

PACS: 76.30.,78.55.,78.60.

CAGa₂S₄:Eu²⁺ BİRLƏŞMƏSİNDƏ FOTOLÜMINESSENSİYANIN KİNETİKASINA VƏ EFFEKTİVLİYİNƏ XARİCİ AMİLLƏRİN TƏSİRİ

E.Q. Əsədov

Azərbaycan MEA Fizika İnstitutu

CaGa₂S₄:Eu²⁺ birləşməsinin FL spektrləri 20 K və 300K temperaturlarda və xarici həyəcanlaşdırıcı şüanın güc sıxlığının geniş intervalında ($3.5 \cdot 10^2 - 1,4 \cdot 10^6$ Vt/sm²) ölçülmüşdür və FL effektivliyinin (η_{FL}) xarici həyəcanlanma mənbəyinin güc sıxlığından asılı olaraq sabit qaldığı və azaldığı interval təyin edilmişdir. Həmçinin CaGa₂S₄:Eu²⁺ birləşməsinin FL kinetikasına güc sıxlığının 3.5 kVt/sm² və 100 kVt/sm² qiymətlərində temperaturun təsiri araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, FL-in davam etmə müddəti güc sıxlığının aşağı qiymətlərində monoeksponensialdır. Güc sıxlığının böyük qiymətlərində yavaş və sürətli komponentlərin yaşama müddətləri hesablanmışdır. Temperatur və güc sıxlığından asılı olaraq FL-in davam etmə müddətlərinin qiymətləri təyin edilmişdir.

Açar sözlər: Fotolüminessensiya, həyəcanlanma, nadir torpaq elementi, effektivlik, yaşama müddəti, kinetika, lüminofor, evropium.

GİRİŞ

Müasir dövrdə spektrin görünən oblastında görüntüləmə və işıqlandırma texnologiyaları üçün qurğuların yaradılması məqsədilə yüksək effektivliyə malik lüminoforların alınması bu sahədə ən vacib problemlərdən biridir. Bu baxımdan nadir torpaq elementləri ilə aktivləşdirilmiş barium tioqallat (BaGa₂S₄), kalsium tioqallat (CaGa₂S₄) və stronsium tioqallat (SrGa₂S₄) xalkogenid yarımcəhəziciləri perspektivli lüminessent materiallar kimi diqqət cəlb edirlər [1-7].

Pb ilə aşqarlanmış CaGa₂S₄ birləşməsinin fotolüminessensiya xüsusiyyətləri [8] işində tədqiq olunmuşdur. Bu birləşmədə yarımənin dalğa uzunluğu 200 nm olan parlaq genişzolaqlı lüminessensiya müşahidə olunmuşdur. Fotolüminessensiya və həyəcanlanma spektrlərinin müşahidəsindən təyin olunmuşdur ki, CaGa₂S₄-də Pb aşqarı Tl^+ tipli mərkəzlərə malikdir. Sönmə əyriləri və FL intensivliyindən sönmənin iki komponenti müəyyən edilmişdir. Bu komponentlər: qısa- $\sim 10^{-8}$ san və uzun- $\sim 10^{-6}$ san təşkil edir. Təcrübi nəticələr göstərmişdir ki, burada elektronların $^1S_0(6s_2)$ əsas səviyyəsindən 3P_1 , 3P_2 və $^1P_1(6s6p)$ həyəcanlanmış hallara iki həyəcanlanma prosesi baş verir: birbaşa optik həyəcanlanma və dolaylı tələ səviyyələri hesabına həyəcanlanma. Bu hadisə Pb ilə aşqarlanmış CaGa₂S₄ birləşməsinin fotolüminessensiyasında ilk dəfə müşahidə olunmuşdur.

CaGa₂Se₄ kristalında maksimumu 571nm-ə uyğun olan geniş zolaqlı FL-ə Eu²⁺ ionunun mərkəzdaxili $4f^{65}d^1 \rightarrow 4f^7$ keçidi ilə bağlıdır. FL intensivliyinin temperatur asılılığından ($\lg I - 10^3/T$) aktivasiya enerjisi ($E_a=0,04$ eV) təyin olunmuşdur. $\lg I \sim t$ asılılığının meyilliyinə görə isə CaGa₂Se₄ kristalında Eu²⁺ ionlarının həyəcanlanmış hallarda yaşama müddəti təyin olunmuşdur (3,8 mks) [9]. Müşahidə olunmuşdur ki, göstərilən koordinatlarda lüminessensiyanın sönməsi xətti xarakter daşıyır, yəni lüminessensiyanın sönməsi $I = I_0 e^{-t/\tau}$ eksponensial qanuna tabe olur.

Eu nadir torpaq elementi lüminessensiya aktivatorları arasında ən çox yayılan elementlərdəndir. Eu²⁺ ionundan şüalanma $4f^{65}d^1 \rightarrow 4f^7 5d$ elektron keçidləri hesabına baş verir və müxtəlif matrisalar daxilində işığın spektral diapazonunda ultrabənövşəyi oblastdan infraqırmızı oblasta qədər istənilən nöqtədə şüalanma xüsusiyyətlərinə malikdir [10]. Buna görə də Eu²⁺ müxtəlif matrisalara daxil etməklə müxtəlif rəngli ekranların yaradılması mümkündür.

Təqdim olunan işdə CaGa₂S₄:Eu²⁺ birləşməsinin fotolüminessensiyasının kinetikasına və effektivliyinə xarici amillərin təsiri araşdırılmışdır. FL effektivliyinin güc sıxlığından asılı olaraq sabit qaldığı və azaldığı intervalı təyin edilmiş, həmçinin CaGa₂S₄:Eu²⁺ birləşməsində FL-in sönmə kinetikasından yaşama müddətinin yavaş və sürətli komponentinin temperaturdan asılı olaraq necə dəyişdiyi göstərilmişdir.

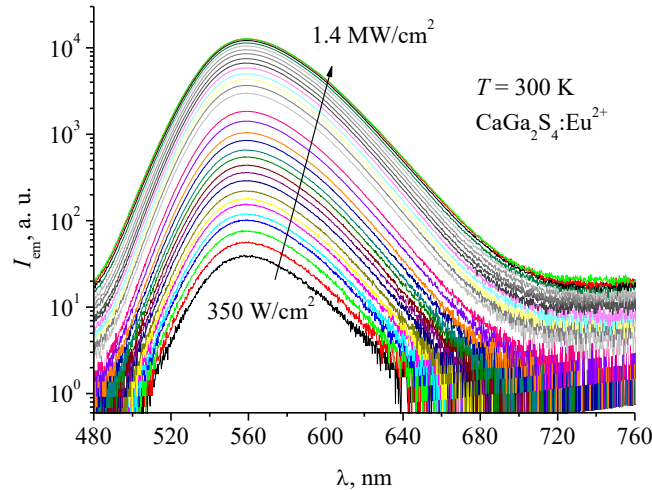
EKSPERİMENT

$\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ birləşməsi CaS 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 kvarts ampulada Ar təsirsiz qazının atmosferində narin 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 birləşməsi isə kvarts ampulada xüsusi təmizliyə malik Ga və S elementlərindən sintez edilmişdir. Ga_2S_3 birləşməsi 1150°C temperaturda havası sorulmuş kvarts ampulada bərk cisim reaksiyası ilə 2 saatlıq proses nəticəsində alınmışdır. İkinci mərhələdə isə lüminoforun tərkib komponentləri olan CaS və Ga_2S_3 ikiqat birləşmələri narin toz halına salınır və birləşmələr stexiometrik nisbətlərdə diqqətlə qarışdırılaraq bircins hala gətirilir, alınmış bircins qarışıq kvarts ampulaya doldurulur. Ampula vakuum sisteminə qoşularaq havası 10^{-4} mm civə sütununa qədər sorulur. İçərsində komponentlərin qarışığı olan ampulanı birtemperaturlu qeyri-standart elektrik sobasına yerləşdiririk. Sobanın temperaturu BRT-2 tipli yüksək dəqiqliyə ($\Delta t \pm 0,5^\circ\text{C}$) malik temperatur tənzimləyicisi vasitəsilə tənzimlənir. Sintez, 1 saat ərzində 1100°C temperaturda aparılmış, sonra isə 24 saat ərzində 800°C temperaturda tablama prosesindən keçirilmişdir.

Sintez olunmuş birləşmənin rentgen-faza analizinin nəticəsindən müəyyən olunmuşdur ki, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ birləşməsi ortorombik sinqoniyalı, Fddd fəza qruplu kristal quruluşa uyğun gəlir.

NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏ

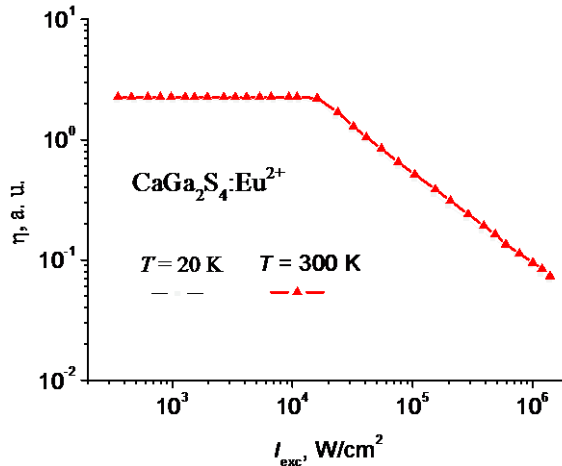
Eu^{2+} ionu ilə aktivləşdirilmiş CaGa_2S_4 birləşməsinin FL spektrləri 300K temperaturda $\lambda=337,1$ nm şüa ilə həyəcanlandırılmış və xarici həyəcanlandırıcı şüanın güc sıxlığının geniş intervalında ($3,5 \cdot 10^2 - 1,4 \cdot 10^6$ Vt/sm^2) ölçülmüşdür (şək.1). Şəkildən görüldüyü kimi xarici həyəcanlandırıcı mənbənin gücünün artması ilə şüalanma zolağının intensivliyi də artır, lakin FL spektrlərinin maksimumlarının vəziyyəti və spektrlərin forması dəyişmir. Həyəcanlanma səviyyəsinin artması ilə intensivliyin də artması çox güman ki, matrisada evropium ionlarının yaxşı həll olması və izolyasiya olunmuş şüalanma mərkəzlərinin əmələ gəlməsi ilə bağlıdır [11].



Şək. 1. Həyəcanlanma səviyyəsinin müxtəlif qiymətlərində $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ birləşməsinin FL spektri ($\lambda=337,1$ nm, N_2 -lazer)

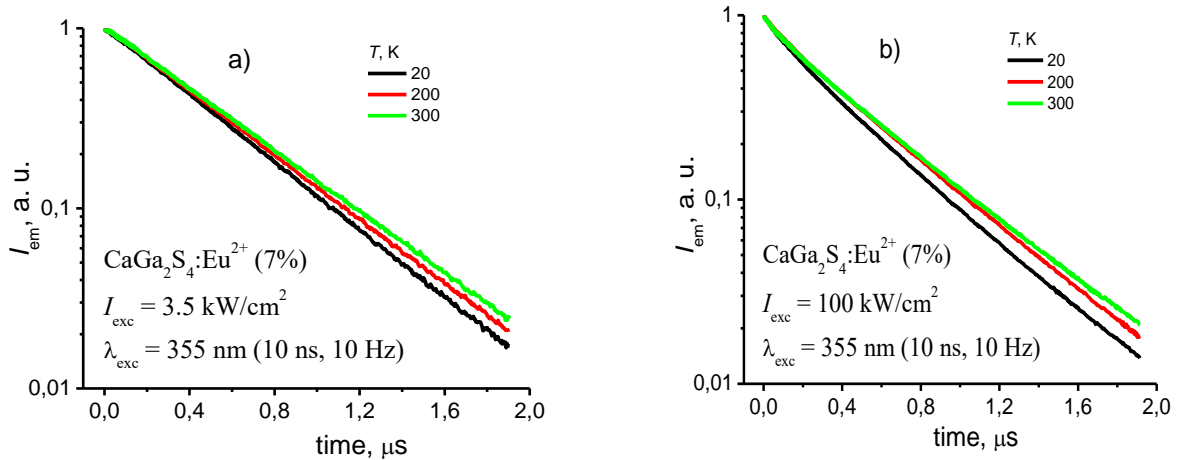
Şək 2 – də $\lambda=337,1$ nm dalğa uzunluqlu şüa ilə həyəcanlanmış $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ birləşməsinin 20 və 300K -də FL effektivliyinin (η_{FL}) xarici həyəcanlanma mənbəyinin güc sıxlığından asılılığı göstərilmişdir. Güc sıxlığının $3 \cdot 10^2 \div 2 \cdot 10^4$ Vt/sm^2 intervalında $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ birləşməsinin FL-in effektivliyi öz sabit qiymətini saxlayır. Güc sıxlığının $2 \cdot 10^4$ Vt/sm^2 qiymətindən yuxarı qiymətlərdə FL-in effektivliyi düşməyə başlayır və güc sıxlığının 10^6 Vt/sm^2 qiymətinə kimi effektivliyin xeyli azalması baş verir. Xarici həyəcanlanma mənbəyinin güc sıxlığının 10^6 Vt/sm^2 qiymətindən $3 \cdot 10^2$ Vt/sm^2 qiymətinə kimi sonrakı azalması intensivliyin əvvəlki səviyyəsinin bərpasına gətirib çıxarır

ki, bu da materialda deqradasiyanın olmadığını göstərir. Şəkildən də aydın görünür ki, temperatur FL-in effektivliyinə təsir etmir, 20 və 300 K-də effektivliklər üst-üstə düşür [11, 12].



Şəkil 2. $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ birləşməsinin 20 və 300 K-də FL effektivliklərinin həyəcanlanma səviyyəsinə asılılığı

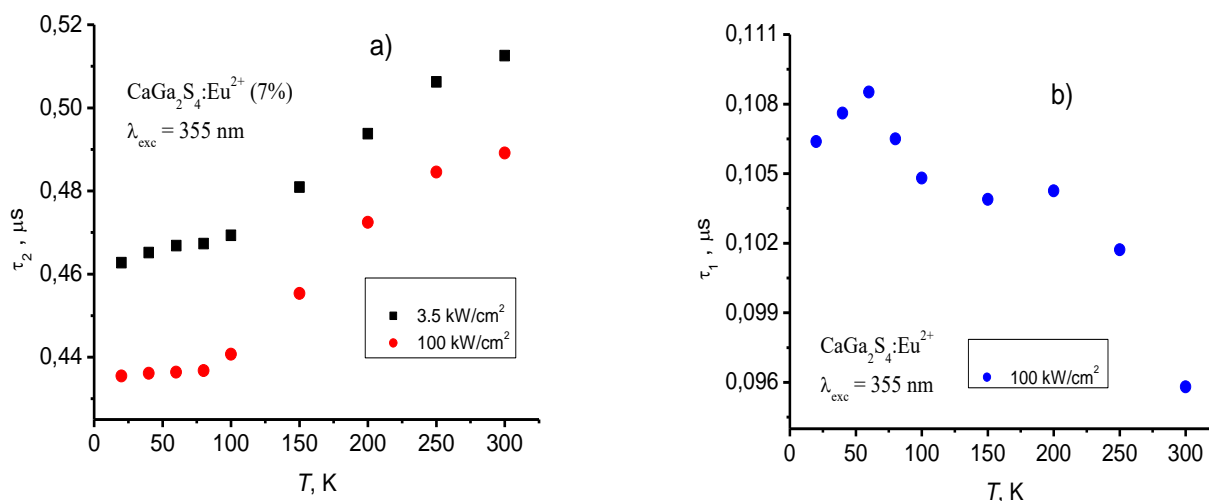
$\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ birləşməsinin müxtəlif temperaturalarda və $\lg I \sim t$ koordinatlarında kinetikasi təsvir olunmuşdur. $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ birləşməsinin FL-in sönmə kinetikasına temperaturun təsirini öyrənmək üçün həyəcanlandırıcı mənbə kimi 355 nm dalğa uzunluqlu 10 nsan tərtibində impuls şüalanmasına malik idarə olunan Nd:YAG lazerindən istifadə olunub. Temperaturun 20K, 200K və 300K qiymətlərində FL-in sönmə kinetikasını tədqiq etmək üçün xarici həyəcanlandırıcı mənbənin güc sıxlığının $3.5 \text{ kVt}/\text{sm}^2$ və $100 \text{ kVt}/\text{sm}^2$ qiymətlərindən istifadə olunmuşdur (şəkil 3 a və b).



Şəkil 3. $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ (7%) birləşməsində FL-nin 20 K, 200 K və 300 K temperaturalarda sönmə kinetikasi (a- $3.5 \text{ kVt}/\text{sm}^2$, b- $100 \text{ kVt}/\text{sm}^2$)

Eu^{2+} ionlarının kütlə payı 7% olan CaGa_2S_4 birləşməsinin temperaturdan asılı olaraq sönmə kinetikasi xarici həyəcanlandırıcı mənbənin güc sıxlığının $3.5 \text{ kVt}/\text{sm}^2$ qiymətində tədqiq olunub. Spektrlərdən görünür ki, FL-in sönmə kinetikasi temperaturdan asılı olaraq monoeksponensialdır, yəni vahid yaşama müddətinə malikdir. Şəkildən də görüldüyü kimi, göstərilən koordinatlarda lüminessensiyanın sönməsi xətti xarakter daşıyır, yəni lüminessensiyanın sönməsi $I = I_0 e^{-t/\tau}$ eksponensial qanuna tabe olur. $\lg I \sim t$ asılılığının meyilliyinə görə CaGa_2S_4 kristalında Eu^{2+} ionlarının $4f^65d$ həyəcanlanmış hallarında yaşama müddəti təyin olunmuşdur. Bu temperaturlarda zaman sabitinin (τ_e) qiymətləri temperaturun müxtəlif qiymətləri üçün 463 – 512 nsan intervalında dəyişir (şəkil 4a). Temperaturun 20K, 200K və 300K qiymətlərində $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ birləşməsinin FL-in sönmə kinetikasına, həmçinin güc sıxlığının $100 \text{ kVt}/\text{sm}^2$ qiymətində də baxılmışdır. Müşahidə olunmuşdur ki, yüksək güc sıxlıqlarında sönmə əyriləri bütün temperaturalarda düz xətt olmur, formalarını dəyişir. Bu isə sönmə zamanının yavaş komponentinin fonunda sürətli

komponentlərin yaranmasında özünü göstərir. Qeyd edək ki, güc sıxlığının 100 kVt/sm^2 qiymətində sönmə zamanının yavaş komponenti temperaturun artması ilə 435 nsan-dan 489 nsan-a qədər artır (şək. 4a). Sönmə zamanının sürətli komponenti isə temperaturun $20 \div 300\text{K}$ intervalında 106 nsan -dan 96 nsan -yə qədər azalmışdır (şək. 4b).



Şək 4. $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ birləşməsində FL-in sönmə kinetikasından təyin edilmiş yavaş (a) və sürətli (b) komponentlərin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi

Qeyd edək ki, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ birləşməsinin FL-in kinetikasi temperaturdan zəif asılıdır. CaGa_2S_4 birləşməsinin sönmə kinetikasında temperaturdan asılı olaraq sönmə zamanının sürətli komponentləri yaranmır, yəni sönmə zamanı temperaturdan asılı olaraq monoeksponensialdır. Güc sıxlığının böyük qiymətlərində isə sönmə zamanı monoeksponensial olmur, əlavə sürətli komponentlər yaranır. FL-in kinetikasında yaşama müddətinin yavaş komponenti fonunda sürətli komponentin meydana çıxmasının səbəbi məhz həyəcanlanmış səviyyədən udulmadır.

NƏTİCƏ

$\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ birləşməsinin FL spektrlərinin forması və maksimumların vəziyyəti xarici həyəcanlanma mənbəyinin güc sıxlığının $3,5 \cdot 10^2 \div 1,4 \cdot 10^6 \text{ Vt/sm}^2$ intervalında yüksək stabillik göstərir və FL effektivliyinin doyması xarici həyəcanlanma səviyyəsinin güc sıxlığının $2 \cdot 10^4 \text{ Vt/sm}^2$ -dan böyük qiymətlərində müşahidə olunur. Həmçinin müəyyən olunmuşdur ki, CaGa_2S_4 birləşməsinin sönmə kinetikasında temperaturdan asılı olaraq sönmə zamanının sürətli komponentləri yaranmır, yəni sönmə zamanı temperaturdan asılı olaraq monoeksponensialdır.

ƏDƏBİYYAT

1. Zubelevich V.Z., Lutsenko E.V., Danilchik A.V. et al. // Journal of Applied Spectroscopy, 2011, v.78, №2, pp. 234 - 239.
2. Georgobiani A.N., Grunzitsev A.N., Barthou C. et al. // Journal of The Electrochemical Society, 2001, v.148, iss.11, H167-H170.
3. Marceddu M., Anedda A., Corpino R. et al. // Materials Science and Engineering B, 2008, v.146 pp. 216-219.
4. Nazarov M., Noh D.Y., Kim H. // Materials Chemistry and Physics, 2008, v.107, pp. 456-464.
5. Peters T.E., Baglio J.A. // J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, 1972, v.119, iss.2, pp. 230-235.
6. Yablonskii G.P., Zubialevich V.Z., Lutsenko E.V. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 05FG02.
7. Zubelevich V.Z., Lutsenko E.V., Danilchik A.V. et al. // Journal of Applied Spectroscopy, 2011, v.78, iss.2, pp. 234-239.
8. Shidara T., Dohasi T., Okubo Y. et al. // Phys. Stat. Sol. C, 2006, v.3, No.8, pp. 2743-2745.

9. Tagiyev B. G., Abushov S.A., Tagiyev O.B. // Journal of Applied Spectroscopy, 2009, v.76, №1, pp.112-116.
10. Dorenbos P. // Journal of Luminescence, 2003, v.104, pp. 239-260.
11. Tagiyev B.G., Tagiyev O.B., Asadov E.G. // Optics and Spectroscopy, 2017, v. 122, №5, pp. 780-786.
12. Asadov E.G., Tagiev O.B, Tagiev K.O. et al. // Modern Physics Letters B, 2018, v.32, No.25, 1850306, pp. 1 – 9.

REFERENCES

1. Zubelevich V.Z., Lutsenko E.V., Danilchik A.V. et al. // Journal of Applied Spectroscopy, 2011, v.78, №2, pp. 234 - 239.
2. Georgobiani A.N., Grunzitsev A.N., Barthou C. et al. // Journal of The Electrochemical Society, 2001, v.148, iss.11, H167-H170.
3. Marceddu M., Anedda A., Corpino R. et al. // Materials Science and Engineering B, 2008, v.146 pp. 216-219.
4. Nazarov M., Noh D.Y., Kim H. // Materials Chemistry and Physics, 2008, v.107, pp. 456-464.
5. Peters T.E., Baglio J.A. // J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, 1972, v.119, iss.2, pp. 230-235.
6. Yablonskii G.P., Zubialevich V.Z., Lutsenko E.V. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 05FG02.
7. Zubelevich V.Z., Lutsenko E.V., Danilchik A.V. et al. // Journal of Applied Spectroscopy, 2011, v.78, iss.2, pp. 234-239.
8. Shidara T., Dohasi T., Okubo Y. et al. // Phys. Stat. Sol. C, 2006, v.3, No.8, pp. 2743-2745.
9. Tagiyev B. G., Abushov S.A., Tagiyev O.B. // Journal of Applied Spectroscopy, 2009, v.76, №1, pp.112-116.
10. Dorenbos P. // Journal of Luminescence, 2003, v.104, pp. 239-260.
11. Tagiyev B.G., Tagiyev O.B., Asadov E.G. // Optics and Spectroscopy, 2017, v. 122, №5, pp. 780-786.
12. Asadov E.G., Tagiev O.B, Tagiev K.O. et al. // Modern Physics Letters B, 2018, v.32, No.25, 1850306, pp. 1 – 9.

EFFECTS OF EXTERNAL INFLUENCES ON KINETICS AND EFFICIENCY OF PHOTOLUMINESCENCE IN $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$

E.G. Asadov

The PL spectra of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ were measured at 20 K and 300K temperatures and in the wide range excitation power density ($3.5 \cdot 10^2 - 1.4 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$) range. The constant and decreasing interval of PL efficiency (η_{PL}) have been determined depending on external power density. Moreover, the effect of temperature on the kinetics of the $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ compound was studied on 3.5 kW/cm^2 and 100 kW/cm^2 power densities. It was determined that, the PL decay time is mono-exponential at low power densities, but slow and fast components of lifetime were determined at high power densities. The PL decay time constants were determined depending on temperature and power density.

Keywords: Photoluminescence, excitation, rare-earth element, efficiency, lifetime, kinetics, thiogallate, europium.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА КИНЕТИКУ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$

Э. Г. Асадов

При температуре 20K и 300K в широком интервале плотности мощности ($3,5 \cdot 10^2 - 1,4 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$) возбуждающего излучения измерены спектры фотолюминесценции (ФЛ) и в зависимости от плотности мощности внешнего источника возбуждения определены

интервалы, в которых эффективность ФЛ ($\eta_{\text{ФЛ}}$) остается постоянной и уменьшается. Кроме того исследовано влияние температуры на кинетику ФЛ соединения $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ при плотностях мощности $3,5 \text{ кВт/см}^2$ и 100 кВт/см^2 . Установлено, что при малых значениях плотности мощности продолжительность ФЛ моноэкспоненциальная, при больших ее значениях определены медленный и быстрый компоненты продолжительности. Определены значения продолжительности ФЛ в зависимости от температуры и плотности мощности.

Ключевые слова: фотолюминесценция, возбуждение, редкоземельные элементы, эффективность, время жизни, кинетика, титогаллат, европий.

Müəllif haqqında məlumat

Soyadı, adı, atasının adı: Əsədov Elşən Qabil oğlu

İş yeri: AMEA Fizika İnstitutu

Vəzifəsi: Elmi işçi

Maraq sahəsi: Nanotexnologiya, nanomateriallar, optika, nazik təbəqələr fizikası.

E-mail: elsenesedov@gmail.com

Əlaqə telefonu: +994 70 602 79 10

Rəyçi: akademik B.H. Tağıyev