

PACS: 72.80.Ey, 78.20, 85.60.G

Eu NADİR TORPAQ ELEMENTİ İLƏ AKTİVLƏŞDİRİLMİŞ CaS BİRLƏŞMƏSİNİN FOTOLÜMİNESSENSIYA VƏ İNFRAQIRMIZI SPEKTROSKOPİYASI

T.N.MƏMMƏDOVA

AMEA Fizika İnstitutu
AZ1143, Bakı, H.Cavid pr., 131
tutu98m@gmail.com

Daxil olub: 07.05.2021
Çapa verilib: 17.09.2021

Açar sözlər: Fotoluminensensiya, ağ işıq diodu, infraqırmızı spektroskopiya, enerji keçidi.

GİRİŞ

Yarımqeçiricilər fizikasının öyrənilməsi özündə bir sıra məsələləri bir problem kimi birləşdirir ki, bunlar da kvant elektronika, spektroskopiya, kristallografiya və s. istiqamətlərdir. Bir sıra sahələrdə bu istiqamətlər artıq öz təbii sahəsinə gəlib çatmışdır ki, bu da nadir torpaq ionları ilə aktivləşdirilmiş kristalların öyrənilməsindən ibarət olmuşdur [1-4]. Müxtəlif tərkibli nadir torpaq ionları ilə aktivləşdirildikdə aşağıdakı bir sıra məsələlərin həllini tapmaq mümkün olur: şüalanmanın kvant çıxışının artması, enerjinin 4f elektronlarına effektiv şəkildə ötürülməsi, şüalanma mərkəzlərinin yaranması, bu mərkəzlərə həyəcanlanmanın ötürülmə üsulunun təyini və şüalanmaya uyğun elektron keçidlərinin təyini və s. [5-6] Işıq diodlarında təbiiq olunması məqsədilə ağ işığın alınması üçün yeni effektiv lüminofor materialların alınması və ya hal-hazırda mövcud olan lüminoforların təkmilləşdirilməsi bu sahədə müasir elm və texnologiyanın qarşısında duran əsas problemlərdəndir.

Məlumdur ki, ağ işıq diodlarının yaradılmasında yaşıl və qırmızı şüalanmaya malik lüminoforlar təbiiq edilir [7]. Belə ki, ağ işığın alınmasında zəruri olan üçüncü - mavi rəngli şüalanma, təbiiq edilən diodun özünün şüalanması hesabına əldə olunur. Bu səbəbdən də istifadə edilən lüminoforların effektiv həyəcanlanma oblastının mavi oblastda olması yekunda ağ işıq diodlarının səmərəli işləməyini təmin edir. Artıq kommersiya səviyyəsinə çıxmış yaşıl rəngli şüalanmaya malik lüminoforlar kifayət qədər çoxdur. Lakin bu işdə əsas problem qırmızı oblastda şüalanmaya malik lüminoforların yaradılması və təkmilləşdirilməsidir ki, bu zaman bir çox hallarda yaradılması material bütün tələbləri ödəyə bilmir. Qeyd edilən istiqamət üzrə ən effektiv materiallardan biri kimi Eu nadir torpaq elementi ilə aktivləşdirilmiş CaS birləşməsinə göstərmək olar [5]. Ucuz sintez texnologiyası, fiziki və kimyəvi təsirlərə qarşı dayanıqlığı, eləcə də effektiv həyəcanlanma və şüalanma oblastına görə ağ işıq diodlarının yaradılmasında CaS:Eu birləşməsi uğurla istifadə oluna biləcək materialdır. Bu istiqamətdə təbiiq perspektivlərinin araşdırılmasında ən effektiv metod əlbəttə ki, onun şüalanma xassələrinin araşdırılmasıdır. Bununla yanaşı birləşmənin infraqırmızı spektroskopiyası material daxilində rabitələrin aşkar edilməsi onun qu-

REFERAT

Eu nadir torpaq elementi ilə aktivləşdirilmiş CaS birləşməsi bərk cisim reaksiyası ilə sintez edilmişdir. Sintezi edilmiş nümunələrin həyəcanlanma və fotoluminensensiya spektrləri dalğa uzunluğunun görünən oblastında tədqiq edilmişdir. Fotoluminensensiya spektrindən müəyyən edilmişdir ki, şüalanma Eu^{2+} ionlarının keçidləri hesabına baş verir. Həm CaS, həm də CaS:Eu birləşmələrinin infraqırmızı spektroskopiyası (FTIR) analizləri aparılmış və müqayisəli şəkildə təhlil edilmişdir. FTIR spektroskopiyasına əsasən sintez edilmiş nümunələrdə CaS və CaS:Eu birləşmələrini təşkil edən atomlar arasında rabitələrin təbiiqi araşdırılmışdır.

forlar təbiiq edilir [7]. Belə ki, ağ işığın alınmasında zəruri olan üçüncü - mavi rəngli şüalanma, təbiiq edilən diodun özünün şüalanması hesabına əldə olunur. Bu səbəbdən də istifadə edilən lüminoforların effektiv həyəcanlanma oblastının mavi oblastda olması yekunda ağ işıq diodlarının səmərəli işləməyini təmin edir. Artıq kommersiya səviyyəsinə çıxmış yaşıl rəngli şüalanmaya malik lüminoforlar kifayət qədər çoxdur. Lakin bu işdə əsas problem qırmızı oblastda şüalanmaya malik lüminoforların yaradılması və təkmilləşdirilməsidir ki, bu zaman bir çox hallarda yaradılması material bütün tələbləri ödəyə bilmir. Qeyd edilən istiqamət üzrə ən effektiv materiallardan biri kimi Eu nadir torpaq elementi ilə aktivləşdirilmiş CaS birləşməsinə göstərmək olar [5]. Ucuz sintez texnologiyası, fiziki və kimyəvi təsirlərə qarşı dayanıqlığı, eləcə də effektiv həyəcanlanma və şüalanma oblastına görə ağ işıq diodlarının yaradılmasında CaS:Eu birləşməsi uğurla istifadə oluna biləcək materialdır. Bu istiqamətdə təbiiq perspektivlərinin araşdırılmasında ən effektiv metod əlbəttə ki, onun şüalanma xassələrinin araşdırılmasıdır. Bununla yanaşı birləşmənin infraqırmızı spektroskopiyası material daxilində rabitələrin aşkar edilməsi onun qu-

ruluğu haqqında vacib məlumatların alınmasına imkan verir.

Yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alaraq Eu nadir torpaq elementi ilə aktivləşdirilmiş CaS birləşməsinin fotoluminensensiya və infraqırmızı spektroskopiyası tədqiqatları aparılmış və alınan nəticələr ətraflı şərhlənmişdir.

TƏCRÜBƏ

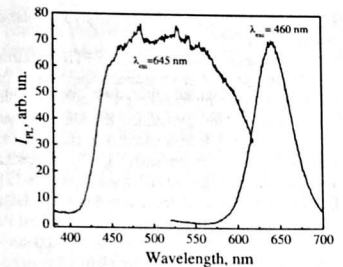
Tədqiqat obyektini kimi seçilmiş birləşmələr mərhələli şəkildə sintez edilmişdir. İlk mərhələdə CaS birləşməsi kalsium karbonatın hidrogen sulfid mühitində 900^oS temperaturda 24 saatlıq parçalanma reaksiyası ilə sintez edilmişdir. Işın gedişi zamanı CaS mikrotozlarından başqa sistemdə yaranan əlavə qazlar arqon (Ar) qazı vasitəsilə qovularaq 40%-li KOH və ya NaOH məhlulunda neytrallaşdırılır. İkinci mərhələdə isə EuF₃ birləşməsi ilə CaS birləşməsinin stexiometrik qarışığı yüksək keyfiyyətli kvarts ampulada 1100^oS temperaturda və yüksək vakuunda bərk cisim reaksiyası ilə 2 saat müddətində sintez edilmişdir. Sintezi prosesindən sonra sobanın temperaturu tədricən 700^oS-yə qədər azaldılmış və həmin temperaturda 6 saat termik dərmləmə prosesi aparılmışdır. Termik dərmləmədən sonra nümunənin kristallaşma xüsusiyyətlərindəki yaxşılaşma rentgen difraksiya analizlərindən təsdiq edilmişdir.

Nümunələrin fotoluminensensiya spektrləri "Perkin Elmer LS-55" qarğusunda dalğa uzunluğunun görünən oblastında (400-600nm) çəkilmişdir. Həyəcanlanma mənbəyi kimi ksenon lampadan istifadə edilmişdir. Infraqırmızı spektrləri "Varian 640 FT-IR" cihazında dalğa ədədinin (fəza tezliyinin) 400-4000sm⁻¹ diapozonunda tədqiq edilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏ

FOTOLÜMİNESSENSIYA ANALİZİ

Şəkil 1-də Eu²⁺ ionları ilə aktivləşdirilmiş CaS birləşməsinin həyəcanlanma və fotoluminensensiya spektrləri verilmişdir.



Şəkil 1

CaS:Eu birləşməsinin həyəcanlanma (qırmızı) və fotoluminensensiya (qara) spektrləri.

Həyəcanlanma spektrinin (qırmızı) ən intensiv intervalı 450-550nm dalğa uzunluğu oblastını əhatə edir. Alınan spektr təsdiq edir ki, CaS:Eu²⁺ birləşməsinin effektiv həyəcanlanma oblastı mavi işıq diodunun dalğa uzunluğuna (460nm) əhatə gəlir, hansı ki, işıq diodlarının yaradılmasında əsas şərtlərdən biri effektiv həyəcanlanma oblastının mavi işığa uyğun gəlməsidir.

CaS:Eu²⁺ birləşməsinin fotoluminensensiya spektri (qara) tok maksimuma geniş zolaqlı şüalanma zolağından ibarətdir. Şüalanma spektrinin maksimumu dalğa uzunluğunun qırmızı (650nm) oblastına uyğun gəlir, hansı ki, ağ işıq diodlarının alınması ən aktual problemlərdən biri də qırmızı rəngin alınmasıdır. Müşahidə olunan həyəcanlanma və şüalanma spektrləri Eu²⁺ ionlarının 4f konfiqurasiyasının həyəcanlanması 4f⁶5d səviyyəsi və əsas ⁸S_{7/2} arasındakı energetik keçidlər hesabına yaranır.

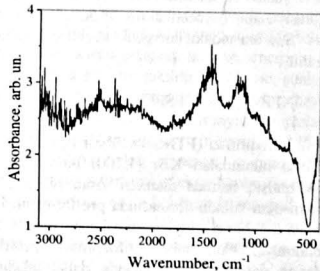
İNFRAQIRMIZI SPEKTROSKOPİYA

Infraqırmızı (FTIR) təcrübəsi üçün CaS və CaS:Eu nümunələri KBr (1:100) birləşməsi ilə bərk qarışıq halında diametri 7mm hündürlüyü 1mm olan silindri formasında presformanın köməyilə 0,5kN/sm² təsəyidə presləmə yolu ilə hazırlanmışdır. Nümunələrin infraqırmızı spektrləri "Varian 640 FT-IR" cihazında dalğa ədədinin (fəza tezliyinin) 400-4000sm⁻¹ diapozonunda tədqiq edilmişdir. CaS və CaS:Eu nümunələrinin

FTIR spektrləri ayrı-ayrılıqda müqayisəli olaraq öyrənilmişdir.

İlk olaraq təmiz halda CaS-in FTIR spektrlərinə baxılmışdır. İlk yarışmada spektrdə dalğa ədədinin 833 sm^{-1} qiymətində pik müşahidə edilir. Dalğa ədədinin bu qiymətində müşahidə olunan pik Ca-S rabitəsi ilə izah etmək olar. Baxmayaraq ki, bir çox ədəbiyyatlarda Ca-S rabitəsinə 950-1000 sm^{-1} dalğa ədədi uyğun gəlir [8-12]. Qeyd edək ki, Ca-S rabitələrinə uyğun gələn dalğa ədədinin sürüşməsi ola bilsin ki, sintez prosesi ilə əlaqəlidir. Digər tərəfdən dalğa ədədinin 400- sm^{-1} -dən kiçik qiymətlərində yeni bir pikin izləri müşahidə olunur ki, bunu da Ca-O rabitələri ilə izah etmək olar. Eyni zamanda, böyüdülmüş spektrdə də iki pik müşahidə olunur. Dalğa ədədinin 1470 sm^{-1} qiymətində müşahidə olunan pik C-O rabitəsi ilə izah olunur. Bu isə, ehtimal olunur ki, sintez prosesinde (CaCO₃) və ya atmosferdə az miqdarda CO₂ qazının adsorbsiyasının nəticəsidir. Digər tərəfdən dalğa ədədinin 3250 sm^{-1} qiymətində müşahidə olunan pik adətən güclü hidrogen rabitəsi ilə izah olunur. Bəzi ədəbiyyatlarda isə, dalğa ədədinin bu qiymətində S-O və hidrogen rabitəsinin mümkünlüyü də qeyd edilir. Qeyd edək ki, CaS nümunəsinin FTIR spektrində yalnız Ca-S rabitəsinə izah edilən 833 sm^{-1} dalğa ədədində güclü signal müşahidə edilmişdir. Mövcud digər piklər isə çox zəifdir və bu onu deməyə əsas verir ki, digər rabitələr nümunə daxilində çox az miqdarda mövcuddur.

Eu atomları ilə aşkarlanmış CaS:Eu nümunəsinin FTIR spektrlərini Şəkil 2-də vermişdir.



Şəkil 2
CaS:Eu birləşməsinin FTIR spektri.

İlk öncə qeyd edək ki, spektrin nisbətən böyük dalğa ədədlərinə uyğun gələn hissəsində xarakterik müşahidə edilmişdir ki bu da sintez prosesinde nümunə tərəfindən udulan su molekulları ilə əlaqəlidir. Məhz bu səbəbdən spektrin sözügedən aralıq təqdim edilməmişdir. CaS:Eu nümunəsinin FTIR spektrində dalğa ədədinin 3100-400 sm^{-1} aralığında ümumilikdə 9 fərqli piklər müşahidə edilmişdir.

Dalğa ədədinin 400 sm^{-1} qiyməti ətrafında müşahidə edilən yarımpikin intensivliyinin artması, bu nümunədə təmiz nümunə ilə müqayisədə C-O rabitələrinin nisbətən artmasının nəticəsidir. Digər tərəfdən dalğa ədədinin 870 sm^{-1} qiymətində müşahidə olunan pik sırf Ca-S rabitələrini izah edir. Bu pikin nisbətən zəif olması onu göstərir ki, Ca-S rabitəsinin konsentrasiyası aşqarlanmadan sonra azalmışdır. Malumdur ki, nisbətən yuxarı temperaturalarda qızdırma zamanı CaS nümunəsi daxilində SO₂ ionlarının konsentrasiyası kəskin artır (4). Qeyd edək ki, təqdim olunan işdə Eu atomları vakuuma CaS-ə aşqarlanmışdır. Belə olan halda ehtimal olunur ki, SO₂ ionları ilə yanaşı Eu-S rabitələri də yaranmışdır (5). Məhz bu səbəbdən dalğa ədədinin 1150 sm^{-1} qiyməti ətrafında güclü signal müşahidə edilmişdir. Bu isə ya Eu-S ya da SO₂ anionundakı S-O rabitəsində mövcud olan asimmetrik uzununa (asymmetric stretching) rəqs ilə əlaqəlidir (assignable to S-O stretching vibrations in the SO₂⁻⁴ anion).

Digər tərəfdən, dalğa ədədinin 670 sm^{-1} və 980 sm^{-1} qiymətlərində müşahidə olunan zəif piklər Si-O rabitələrinin əyilmə (bending) rəqsləri ilə əlaqəlidir (6-8). Dalğa ədədinin 1435 sm^{-1} qiymətinə uyğun pik öncə qeyd etdiyimiz kimi C-O rabitəsinə izah edilir. 1800 sm^{-1} dalğa ədədində müşahidə olunan zəif pik çox güman ki, H-O-H əyilmə rabitələrini izah edir (7,8). Digər tərəfdən dalğa ədədinin 2350 sm^{-1} və 2530 sm^{-1} qiymətləri R-OH, Ca-OH və ya O-H uzununa rabitələri izah edir.

NƏTİCƏ

CaS və CaS:Eu birləşmələri bərk cisim reaksiyası ilə sintez edilmişdir. CaS:Eu birləşməsinin həyəcənlanma və fotoluminessensiya spektrlərindən müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmə üçün effektiv həyəcənlanma oblastı mavi işıq diodunun

şüalanmasına (460nm) uyğun gəlir. Müəyyən edilmişdir ki, birləşmədə fotoluminessensiya spektri müşahidə olunması Eu²⁺ ionlarının 4f⁶5d → ⁸S_{7/2} enerji keçidi hesabınadır. İnfraqırmızı spektroskopiyada dalğa ədədinin 833 sm^{-1} qiymətində pik müşahidə edilir ki, həmin pik Ca-S rabitəsi ilə izah etmək olar. Baxmayaraq ki, bir çox ədəbiyyatlarda Ca-S rabitəsinə 950-1000 sm^{-1} dalğa ədədi uyğun gəlir. Dalğa ədədinin qiymətindəki sürüşmənin sintez prosesi ilə əlaqədar olduğunu güman etmək

olur. CaS:Eu nümunəsinin FTIR spektrində dalğa ədədinin 3100-400 sm^{-1} aralığında ümumilikdə 9 fərqli piklər müşahidə edilmişdir. Müşahidə olunan bütün piklər maddənin təşkil edən atomların rabitələri ilə ətraflı izah edilmişdir.

Bu iş Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkişafı Fondunun maliyyə yardımı ilə yerinə yetirilmişdir. Qrant №EIF-BGM-3-BRFTF-2+2017-15/01/1-M-04.

1. M.S.Leaenya, E.V.Lutsenko, M.V.Rzheutski, V.N.Pavlovskii, G.P.Yablonskii, T.G.Naghiyev, B.G.Tagiev, S.A.Abushev, O.B.Tagiev. *Photoluminescence of Ca,Ba_{1-x}Ga_xS₂:Eu²⁺ solid solutions in wide excitation intensity and temperature intervals*, *Journal of Luminescence*, **181** (2017) 121-127.
2. B.G.Tagiyev, O.B.Tagiyev, A.L.Mammadov, Vu Xuan Quang, T.G.Naghiyev, S.H.Jabarov, M.S.Leoenya, G.P.Yablonskii, N.T.Dang. *Structural and luminescence properties of Ca,Ba_{1-x}Ga_xS₂:Eu²⁺ chalcogenide semiconductor solid solutions*, *Physica B: Condensed Matter*, **478** (2015) 58-62.
3. B.G.Tagiev, O.B.Tagiev, T.G.Nagiev, S.G.Asadulaeva, M.S.Leoenya, G.P.Yablonskii, S.A.Abushev. *Luminescence of Ca_{1-x}Ba_xGa₂S₄ crystals activated by Eu²⁺ and Er³⁺ ions*, *Optics and Spectroscopy*, **118** (2015) 389-392.
4. M.S.Leaenya, E.V.Lutsenko, N.V.Rzheutskij, V.N.Pavlovskii, G.P.Yablonskii, T.G.Nagiev, B.G.Tagiev, S.A.Abushev, O.B.Tagiev. *Photoluminescence of Ca,Ba_{1-x}Ga_xS₂ solid solutions activated by Eu²⁺ ions*, *Journal of Applied Spectroscopy*, **82** (2015) 248-253.
5. L.Yang, N.Zhang, R.Zhang, B.Wen, H.Li, X.Bian. *A CaS:Eu based red-emitting phosphor with significantly improved thermal quenching resistance for LED lighting applications*, *Materials Letters*, **129** (2014) 134-136.
6. I.Oftedal. *Die Gitterkonstanten von CaO, CaS, CaSe, CaTe*, *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*, **128** (1927) 135-158.
7. Yo.N.Ahn, K.D.Kim, G.Anoop, G.S.Kim, J.S.Yoo. *Design of highly efficient phosphor-converted white light-emitting diodes with color rendering indices (RI-R15) ≥95 for artificial lighting*, *Scientific Report*, **9** (2019) 16848.
8. H.Böke, S.Akkurt, S.Ozdemir et al. *Quantification of CaCO₃-CaSO₃·0.5H₂O-CaSO₄·2H₂O mixtures by FTIR analysis and its ANN model*, *Materials Letters*, **58**(5) (2004) 723-726.
9. Zh.Song, M.Zhang, Ch.Ma. *Study on the oxidation of calcium sulfide using TGA and FTIR*, *Fuel Processing Technology*, **88** (2007) 569-575.
10. I.V.Pekov, N.V.Chukanov, S.N.Britvin et al. *The sulfate anion in ettringite-group minerals: a new mineral species hielscherite, Ca₃(OH)₆(SO₄)₂(SO₃)·11H₂O, and the thaumassite-hielscherite solid-solution series*, *Mineralogical Magazine*, **76**(5) (2012) 1133-1152.
11. S.E.Bogushevich, G.N.Lysenko. *Spectroscopic Study of Calcium Sulfite Thermolysis*, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **54** (2009) 618-623.
12. L.Lu, X.Zhang, Z.Bai et al. *Synthesis and characterization of IR up-conversion material CaS:Eu, Sm by low-temperature combustion synthesis meth. Materials Research Bulletin*, **44** (2009) 207-210.

PHOTOLUMINESCENCE AND INFRARED SPECTROSCOPY OF CaS COMPOUNDS ACTIVATED BY EU RARE-EARTH ELEMENT

T.N.MAMMADOVA

Eu activated CaS compound was synthesized by conventional solid state reaction at high temperature and vacuum. Photoluminescence excitation and emission spectra were investigated in the visible range of wavelength. Based on the photoluminescence spectra, it was determined that the emission spectra is due to the electronic transition of Eu²⁺ ions. Infrared

spectroscopy investigations were carried out for both CaS and CaS:Eu compounds and comparatively analyzed in detail. Based on the FTIR spectroscopy, the nature of the bonds between atoms in the CaS vs CaS:Eu compounds were studied.

ФОТОЛОМИНЕСЦЕНЦИЯ И ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СОЕДИНЕНИЙ CaS, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ Eu

T.N.MAMÉDOVA

Соединение CaS, активированное ионами Eu^{2+} , было синтезировано обычной твердофазной реакцией при высокой температуре и вакууме. Исследованы спектры возбуждения и излучения фотолуминесценции в видимом диапазоне длин волн. На основании спектров фотолуминесценции было определено, что спектры излучения обусловлены электронным переходом ионов Eu^{2+} . Инфракрасные спектроскопические исследования были проведены как для соединений CaS, так и для CaS:Eu и сравнительно подробно проанализированы. На основе ИК-Фурье спектроскопии изучена природа связей между атомами в соединениях CaS vs CaS:Eu.