

PACS: 76.30.,78.55.,78.60

Eu NADİR TORPAQ ELEMENTİ İLƏ AKTİVLƏŞDİRİLMİŞ $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$ BƏRK MƏHLULLARININ FOTOLÜMINESSENSİYASININ TEMPERATURDAN ASILILIĞI

E.Q.ƏSƏDOV

Azərbaycan MEA Fizika institutu
AZ-1143, Bakı, H.Cavid pr., 131
elsenedov@gmail.com

Daxil olub: 21.05.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

Acar sözlər: fotolüminessensiya, bərk məhlul, qırmızı sürüşmə, stoks sürüşməsi

REFERAT

$\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarının 10÷300K temperatur intervalında fotolüminessensiya spektrlərinə baxılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, geniş zolaqlı FL spektrləri Eu^{2+} ionlarının $4f^65d - 4f^7(^8S_{7/2})$ keçidləri nəticəsində yaranır. $x=0, 0.1, \dots, 0.9, 1$ intervalında dəyişdikdə FL spektrləri qısa dalğa tərəfə 44 nm sürüşür bu da spektrin yaşıl-sarı oblastında bərk məhlulların intensiv fotolüminessensiya malik olduğunu nümayiş etdirir. $x=0.1$ olan hal üçün bərk məhlulunun sıfırıncı fonon xəttinin enerjisi (E_0), qırmızı sürüşmə (D) və stoks sürüşməsinin (ΔS) qiymətləri həyəcənlanma və fotoluminensensiya spektrləri əsasında müəyyən edilmişdir.

GİRİŞ

$\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2\text{C}_4^{\text{VI}}$ şəklində olan, nadir torpaq elementləri ilə aşqarlanmış üçqat birləşmələri uzun illərdir ki, öyrənilərək müəyyən olunmuşdur ki, işıqlandırma, sahə emissiya ekranlarında (FED) [1], bərk cisim işıqlandırması üçün işıq diodlarında dalğa uzunluğu çeviricilərində [2] və elektrolüminessensiyada cəlbədiciləri xüsusiyyətlərə malikdirlər [3, 4].

Eu^{2+} ionları ilə aktivləşdirilmiş BaGa_2S_4 və CaGa_2S_4 birləşmələri uyğun olaraq spektrin maviyaşıl (500nm) oblastında və sarı (555nm) oblastında intensiv şüalanmaya malikdirlər. Bu birləşmələrdə FL piklərinin yaranması isə Eu^{2+} ionlarının $4f^65d \rightarrow 4f^7$ elektron keçidləri ilə bağlıdır [5]. FL spektrlərinin forması və intensivliyi temperaturun təsirlərinə qarşı yüksək stabilliyə malikdir. Həmçinin, həyəcənlandırıcı mənbənin güc sıxlığının (10^4Vt/sm^2) yüksək qiymətlərində belə birləşmələrin FL spektrlərinin forması və maksimumlarının yerləşmə vəziyyətləri, eləcə də FL intensivliyinin xəttliliyi yüksək stabillik nümayiş etdirir [6].

Son illərdə $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4 - \text{M}'\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($\text{M}, \text{M}'=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca} - \text{QTE}$) qarışıq sistemlərinin optik xassələri-

nin tədqiq olunması dünya alimlərinin daha çox marağındadır. Bu tip sistemləri maraqlı edən ən vacib cəhət əsas matrisdə kation konsentrasiyalarının əvəzlənməsi ilə görünən oblastın geniş intervalında şüalanma spektrində sürüşmələrin əldə olunmasıdır [7, 8].

Bu işdə biz Ga atomlarının qismən Al atomları ilə əvəz edilməsi ilə Eu nadir torpaq elementi ilə aşqarlanmış $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$ bərk məhlulunun 10÷300K temperatur intervalında lüminessensiya xassələrini tədqiq etmişik.

EKSPERİMENT

$\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}$ bərk məhlulu CaS , Al_2S_3 və Ga_2S_3 ikiqat birləşmələrindən yüksək temperaturda bərk cisim reaksiyası ilə sintez olunmuşdur. Əvvəlcə ikiqat birləşmələrin alınması həyata keçirilmişdir. İlk mərhələdə CaS binar birləşməsi alınmışdır. Bu birləşmə kvars ampulada Ar təsirsiz qazının atmosferində narın dispers kalsium karbonat (CaCO_3) tozunun hidrogen sulfid (H_2S) buxarı ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində 900°C temperaturda 20 saatlıq proses nəticəsində alınmışdır. Ga_2S_3 və Al_2S_3 birləşmələri isə kvars ampulada

xüsusi təmizliyə malik Ga, Al və S elementlərinə sintez edilmişdir. Ga_2S_3 birləşməsi 1150°C temperaturda Al_2S_3 birləşməsi isə 1200°C temperaturda havası sorulmuş kvarts ampulada bərk cisim reaksiyası ilə 2 saatlıq proses nəticəsində alınmışdır. İkinci mərhələdə isə lüminoforun tərkib komponentləri olan CaS , Al_2S_3 və Ga_2S_3 ikiqat birləşmələri narın toz halına salınır və birləşmələr stexiometrik nisbətlərdə diqqətlə qarışdırılaraq bircins hala gətirilir, alınmış bircins qarışıq kvarts ampulaya doldurulur. Ampula vakuüm sisteminə qoşularaq havası 10^{-4} mm civə sütununa qədər sorulur. Kvarts ampulaya yerləşdirilmiş komponentlər yüksək temperaturda ($1050\div 1100^\circ\text{C}$) sintez olunmuşdur. 1 saat müddətində yüksək temperaturda sintez prosesindən sonra 24 saat ərzində 800°C temperaturda tablama prosesindən keçirilmişdir.

Sintez olunmuş nümunələrin rentgen-faza analizlərinin nəticələrindən müəyyən olunmuşdur ki, $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$ bərk məhlullarında Al^{3+} ionlarının konsentrasiyasının artması ilə faza keçidi baş vermir bütün bərk məhlulların difraksiya spektrləri ortorombik sinqoniyalı, Fddd fəza qruplu kristal quruluşa uyğun gəlir.

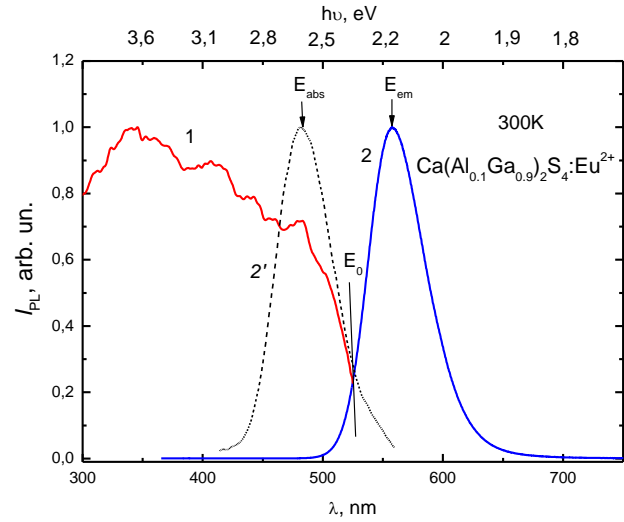
NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏ

Şəkil 1-də otaq temperaturunda ksenon lampadan istifadə olunmaqla $\text{Ca}(\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarının həyəcanlanma və fotolüminessensiya (FL) spektrləri çəkilmişdir. Həyəcanlanma spektri Eu^{2+} ionlarının $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ elektron keçidləri ilə əlaqədardır və dalğa uzunluğunun 310nm-dən 520nm-ə qədər oblastını əhatə edən geniş zolaqdan ibarətdir (Şəkil 1, 1 əyrisi).

$\text{Ca}(\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlulunun FL spektri Eu^{2+} ionlarının $5d \rightarrow 4f$ elektron keçidi ilə əlaqədardır və işığın görünən oblastında geniş intervalda baş verir ($480\div 650\text{nm}$). Şəkildən də görüldüyü kimi FL spektrin maksimumu 558nm -ə uyğun gəlir və işığın dalğa uzunluğunun sarı oblastında intensiv şüalanmaya malikdir (Şəkil 1, 2 əyrisi).

Eu^{2+} sərbəst ionları üçün $4f$ və $5d$ səviyyələri arasındakı enerji fərqi $E_{\text{sər}}=4.19\text{eV}$ təyin edilmişdir [5]. $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarında qırmızı sürüşmə (D) və Stoks sürüşməsinin (ΔS) qiymətləri həyəcanlanma və fotolüminessensiya

spektrləri əsasında güzgü əksi qaydası tətbiq olunaraq müəyyən edilmişdir. $x=0.1$ olan hal üçün bu mənzərə Şəkil 1-də verilmişdir.



Şəkil 1

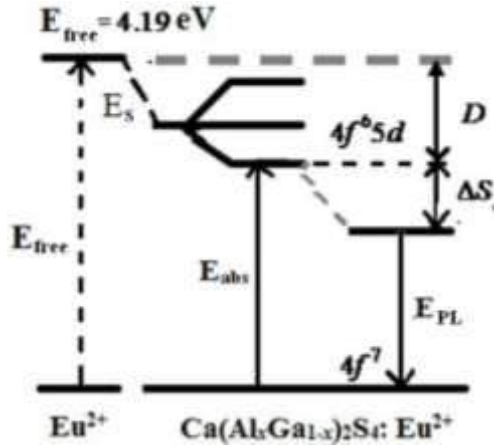
300K temperaturda $\text{Ca}(\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlulunun həyəcanlanma (1), fotolüminessensiya (2) və fotolüminessensiyanın güzgü əksi spektri (2').

Həyəcanlanma və şüalanma spektrlərinin kəşifinə görə sıfırıncı fonon xəttinin enerjisi təyin edilmiş və x -in 0.1 qiyməti üçün $E_0=2.382\text{eV}$ müəyyən olunmuşdur. $4f \rightarrow 5d$ udulma (E_{ud}) və $5d \rightarrow 4f$ şüalanma (E_{FL}) keçidlərinin enerjiləri asılılıqlara uyğun olaraq təyin edilmişdir [9]. Udulma və şüalanma enerjilərindən istifadə edərək qırmızı sürüşməni aşağıdakı düsturlarla təyin edə bilərik [10].

$$E_{FL}=E_{\text{sər}}-D-\Delta S \text{ və } E_{ud}=E_{\text{sər}}-D, \quad (1)$$

harada ki, $E_{\text{sər}}$ - Eu^{2+} sərbəst ionları üçün $4f$ və $5d$ səviyyələrinin enerji fərqi, D - qırmızı sürüşmə, ΔS - Stoks sürüşməsidir. Şəkil 1-dən və (1) düsturundan alınır ki, $\text{Ca}(\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlulu üçün $E_{FL}=2.22\text{eV}$, $D=1.626\text{eV}$, $\Delta S=0.344\text{eV}$ olduqda, udulma enerjisi təxminən 2.564eV qiymətinə malik olur.

Tətbiq olunan qayda əsasında müəyyən edilmiş parametrlərə uyğun olaraq Eu^{2+} ionunun $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$ matrisində energetik vəziyyəti təsvir olunmuşdur (Şəkil 2).



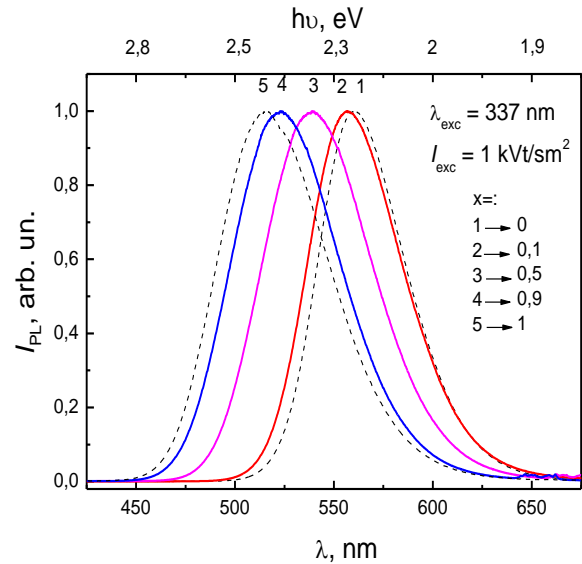
Şəkil 2

Ca(Al_xGa_{1-x})₂S₄:Eu²⁺ bərk məhlullarının kristal sahəsində Eu²⁺ ionunun sxematik təsviri.

Aktivator ionu kristal qəfəsə daxil edildikdə, fotoluminensensiya xassələrinə iki əsas effekt təsir edir: Ağırliq mərkəzinin (sentroid (E_s)) sürüşməsi və Kristal sahənin (E_k) hesabına parçalanma. Bu effektlərin hər ikisi 5d və 4f səviyyələri arasında enerji fərqinə təsir edir və bir qrup bərk məhlullarda FL spektrləri uzun dalğa tərəfə yəni kiçik enerjilərə tərəf bir qrup bərk məhlullarda isə qısa dalğa tərəf yəni böyük enerjilərə tərəf sürüşür. Nəticədə spektrlər qırmızı və mavi sürüşmə kimi təyin edilir. Qırmızı sürüşmə baş verən bərk məhlullarda 5d və 4f səviyyələri arasında enerji fərqi kiçilir. Mavi sürüşmə baş verən bərk məhlulların 5d və 4f səviyyələri arasında enerji fərqi isə böyüyür.

Ca(Al_xGa_{1-x})₂S₄:Eu²⁺ (x=0, 0.1, ..., 0.9, 1) bərk məhlulları üçün otaq temperaturunda çəkilmiş FL spektrlərinə baxılmışdır. x=0, 0.1, 0.5, 0.9 və 1 qiymətləri üçün fotoluminensensiya spektrlərinin maksimumlarının dalğa uzunluqları uyğun olaraq λ_{FL}=560, 558, 538, 522 və 516nm-dir (Şəkil 3). Spektrlərin 44nm qısa dalğalara tərəf sürüşdüyünü aydın görürük, bu da Ca(Al_xGa_{1-x})₂S₄:Eu²⁺ bərk məhlullarının spektrin yaşıl-sarı oblastında intensiv fotoluminensensiya malik olduğunu nümayiş etdirir. Şüalanma piklərinin mavi sürüşməsi sentroid sürüşməsi hesabınadır [8]. Ca(Al_xGa_{1-x})₂S₄:Eu²⁺ bərk məhlullarında Al və Ga ionları kationlardır və anion aşqarları ilə polyarizasiya olunurlar. Güclü polyarizasiya evropiumun 5d elektronları və anionlar arasında qarışıqlıq təsirin yaranmasına gətirir. Ga-un eyni valentliyə malik Al ilə əvəz olun-

ması əks kationların elektromənfilik effektinin artmasına və anion aşqarlarına birləşməsinə gətirir. Buna görə də nəticədə anion və Eu²⁺ ionları arasında polyarizasiya kovalentlik azalır. Bu isə sentroid sürüşməsinin kiçilməsinə səbəb olur. Sentroid sürüşməsinin kiçilməsi şüalanma spektrində mavi sürüşmə ilə özünü göstərir.



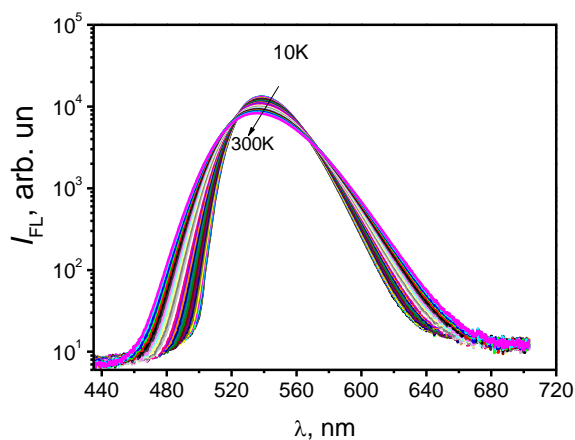
Şəkil 3

Otaq temperaturunda Ca(Al_xGa_{1-x})₂S₄:Eu²⁺ bərk məhlullarının FL (1-5) spektrləri. x-in qiymətlərinə uyğun dalğa uzunluqları: 0 - 560nm, 0.1 - 558nm, 0.5 - 538nm, 0.9 - 526nm və 1 - 51nm.

7% Eu²⁺ ionları ilə aktivləşdirilmiş Ca(Al_{0.5}Ga_{0.5})₂S₄:Eu²⁺ bərk məhlulunun FL intensivliyinin 10÷300K temperatur intervalında necə dəyişdiyinə baxılmışdır (Şəkil 4). Həyəcanlandırıcı mənbə kimi 337nm dalğa uzunluqlu impuls şüalanmasına malik N₂ lazerindən istifadə edilmişdir. Şəkildən də görüldüyü kimi maksimumların vəziyyəti temperaturun dəyişməsi ilə sabit qalır. FL intensivliyi isə temperaturun yuxarı qalxması ilə azalır. temperaturun artması ilə FL intensivliyinin azalması elədə böyük deyil. Belə ki, 10÷300K temperatur intervalında bu azalma 35%-dən aşağıdır. Bu isə tədqiq olunan bərk məhlulun lüminofor kimi üstünlüyünü göstərir.

10K temperaturda buraxılan spektrlərin maksimumları Ca(Al_{0.5}Ga_{0.5})₂S₄:Eu²⁺ bərk məhlulları üçün 538nm dalğa uzunluqluna uyğundur. Qeyd edək ki, temperaturun qiyməti 10K-dən 300K-ə

qədər artdıqca, x -in bütün qiymətlərində FL spektrləri monoton olaraq 28nm genişlənir.



Şəkil 4

Temperaturun 10÷300K intervalında $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlulunun fotoluminenssiya spektrləri. Həyəcanlandırıcı mənbənin dalğa uzunluğu $\lambda_{\text{həy}}=337\text{nm}$ (N_2 -lazeri).

Bu genişlənmənin səbəbi temperaturun artması ilə həyəcanlanmış halda əsas hala enerji keçidlərinin sayının artmasıdır.

NƏTİCƏ

$\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlulların FL spektrlərində 480-650nm dalğa uzunluğunda müşahidə edilən geniş zolaqlı spektrlər Eu^{2+} ionlarının $4f^65d \rightarrow 4f^7$ mərkəz daxili keçidləri ilə bağlıdır və FL spektrlərinin maksimumları x -in dəyişməsilə 560nm-dən 516nm-ə qədər sürüşür. Müəyyən olunmuşdur ki, $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarında Al^{3+} ionlarının miqdarının artması sentroid sürüşməsinə azaldır və nəticədə $5d \rightarrow 4f$ enerji keçidlərinin böyüməsi və FL spektrinə qısa dalğa tərəfə sürüşməsi baş verir. Temperaturun 10÷300K intervalında FL-nin inteqral intensivliyi yüksək stabillik göstərir və temperatur artıqca intensivliyin azalması x -in bütün qiymətləri üçün 35%-dən aşağı olur.

1. S.Yang, C.Stoffers, F.Zhang, et al. *Green phosphor for low-voltage cathodoluminescent applications: $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$* , *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 158-160.
2. G.Bizarri, B.Moine. *On $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor degradation mechanism by vacuum-ultraviolet excitation*, *J. of Apply. Phys.*, **98** (2005) 113528.
3. P.Benalloul, C.Barthou, J.Benoit. *$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{RE}$ phosphors for full colour electroluminescent displays*, *J. Alloys Compds.*, **277** (1998) 709-715.
4. P.F.Smet, D.Poelman, R.L.Van Meirhaeghe. *Blue electroluminescence from multilayered $\text{BaS}:\text{Eu}/\text{Al}_2\text{S}_3$ thin films*, *J. Appl. Phys.*, **95** (2004) 184-190.
5. M.Nazarov, D.Y.Noh, H.Kim. *Structural and luminescent properties of calcium, strontium and barium thiogallates*, *Mat. Chem. and Phys.*, **107**(2008) 456-464.
6. V.Z.Zubelevich, E.V.Lutsenko, A.V.Danilchik et al. *Effect of excitation level on the photoluminescence of barium thiogallate activated with europium and cerium ions*, *J. of Appl. Spec.*, **78** (2011) 234-239.
7. Ki-Young Ko, Young-Duk Huh, Young Rag Do. *Cathodoluminescence and longevity properties of potential $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ($M=\text{Ba}$ or Ca) green phosphors for field emission displays*, *Bull. - Korean Chem. Soc.*, **29** (2008) 822-826.
8. R.Yu, J.Wang, M.Zhang et al. *Luminescence properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ and their potential application for white LEDs*, *J. of the Electrochem. Soc.*, **155** (2008) J290-J292.
9. P.Dorenbos. *Energy of the first $4f^7-4f^65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds*, *Journal of Luminescence*, **104** (2003) 239-260.
10. Б.Г.Тагиев, О.Б.Тагиев, Е.Г.Асадов. *Фотолуминесценция соединений $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$* , *Оптика и спектроскопия*, **122** (2017)780-786.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE PHOTOLUMINESCENCE OF $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$ SOLID SOLUTIONS ACTIVATED WITH EU RARE-EARTH ELEMENT

E.G.ASADOV

The photoluminescence (PL) properties of $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ solid solutions have been studied at the temperature range of 10÷300K. It was determined that, the wide band PL spectrum are formed due to the $4f^65d - 4f^7(^8\text{S}_{7/2})$ transitions of Eu^{2+}

ion. Synthesized solid solutions ($x=0, 0.1, \dots, 0.9, 1$) have been demonstrated intense photoluminescence in the green-yellow range of spectrum and the position of maximums have been shifted 44nm to short wavelength by increasing x . The values of zero phonon energy (E_0), redshift (D) and Stokes shift (ΔS) are determined in the base of excitation and photoluminescence spectra for $x=0.1$.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ Eu

Э.Г.АСАДОВ

В области температур 10÷300К рассмотрены спектры фотолюминесценции (ФЛ) твердых растворов $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$. Показано, что широкополосные спектры ФЛ обусловлены $4f^65d-4f^7(^8S_{7/2})$ переходами ионов Eu^{2+} . При изменении x в интервале $x=0, 0.1, \dots, 0.9, 1$ спектры ФЛ смещаются в сторону коротких длин волн на 44нм, что указывает на наличие интенсивной ФЛ исследуемых твердых растворов в желто-зеленой области. Значения энергии нулевой фонной линии красного и стоксового смещений для случая $x=0.1$ были определены на основании спектров возбуждения и ФЛ.