

UOT 76.30.,78.55.,78.60.

## CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> BİRLƏŞMƏSİNDƏ FOTOLÜMINESSENSİYANIN KİNETİKASINA VƏ EFFEKTİVLİYİNƏ XARİCİ AMİLLƏRİN TƏSİRİ

**ƏSƏDOV E.Q.**

*Azərbaycan MEA Fizika institutu  
AZ-1143, H. Cavid pr. 131, Bakı, Azərbaycan  
[e-mail: elsenesedov@gmail.com](mailto:elsenesedov@gmail.com)*

CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 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/sm<sup>2</sup>) ölçülmüşdür və FL effektivliyinin ( $\eta_{FL}$ ) xarici həyəcanlanma mənbəyinin güc sıxlığından asılı olaraq sabit qaldığı və azaldığı interval təyin edilmişdir. Həmçinin CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> birləşməsinin FL kinetikasına güc sıxlığının  $3.5$  kVt/sm<sup>2</sup> və  $100$  kVt/sm<sup>2</sup> qiymətlərində temperaturun təsiri araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, FL-nın davam etmə müddəti güc sıxlığının aşağı qiymətlərində monoeksponensialdır, güc sıxlığının böyük qiymətlərində yavaş və sürətli komponentlərin yaşama müddətləri müəyyən edilmişdir. FL-nın davam etmə müddətlərinin qiymətləri temperaturdan və güc sıxlığından asılı olaraq 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 (BaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>), kalsium tioqallat (CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) və stronsium tioqallat (SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) xalkogenid yarımkəçiriciləri perspektivli lüminessent materiallar kimi diqqət cəlb edirlər [1-7].

Pb ilə aşqarlanmış CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> birləşməsinin fotolüminessensiya xüsusiyyətləri [8] işində tədqiq olunmuşdur. Bu birləşmədə yarımənən dalğa uzunluğu 200 nm olan parlaq genişzolaqlı lüminessensiya müşahidə olunmuşdur. Fotolüminessensiya və həyəcanlanma spektrlərinin müşahidəsindən təyin olunmuşdur ki, CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-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 CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> birləşməsinin fotolüminessensiyasında ilk dəfə müşahidə olunmuşdur.

CaGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> kristalında maksimumu 571nm-ə uyğun olan geniş zolaqlı FL-a Eu<sup>2+</sup> ionunun mərkəzdaxili  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  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 CaGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> kristalında Eu<sup>2+</sup> ionlarının həyəcanlanmış hallarda yaşama müddəti təyin olunmuşdur ( $3,8$  mks) [9]. Müşahidə olunmuşdur ki, göstərilən koordinatlarda lüminessensiyanın sönməsi xətti xarakter daşıyır, yəni lüminessensiyanın sönməsi  $I = I_0 \cdot e^{t/\tau}$  eksponensial qanuna tabe olur.

Eu nadir torpaq elementi lüminessensiya aktivatorları arasında ən çox yayılan elementlərdəndir. Eu<sup>2+</sup> ionundan şüalanma  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^75d$  elektron keçidləri hesabına baş verir və müxtəlif matrislər daxilində işığın spektral diapazonunda ultrabənövşəyi oblastdan infraqırmızı oblasta qədər istənilən nöqtədə şüalanma xüsusiyyətlərinə malikdir [10]. Buna görə də Eu<sup>2+</sup> müxtəlif matrislərə daxil etməklə müxtəlif rəngli ekranların yaradılması mümkündür.

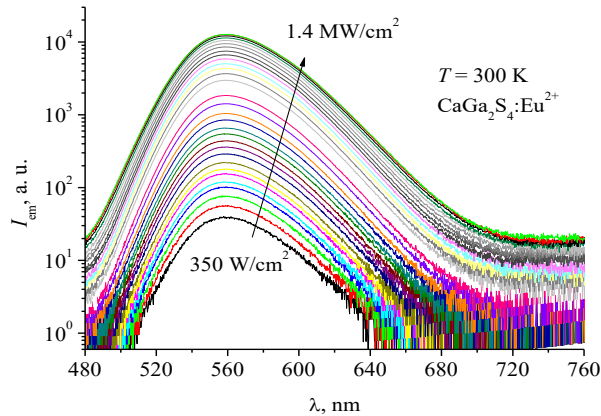
Təqdim olunan işdə CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> birləşməsinin fotolüminessensiyasının kinetikasına və effektivliyinə xarici amillərin təsiri araşdırılmışdır. FL effektivliyinin güc sıxlığından asılı

olaraq sabit qaldığı və azaldığı intervalı təyin edilmiş, həmçinin  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  birləşməsində FL-nın 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  $\text{CaS}$  və  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  ikiqat birləşmələrindən yüksək temperaturda bərk cisim reaksiyası ilə sintez olunmuşdur. Əvvəlcə ikiqat birləşmələrin alınması həyata keçirilmişdir. İlk mərhələdə  $\text{CaS}$  binar birləşməsi alınmışdır. Bu birləşmə kvars ampulada Ar təsirsiz qazının atmosferində narın dispers kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) tozunun hidrogen sulfid ( $\text{H}_2\text{S}$ ) buxarı ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində 900 °S temperaturda 20 saatlıq proses nəticəsində alınmışdır.  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  birləşməsi isə kvars ampulada xüsusi təmizliyə malik Ga və S elementlərindən sintez edilmişdir.  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  birləşməsi 1150°C temperaturda havası sorulmuş kvars ampulada bərk cisim reaksiyası ilə 2 saatlıq proses nəticəsində alınmışdır. İkinci mərhələdə isə lüminoforun tərkib komponentləri olan  $\text{CaS}$  və  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  ikiqat birləşmələri narın toz halına salınır və birləşmələr stexiometrik nisbətlərdə diqqətlə qarışdırılaraq bircins hala gətirilir, alınmış bircins qarışıq kvars ampulaya doldurulur. Ampula vakuum sisteminə qoşularaq havası  $10^{-4}$  mm civə sütununa qədər sorulur. İçərisində 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.

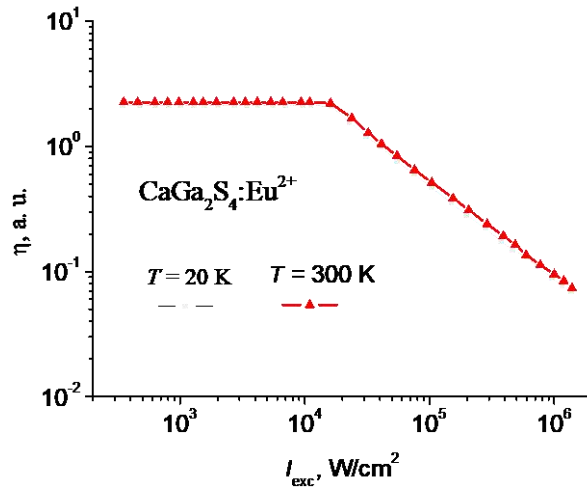
**NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏ:**  $\text{Eu}^{2+}$  ionu ilə aktivləşdirilmiş  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$  birləşməsinin FL spektrləri 300K temperaturda  $\lambda=337.1$  nm şüa ilə həyəcanlandırılmış və xarici həyəcanlandırıcı şüanın güc sıxlığının geniş intervalında ( $3.5 \cdot 10^2 - 1,4 \cdot 10^6$   $\text{Vt/sm}^2$ ) ölçülmüşdür (şəkil.1). Şəkildən görüldüyü kimi xarici həyəcanlandırıcı mənbənin gücünün artması ilə şüalanma zolağının intensivliyində artır, lakin FL spektrlərinin maksimumlarının vəziyyəti və spektrlərin forması dəyişmir. Həyəcanlanma səviyyəsinin artması ilə intensivliyində artması çox güman ki, matrisdə 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,  $\text{N}_2$ -lazer).

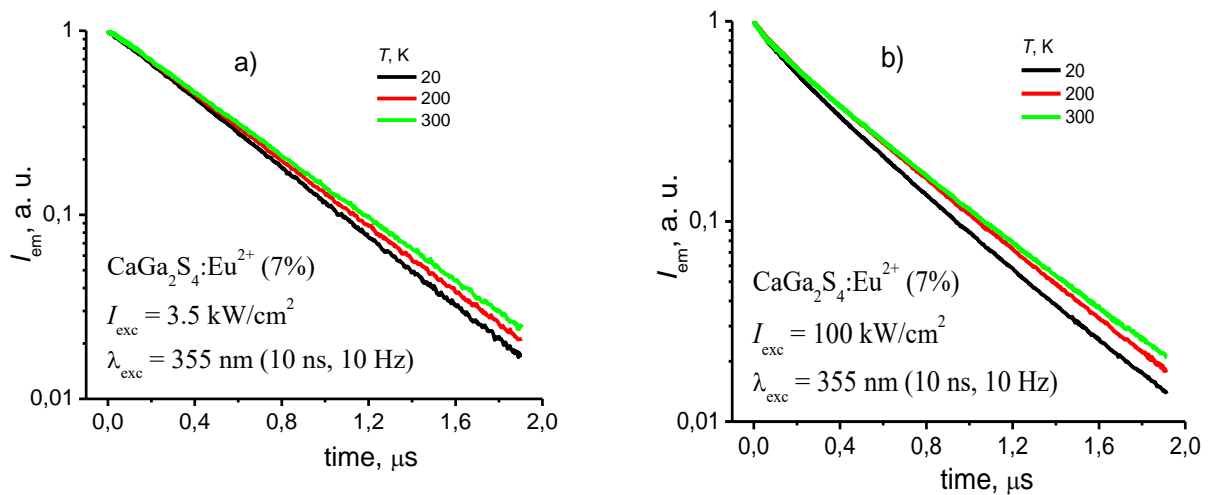
Şəkil 2 – də  $\lambda=337.1$  nm dalğa uzunluqlu şüa ilə həyəcanlanmış  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  birləşməsinin 20 və 300 K-də FL effektivliyinin ( $\eta_{\text{FL}}$ ) xarici həyəcanlanma mənbəyinin güc sıxlığından asılılığı göstərilmişdir. Güc sıxlığının  $3 \cdot 10^2 \div 2 \cdot 10^4$   $\text{Vt/sm}^2$  intervalında  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  birləşməsinin FL-nın effektivliyi öz sabit qiymətini saxlayır. Güc sıxlığının  $2 \cdot 10^4$   $\text{Vt/sm}^2$  qiymətindən yuxarı qiymətlərdə FL-nın effektivliyi düşməyə başlayır və güc sıxlığının  $10^6$   $\text{Vt/sm}^2$  qiymətinə kimi effektivliyin xeyli azalması baş verir. Xarici

həyəcanlanma mənbəyinin güc sıxlığına  $10^6$  Vt/sm<sup>2</sup> qiymətindən  $3 \cdot 10^2$  Vt/sm<sup>2</sup> qiymətinə kimi sonrakı azalması intensivliyin əvvəlki səviyyəsinin bərpasına gətirib çıxarır ki, bu da materialda deqradasiyasının olmadığını göstərir. Şəkilindəndə aydın görünür ki, temperatur FL-nın effektivliyinə təsir etmir, 20 və 300 K-də effektivliklər üst-üstə düşür [11, 12].



Şək. 2. CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> birləşməsinin 20 və 300 K-də FL effektivliklərinin həyəcanlanma səviyyəsindən asılılığı.

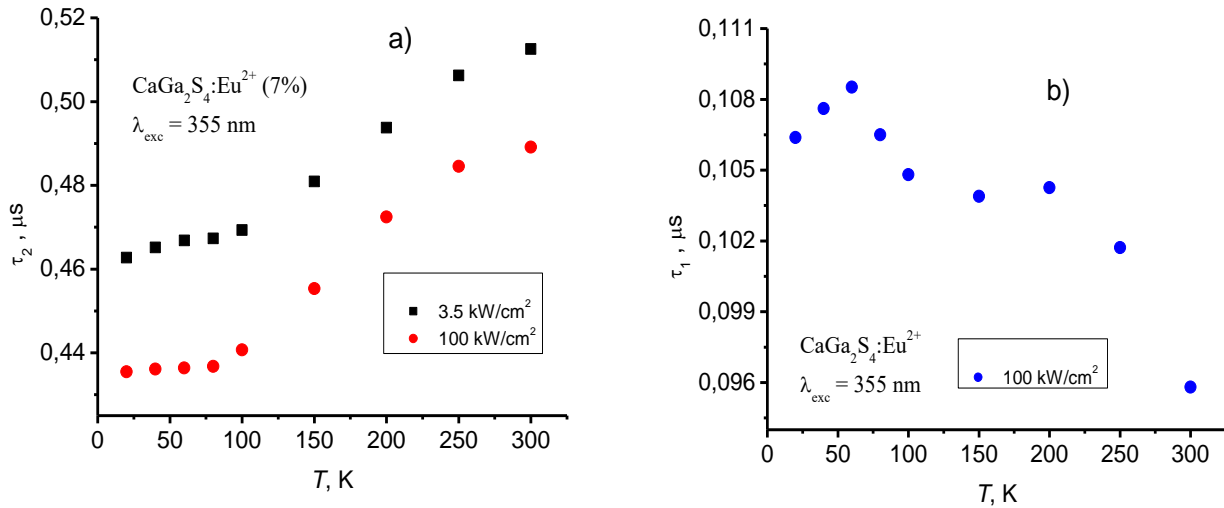
CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> birləşməsinin müxtəlif temperaturlarda və  $\lg I \sim t$  koordinatlarında kinetika təsvir olunmuşdur. CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> birləşməsinin FL-nın sönmə kinetika temperaturun təsirini öyrənmək üçün həyəcanlandırıcı mənbə kimi 355 nm dalğa uzunluqlu 10 nanosaniyə tərtibində impuls şüalanmasına malik idarə olunan Nd:YAG lazerindən istifadə olunub. Temperaturun 20K, 200K və 300K qiymətlərində FL-nın sönmə kinetika tədqiq etmək üçün xarici həyəcanlandırıcı mənbənin güc sıxlığının  $3.5$  kVt/sm<sup>2</sup> və  $100$  kVt/sm<sup>2</sup> qiymətlərindən istifadə olunmuşdur (şəkil 3 a və b).



Şək. 3. CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> (7%) birləşməsində FL-nın 20 K, 200 K və 300 K temperaturlarda sönmə kinetika. (a-3.5 kVt/sm<sup>2</sup>, b-100 kVt/sm<sup>2</sup>).

Eu<sup>2+</sup> ionlarının kütlə payı 7% olan CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> birləşməsinin temperaturdan asılı olaraq sönmə kinetika xarici həyəcanlandırıcı mənbənin güc sıxlığının  $3.5$  kVt/sm<sup>2</sup> qiymətində tədqiq olunub. Spektrlərdən görünür ki, FL-nın sönmə kinetika temperaturdan asılı olaraq monoeksponensialdır, yəni vahid yaşama müddətinə malikdir. Şəkildəndə görüldüyü kimi, göstərilən koordinatlarda lüminessensiyanın sönməsi xətti xarakter daşıyır, yəni lüminessensiyanın sönməsi  $I = I_0 \cdot e^{-t/\tau}$  eksponensial qanuna tabe olur.  $\lg I \sim t$  asılılığının meyilliyinə görə CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kristalında Eu<sup>2+</sup> ionlarının 4f<sup>6</sup>5d həyəcanlanmış hallarında yaşama

müddəti təyin olunmuşdur. Bu temperaturlarda zaman sabitinin ( $\tau_e$ ) 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-nın sönmə kinetkasına, həmçinin güc sıxlığının  $100 \text{ kVt}/\text{sm}^2$  qiymətində də baxılmışdır. Müşahidə olunmuşdur ki, yüksək güc sıxlıqlarında sönmə əyriləri bütün temperaturlarda düz xətt olmur, formalarını dəyişir. Bu isə sönmə zamanının yavaş komponentinin fonunda sürətli komponentlərin yaranmasında özünü göstərir. Qeyd edək ki, güc sıxlığının  $100 \text{ kVt}/\text{sm}^2$  qiymətində sönmə zamanının yavaş komponenti temperaturun artması ilə 435 ns-dən 489 ns-yə qədər artır (şəkil 4a). Sönmə zamanının sürətli komponenti isə temperaturun  $20 \div 300\text{K}$  intervalında 106 ns-dən 96 ns-yə qədər azalmışdır (şəkil 4b).



Şək. 4.  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  birləşməsində FL-nın 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-nın kinetikasi temperaturdan zəif asılıdır.  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$  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-nın kinetikasında yaşama müddətinin yavaş komponenti fonunda sürətli komponentin meydana çıxmasının səbəbi məhz həyəcanlanmış səviyyədəndən udulmadır.

## NƏTİCƏ:

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

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.*

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

**АСАДОВ Э. Г.**

При температуре 20К и 300К в широком интервале плотности мощности ( $3,5 \cdot 10^2 - 1,4 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>) 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 кВт/см<sup>2</sup> и 100 кВт/см<sup>2</sup>. Установлено, что при малых значениях плотности мощности продолжительность ФЛ моноэкспоненциальная, при больших ее значениях определены медленная и быстрая компоненты продолжительности. Определены значения продолжительности ФЛ в зависимости от температуры и плотности мощности.

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

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

**ASADOV E.G.**

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 ( $3.5 \cdot 10^2 - 1.4 \cdot 10^6$  W/ cm<sup>2</sup>) range. The constant and decreasing interval of PL efficiency ( $\eta_{\text{PL}}$ ) 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<sup>2</sup> and 100 kW/cm<sup>2</sup> 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.