурубейли, З.К.Нурубейли, К.З.Нуриев и др. *Масс-спектрометрические исследования состава углеводородных газов и микроэлементов, мигрирующих из залежей нефти и газа, Физика и химия обработки материалов*, №1 (2020) 69-74.