

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. академика Г.М. АБДУЛЛАЕВА**

*На правах рукописи*

**САИД АБУШ ОГЛЫ АБУШОВ**

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ  
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ТИОГАЛЛАТОВ И  
СЕЛЕНОГАЛЛАТОВ ((Ca,Sr,Ba)Ga<sub>2</sub>(S,Se)<sub>4</sub>),  
АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ  
ЭЛЕМЕНТАМИ**

2220.01 - Физика полупроводников

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание ученой степени  
доктора наук по физике

**БАКУ -2015**

**Работа выполнена в Институте физики им. академика  
Г.М. Абдуллаева Национальной Академии Наук Азербайджана.**

**Официальные оппоненты:**

Доктор физико-математических наук

**Т.Р.Мехтиев**

Доктор физико-математических наук,

профессор **К.Р.Аллахвердиев**

Доктор физико-математических наук,

профессор **Э.А.Эйвазов**

**Ведущая организация: Бакинский Государственный**

**Университет, кафедра « Физика полупроводников»**

Защита состоится « 27 » 01 2016 г. в \_\_\_\_\_ часов  
на заседании Диссертационного Совета Д. 01.011 при Институте  
Физики НАН Азербайджана по адресу: Баку, AZ-1143, пр. Г.

Джавида 131, факс: (99412) 447-04-56, e-mail: [director@physics.ab.az](mailto:director@physics.ab.az)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института  
физики НАН Азербайджана

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета,  
доктор физ. - мат. наук, профессор

Араслы Д. Г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В связи с интенсивным развитием полупроводниковой электроники, микроэлектроники, оптоэлектроники, квантовой электроники, лазерной техники и техники энергосберегающего освещения пристальное внимание уделяется поиску новых эффективных полупроводниковых соединений. Одним из эффективных путей создания новых полупроводниковых соединений является целесообразное изменение свойств существующих, легированием их соответствующими примесями. Начиная с 70 –х годов прошлого столетия для получения эффективных люминофоров тройные титогаллаты щелочноземельных элементов активируются отдельными редкоземельными элементами (РЗЭ), которые, благодаря недостроенным 4f -оболочкам, придают им превосходные фотоэлектрические, фото –и электролюминесцентные, катодолуминесцентные свойства. Успешный подбор соактиваторов позволяет сенсibilизировать люминесценции редкоземельных активаторов передачей энергии возбуждения от сенсibilизатора к активатору. В настоящее время перед физикой полупроводников и полупроводниковым материаловедением стоит актуальная задача - создание эффективных люминофоров для источников белого света на основе синих светоизлучающих диодов. Анализ литературных источников показывает, что тройные щелочноземельные и редкоземельные соединения с общей формулой  $MA_2^{III}B_4^{VI}$  (M – Ba, Sr, Ca, Eu, Yb;  $A_2^{III}$  - Ga, In, Al,  $B_4^{VI}$  – S, Se, Te) обладают рядом преимуществ перед их двойными аналогами: тройные соединения имеют более низкую температуру плавления (1100 – 1500K) по сравнению с двойными (1500 – 2700 K); являются более ковалентными; наличие в кристаллической структуре атома нового типа увеличивает возможность изменения их свойств посредством легирования; выбор третьего атома и легирующих компонентов почти не ограничен, что открывает широкие возможности создания материалов с требуемыми свойствами; более устойчивы по отношению к воздуху, влажности и некоторым растворителям.

Таким образом, получение активированных и соактивированных ионами редкоземельных элементов тройных щелочноземельных титогаллатов и селеногаллатов и исследование люминесцентных свойств в широких областях температур и уровней возбуждения является актуальным как с научной точки зрения развития представлений о физике процессов возбуждения, излучения и передачи энергии в этих материалах, так и с точки зрения их практических применений.

**Целью диссертационной работы** является выяснение механизмов возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) и ФЛ, передачи энергии к редкоземельным ионам и между редкоземельными ионами, определение квантовой эффективности ФЛ, в тройных щелочноземельных

тиогаллатах и селеногаллатах с общей формулой  $MA_2^{III}B_4^{VI}$  ( $M - Ba, Sr, Ca, Eu, Yb$ ;  $A^{III} - Ga, B^{VI} - S, Se, Te$ ), активированных и соактивированных редкоземельными элементами и выдача практических рекомендаций для применения их в лазерной физике, технологии светоизлучающих диодов (СИД).

Для достижения намеченной цели в диссертационной работе необходимо было решить следующие задачи:

- получить тройные щелочноземельные тиогаллаты и селеногаллаты с общей формулой  $MA_2^{III}B_4^{VI}$  ( $M - Ba, Sr, Ca$ ;  $A^{III} - Ga, B^{VI} - S, Se$ ), легированные и солегированные редкоземельными элементами ( $Ce, Pr, Eu, Er, Yb$ );

- провести рентгенофазовый анализ соединений  $MA_2^{III}B_4^{VI}$  ( $M - Ba, Sr, Ca$ ;  $A^{III} - Ga, B^{VI} - S, Se$ ), легированных редкоземельными элементами ( $Ce, Pr, Eu, Er, Yb$ );

- исследовать спектры диффузного отражения с целью определения ширины запрещенной зоны поликристаллов  $CaGa_2Se_4, BaGa_2Se_4$ ;

- исследовать спектры ФЛ и возбуждения ФЛ, зависимости интенсивности излучения, положения полос излучения, времени жизни возбужденного состояния ионов  $Eu^{2+}, Ce^{3+}$  в  $CaGa_2Se_4$  и  $BaGa_2Se_4$  от температуры и плотности мощности возбуждающего излучения;

- исследовать эффективность ФЛ в  $BaGa_2S_4:Eu, CaGa_2Se_4:Eu$ , и  $BaGa_2Se_4:Eu,Ce$  и ее зависимость от мощности возбуждающего излучения;

- исследовать времяразрешенную люминесценцию кристаллов  $BaGa_2S_4:Eu,Ce; CaGa_2S_4:Pr, Ce$ ;

- исследовать термолюминесценцию кристаллов  $CaGa_2Se_4:Eu, SrGa_2S_4:Eu, BaGa_2S_4:Eu, BaGa_2S_4:Eu, Ce, BaGa_2Se_4:Eu; EuGa_2Se_4$ ;

- исследовать катодолюминесценцию кристаллов  $BaGa_2S_4:Eu, BaGa_2S_4:Ce, BaGa_2S_4:Eu,Ce, CaGa_2Se_4:Eu, CaGa_2Se_4:Ce, CaGa_2Se_4:Eu,Ce; BaGa_2Se_4:Eu, BaGa_2Se_4:Ce, BaGa_2Se_4:Eu,Ce$ ;

- исследовать антистоксовую люминесценцию в кристаллах  $BaGa_2S_4:Er, Yb$ ;

- исследовать фотопроводимость, световые и темновые вольтамперные характеристики и температурную зависимость электропроводности кристаллов  $CaGa_2Se_4$ .

### **Научная новизна.**

- Определены электронные переходы, соответствующие ионам РЗЭ ( $Ce^{3+}, Pr^{3+}, Eu^{2+}, Er^{3+}, Yb^{3+}$ ), в тиогаллатах и селеногаллатах с общей формулой  $MA_2^{III}B_4^{VI}$  ( $M - Ba, Sr, Ca$ ;  $A^{III} - Ga, B^{VI} - S, Se$ ) и предложены энергетические схемы их уровней;

- впервые в поликристаллах  $CaGa_2S_4$ , активированных  $Pr$  обнаружена и исследована фотолюминесценция при активаторном возбуждении;

- впервые в кристаллах  $CaGa_2S_4$ , соактивированных  $Pr^{3+}$  и  $Ce^{3+}$ , обнаружена фотолюминесценция, обусловленная внутрицентровыми

переходами ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и исследована времяразрешенная фотолюминесценция;

- на основе спектров диффузного отражения определены ширины запрещенной зоны поликристаллов  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4$ ;

- впервые в соединениях  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu,Ce}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{EuGa}_2\text{Se}_4$  исследована термолюминесценция, установлен ее механизм, определены параметры электронных ловушек в запрещенной зоне этих соединений;

- впервые исследована катодолюминесценция в щелочноземельных тиогаллатах и селеногаллатах  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu,Ce}$ ,  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Ce}$ ,  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu,Ce}$ ;  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Ce}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu,Ce}$ , и установлено, что она обусловлена внутрицентровыми переходами редкоземельных ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , а сенсбилизация катодолюминесценции обусловлена передачей энергии от иона церия к иону европия;

- в  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$  исследована антистоксова люминесценция, определены ее механизм и эффективность;

- в тиогаллатах и селеногаллатах щелочноземельных элементов, активированных редкоземельными элементами, исследовано влияние высокого уровня возбуждения на эффективность ФЛ.

#### **Практическая ценность**

1. Созданы люминофоры  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu,Ce}$  и  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu,Ce}$  и получены патенты на изобретение этих люминесцентных материалов.

2. Спектральное положение излучения  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu,Ce}$  позволяет использовать его для сглаживания провала в спектре излучения белых светодиодов между полосами чипа и люминофора. Добавление в определённом соотношении спектра излучения тиогаллата бария с ионами европия и церия к спектру электролюминесценции светоизлучающего диода (СИД) NS6L083 фирмы Ничиа позволяет увеличить его индекс цветопередачи на 25% (от 0.64 до 0.80). При этом, световая эффективность практически не изменяется, а цветовая температура возрастает с 2750 до 4000К.

3. В матрицах тиогаллата и селеногаллата бария соактивирование ионами европия и церия приводит к сенсбилизации люминесценции ионов европия, соответствующей переходу  $4f^65d \rightarrow 4f^7$ , что обусловлено передачей энергии от иона церия к иону европия. Эффективность люминесценции тиогаллата бария, солегированного ионами европия и церия, возрастает вдвое по сравнению с легированным только ионом европия.

4. Полосы излучения  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu,Ce}$  с максимумами около 500 нм (переход  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  в ионе европия) демонстрируют высокую стабильность и практически не смещаются с ростом интенсивности возбуждения до  $1 \text{ МВт/см}^2$  и температуры от 10 до 300 К. Высокая стабильность спектра, линейность интенсивности свечения в широком

интервале уровней оптического возбуждения и хорошее соответствие спектра возбуждения фотолюминесценции спектру синей полосы излучения InGaN - чипов белых светоизлучающих диодов (СИД) свидетельствует о перспективности использования  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu},\text{Ce}$  в светоизлучающих устройствах, где необходима высокая стабильность спектра (цветовой температуры) и светимости в зависимости от температуры.

5. Обнаруженная в титогаллатах и селеногаллатах бария, кальция термолюминесценция может быть использована в качестве чувствительных элементов в дозиметрах.

6. Установлено, что наибольшей эффективностью преобразования энергии электронов в световую обладают титогаллат и селеногаллат бария, солегированные ионами европия и церия, а также селеногаллат кальция, легированный только европием, которые могут быть применены как катодолуминофоры в электроннолучевых приборах, полевых ионизационных дисплеях.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- В селеногаллатах бария и кальция атомы двухвалентного катиона занимают антипризматические части квадрата, сформированного восемью атомами селена. Атомы галлия тетраэдрально скоординированы с четырьмя атомами селена, а атомы селена – в центре деформированного тетраэдра.

- Увеличение интенсивности излучения ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в соединениях  $\text{M A}_2^{\text{III}}\text{B}_4^{\text{VI}}$  ( $\text{M} - \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{A}_2^{\text{III}} - \text{Ga}, \text{B}_4^{\text{VI}} - \text{S}, \text{Se}$ ) при введении в эти соединения соактиватора  $\text{Ce}^{3+}$  обусловлено передачей энергии возбуждения от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{2+}$ , т.е. ионы  $\text{Ce}^{3+}$  являются сенсбилизаторами люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$ .

- В селеногаллатах  $\text{M-Ga}_2\text{Se}_4$  ( $\text{M} - \text{Ba}, \text{Ca}$ ), активированных  $\text{Eu}^{2+}$ , с увеличением размеров двухвалентных катионов  $\text{M}$  параметр Хуанг – Райса ( $s$ ) и Стоксов сдвиг ( $\Delta S$ ) увеличивается.

- В щелочноземельных селеногаллатах  $\text{M Ga}_2\text{Se}_4$  ( $\text{M} - \text{Ba}, \text{Ca}$ ) расщепление уровней  $\text{Eu}^{2+}$  под действием кристаллического поля увеличивается с уменьшением размеров двухвалентного катиона.

- В щелочноземельных селеногаллатах  $\text{M Ga}_2\text{Se}_4$  ( $\text{M} - \text{Ba}, \text{Ca}$ ) энергия активации температурного гашения ФЛ увеличивается в порядке увеличения размера двухвалентного катиона.

- Катодолуминесценция титогаллатов и селеногаллатов  $\text{M Ga}_2\text{Se}_4$  ( $\text{M} - \text{Ba}, \text{Ca}$ ), активированных отдельными ионами  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , соактивированных ими обусловлена переходами  $4f^6 5d \rightarrow 4f^7 (^8S_{7/2})$  иона  $\text{Eu}^{2+}$  и переходами  $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$ ,  $5d \rightarrow ^2F_{7/2}$  иона  $\text{Ce}^{3+}$ .

- Механизмом антистоксовой люминесценции в  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  является последовательное поглощение энергии двух возбужденных ионов иттербия ионом эрбия.

- Кристаллы  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4$  обладают фоточувствительностью при

комнатной температуре в области спектра 400 - 700 нм и могут быть использованы как чувствительный элемент в фотоприемниках.

В работе развивается научное направление – спектроскопия ионов 4f – элементов ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) в щелочноземельных титогаллатах и селеногаллатах, легированных редкоземельными элементами. Диссертация выполнена в 1998 – 2014г.г. в лаборатории “Физика неравновесных электронных процессов в полупроводниках” Института Физики НАН Азербайджана согласно плану научно – исследовательских работ.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались:

На семинарах Института Физики НАН Азербайджана; Международной конференции «Оптика-1, оптоэлектроника и технология». Ульяновск, 2002; First International conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering, Baku 2002; Международной конференции “Оптика полупроводников” Ульяновск, 2000; Международной конференции «Оптика-1, оптоэлектроника и технология». Ульяновск, 2002; Конференции, посвященной 80- летнему юбилею Г.Алиева Баку 2003; Международной конференции «Оптика, оптоэлектроника и технологии», Ульяновск, 2003; Second International conference on technical and Physical problems in Power Engineering Tabris-Iran; 2004; 15<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds ICTMC – 15 Kyoto Japan, 2006; VII межд. конф. «Опто,наноэлектроника, нанотехнологии и микросистем», Ульяновск 2005; TPE 06,3<sup>rd</sup> International conference on technical and physical problem in power Engineering, 2006 Ankara Turkey; Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» Санкт – Петербург 2006; Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы физики» Баку 2008; Республиканской конференции «Современные проблемы Физики», Баку 2009; Международной конференции «научно-технический прогресс и современная авиация» Баку, 2009; Международная школа - конференция «Современные проблемы физики», Минск-2010; Международной научно – практической конференции, Минск, БГУ -2010; 8<sup>th</sup> Belarusian – Russian Workshop «Semiconduction lasers and systems», Minsk, Belarus; 2011, XII международной Конференции «Опто,- наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск 2010; 17<sup>th</sup> International Conference on «Ternary and Multinary Compounds ICTMC– 17», Baku 2010; XIII межд. Конф. «Опто,наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск 2011; XIV межд. Конф. «Опто,наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск 2012; Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» Санкт – Петербург 2014;

**Публикации.** По основным результатам выполненных исследований опубликовано 40 работ в республиканских и зарубежных журналах, получены 2 патента на изобретения, список которых приводится в конце диссертации.

**Объем и структура.** Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и содержит 263 страниц, в том числе 92 рисунка и 7 таблиц и списка литературы 312 наименований на 30 страницах.

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель, основные задачи, научная новизна, практическая ценность и основные положения, выносимые на защиту, а также приведены сведения об апробации, публикациях, структуре и объеме диссертации.

**Первая глава** посвящена обзору теоретических и экспериментальных работ по получению и исследованию структуры, люминесцентных свойств редкоземельных и щелочноземельных титгаллатов и селеногаллатов, легированных редкоземельными элементами

**Во второй главе** описаны технология синтеза, результаты определения элементного состава, дифференциально – термический и рентгенофазовый анализ, методики исследования люминесцентных свойств щелочноземельных титгаллатов и селеногаллатов, легированных редкоземельными элементами.

**В третьей главе** представлены результаты исследований люминесцентных свойств, в частности, спектров возбуждения ФЛ, зависимостей энергетического положения спектров ФЛ и возбуждения ФЛ от температуры, кинетики затухания фотолюминесценции нелегированных, легированных и солегированных редкоземельными ионами щелочноземельных селеногаллатов  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ .

Специально нелегированный селеногаллат кальция обладает крайне низким квантовым выходом люминесценции при комнатной температуре. При возбуждении излучением непрерывного гелий – кадмиевого лазера ( $\lambda_{\text{воз}} = 441,6\text{нм}$ ) нам удалось зарегистрировать спектры ФЛ нелегированного кристалла  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4$  при 77 и 300К. При 77К спектр состоит из трех перекрывающихся широких полос с максимумами при 526,596 и 636 нм, а при 300К - из одной широкой полосы с максимумом около 576 нм.

Спектр ФЛ нелегированных кристаллов  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4$  при 300 К представляет собой безструктурную широкую полосу, охватывающую область длин волн 420 – 600 нм с максимумом при 521 нм. При 77 К он охватывает широкую область (440 – 760 нм) и обнаруживает три перекрывающихся широкие полосы с максимумами при 531, 586 и 676 нм. Полосы с максимумами 531 нм, 586 нм и 676 нм, скорее всего,



связаны с переходами из донорных уровней на акцепторный уровень, т.е. с рекомбинацией донор–акцепторных пар.

Легирование  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4$  двухвалентным ионом европия приводит к разгоранию достаточно интенсивной, характерной ему широкой полосы излучения. Сравнение этого спектра со спектром излучения нелегированных кристаллов показывает, что интенсивная полоса излучения с максимумом около 571 нм, в спектре нелегированных европием кристаллов отсутствует. Интенсивность этой полосы с ростом содержания европия (до 5%) увеличивается, следовательно, она, как и в тиогаллате кальция, обусловлена разрешенным в дипольном приближении внутрицентровыми  $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$  переходами  $\text{Eu}^{2+}$ . При этом наблюдается смещение спектра излучения  $\text{Eu}^{2+}$  в длинноволновую область относительно спектров легированных этими же ионами  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$  (Глава IV) и  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4$ .

Спектр возбуждения ФЛ  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4$ : Eu при 295К достаточно широк и состоит из нескольких сильно перекрывающихся полос, детально разрешить которые при комнатной температуре, в виду этого, не представляется возможным. Лучшая аппроксимация тремя гауссианами даёт следующие значения положений отдельных полос: 380 нм(3,263эВ), 449 нм(2,762эВ), 501 нм(2,476эВ). Полуширины полос лежат в пределах 50-80 нм.

Применив соотношение зеркальной симметрии между спектрами излучения и возбуждения, определено значение энергии поглощения  $E_{\text{abs}} = 2.67 \pm 0.1$  эВ (464 ± 1,0 нм). Формулы для энергий переходов поглощения  $f \rightarrow d$  и излучения  $d \rightarrow f$  ( $E_{\text{em}}$ ) согласно формуле P.Dorenbos

$$E_{\text{abs}} = E_{\text{free}} - D \quad \text{и} \quad E_{\text{emi}} = E_{\text{free}} - D - \Delta S, \quad (1)$$

где:  $E_{\text{free}}$  - разность энергий нижних энергетических уровней  $4f^7$  и  $4f^6(^7F_0)5d$  для свободных ионов;  $D$  - энергия нижнего энергетического уровня, так называемая энергия красного сдвига,  $\Delta S$  - сдвиг Стокса. Энергия сдвига Стокса  $\Delta S$  была вычислена из спектров возбуждения и излучения:  $\Delta S = E_{\text{abs}} - E_{\text{em}} = 2.67 - 2.17 = 0.50 \pm 0.1$  эВ ( $4000 \pm 800 \text{ см}^{-1}$ ). Известная величина энергии поглощения  $E_{\text{abs}}$  позволяет определить величину энергии красного сдвига  $D$  или энергию наименьшего  $f \rightarrow d$  перехода по отношению к энергии свободного иона ( $E_{\text{free}} = 4.19$  эВ для иона европия  $\text{Eu}^{2+}$ ). Нами вычислена энергия красного сдвига

$$D = E_{\text{free}} - E_{\text{abs}} \approx 4.19 - 2.67 = 1.52 \pm 0.1 \text{ эВ} (12000 \pm 800 \text{ см}^{-1})$$

По точке пересечения спектров ФЛ и возбуждения ФЛ определена энергия нулевой фононной линии  $E_0 = 2.42$  эВ (512 нм).

Интенсивность полосы ФЛ ( $\lambda_{\text{max}} = 571$  нм) в области температур 85 – 120 К слабо зависит от температуры, а дальнейший рост температуры (150–300 К) приводит к резкому уменьшению интенсивности излучения, т. е. происходит сильное температурное гашение ФЛ. По высокотемпературному наклону определена энергия активации температурного гашения ФЛ, которая составляет 0,4 эВ.

Температурная зависимость полуширины полосы ФЛ с максимумом при 571 нм в координатах  $\Delta E$  и  $T^{1/2}$  в области температур 77-300К линейна и может быть описана использованием модели конфигурационных координат и распределения Больцмана. Спектральная линия уширяется в колоколообразную полосу, содержащую информацию о параметрах электрон - фононного взаимодействия. На основании теоретического анализа спектров поглощения и излучения получены выражения, связывающие Стоксов сдвиг  $\Delta S$ , фактор Хуана - Риса  $s$  и энергию фонона  $\hbar\omega$  с температурной зависимостью полуширины  $\Gamma(T)$ :

$$\Delta S = (2S - 1) \hbar\omega \quad (2)$$

$$\Gamma(T) = 2.36\sqrt{S}\sqrt{2kT \cdot \hbar\omega} \quad (3)$$

Уравнение (3) показывает, что полуширина  $\Gamma(T)$  линейно зависит от  $\sqrt{T}$ . По экспериментальным результатам определены значение параметра Хуана и Райса  $s$ , Стоксов сдвиг  $\Delta S$ , которые равны  $11 \pm 2$  и 0,63эВ, соответственно. Сопоставление наших данных с моделью для  $\text{Eu}^{2+}$  (со схемой уровней) показывает, что максимум при 571 нм в спектре ФЛ кристаллов  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$  обусловлен переходом  $4f^6 5d \rightarrow 4f^7 ({}^8S_{7/2})$  иона  $\text{Eu}^{2+}$ . Следует отметить, что ионы  $\text{Eu}^{2+}$  в различных матрицах проявляют широкие полосы поглощения и излучения. При этом в зависимости от структуры матрицы, которая активирована ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , наблюдается излучение с длиной волны от ультрафиолетового до красного свечения. Модель, предложенная для  $\text{Eu}^{2+}$  [151], показывает, что кристаллическое поле матрицы расщепляет смешанный  $4f^6 5d$  уровень на два компонента:  $e_g$  и  $t_{2g}$ .

Затухание полосы ФЛ с максимумом при 571 нм при 293 и 77 К в координатах  $\lg I \sim t$  носит линейный характер, т. е. затухание люминесценции подчиняется экспоненциальному закону ( $I = I_0 \cdot e^{-t/\tau}$ ). По наклону зависимости  $\lg I \sim f(t)$  определено время жизни возбужденного  $4f^6 5d$  состояния ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в кристалле  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4$ , которое составляет 370 и 430нс при 293 и 77К, соответственно.

Спектр возбуждения ФЛ  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4$  при 295К в диапазоне 320 - 480 нм имеет два максимума при 362 и 406 нм. Поскольку в данный образец не вводились ионы редкоземельных элементов, то широкая полоса излучения в области 680 нм может быть связана с излучательной рекомбинацией через глубокие центры – собственные дефекты. Спектр возбуждения этой полосы резко обрывается в области длиннее 385 нм, что можно было бы интерпретировать, как край собственного поглощения. Однако, ширина запрещенной зоны этого соединения по немногочисленным сообщениям из литературы, при комнатной температуре составляет 2.9 эВ. Следует отметить, что в спектре возбуждения фотолюминесценции в этой области (427 нм) также есть некоторая особенность. Возможно, что эффективное возбуждение

широкой полосы при 680 нм происходит только через уровни, лежащие выше дна зоны проводимости, т.е. полосы фундаментального поглощения матрицы.

Спектр ФЛ селеногалата бария, легированного европием, охватывает синюю - зеленую и красную области (460 – 800нм) и состоит из двух слабоперекрывающихся широких полос с максимумами около 517 и 680нм. Первая полоса с полушириной 64нм колоколообразна и по интенсивности относительно слабая, а вторая – интенсивная с полушириной 120нм. Первая полоса излучения, по - видимому, обусловлена легированием исследуемого образца европием. Исследованием зависимости интенсивности и полуширины полосы при 517нм от температуры в диапазоне 77 - 310 К показано, что с ростом температуры интенсивность ее уменьшается, а полуширина увеличивается, но энергетическое положение заметно не изменяется.

Интенсивность полосы излучения с максимумом при 521 нм кристаллов  $BaGa_2Se_4:Eu$  в области 77 – 130 К слабо зависит от температуры, после 130 К до 250 К наклон падения ее слабо растет, а после 250 К наступает резкое падение интенсивности, и в этой области зависимость  $I \sim \lg(10^3/T)$  носит линейный характер. По наклону этой зависимости определена энергия активации температурного гашения ФЛ, равная 0.40эВ.

Полуширина полосы ФЛ с максимумом при 521 нм в области температур 77- 300К в координатах  $\Gamma(T)$  и  $T^{1/2}$  линейна. На основе модели конфигурационных координат (МКК) объясняется уширение спектральных линий в полосы. Спектральная линия уширяется в колоколообразную полосу, содержащую информацию о параметрах электрон - фонного взаимодействия.

По экспериментальным результатам определены фактор Хуана-Райса  $S$ , стоксов сдвиг  $\Delta S$ , которые соответственно равны  $6 \pm 2,0$  и 0,42 эВ. Так как фактор Хуана – Райса  $S \gg 1$ , в кристалле  $BaGa_2Se_4:Eu$  существует среднее электрон – фонное взаимодействие.

Спектры ФЛ  $CaGa_2Se_4:Ce$  при 295 К и двух длинах волн возбуждающего излучения широкополосны, имеют два максимума и охватывают диапазон длин волн 300 – 510нм и 450-650нм, соответственно. При возбуждении излучением с длиной волны 380нм максимумы излучения соответствуют 507 и 567 нм, а при возбуждении излучением с длиной волны 460 нм – 502 и 561нм. В спектре возбуждения фотoluminesценции легированного церием образца  $CaGa_2Se_4$  присутствуют две хорошо разрешённые полосы с максимумами при 391 и 462 нм. Учитывая смещение спектра люминесценции почти на 70 нм относительно титогаллата бария (Гл.IV) и предполагая близкое к этому смещение и спектра поглощения, полосу на 462 нм следует интерпретировать, как переход  $^2F_{5/2} \rightarrow 5d^1$ , тогда более коротковолновая полоса соответствует, по-видимому, следующему

возбужденному состоянию  $5d^2$  иона  $\text{Ce}^{3+}$ . Следует отметить, что спектры возбуждения ФЛ и излучения зеркально симметричны и эта симметрия хорошо соответствует закону зеркальной симметрии Левшина[65], который позволяет построить спектр поглощения по известному спектру ФЛ.

Кинетика затухания люминесценции  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Ce}$  в координатах  $\lg I$  и  $t$  на начальном участке (10 – 100 нс) экспоненциальна, а за экспоненциальным участком кривой следует участок сложного характера. По экспоненциальному участку определено время жизни возбужденного состояния иона  $\text{Ce}^{3+} \sim 36$  нс (концентрация церия 5%).

Также как и тиогаллат, селеногаллат бария, солегированный ионами европия и церия, демонстрирует рост квантового выхода излучения, связанного

с ионами европия. Причина, по которой происходит сенсбилизация люминесценции и в этом случае та же, что и в случае тиогаллата бария (Гл.4) – передача энергии с возбужденного уровня  $5d$  иона церия на возбужденный уровень  $4f^65d$  иона европия.

Спектр ФЛ  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu},\text{Ce}$  при 295К и возбуждении излучением с длиной волны 362 нм широкополосен, охватывает область длин волн 460 – 800 нм и состоит из двух перекрывающихся полос с максимумами 517 и 690 нм.

Широкополосный спектр возбуждения коротковолновой полосы ФЛ бесструктурен, с почти плоской вершиной, и охватывает спектральную область 300 – 480 нм, а спектр возбуждения длинноволновой полосы ФЛ также широкополосен, имеет максимум при 365 нм и плечо около 425 нм.

В отличие от тиогаллата и селеногаллата бария, селеногаллат кальция, солегированный ионами европия и церия не демонстрирует роста квантового выхода излучения, связанного с ионами европия, наоборот, происходит заметное ухудшение излучательных свойств. Спектр ФЛ селеногаллата кальция, соактивированного европием и церием, соответствующий переходу  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  иона европия значительно ниже в образце  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu},\text{Ce}$  по сравнению с легированным только европием. Причина, по которой не происходит сенсбилизация люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  в этом случае, по видимому, связана с расположением возбужденного состояния иона  $\text{Eu}^{2+}$  в непосредственной близости зоны проводимости матрицы и переходом электронов из возбужденного состояния в зону проводимости.

При 77К спектр ФЛ  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Pr}$  охватывает область длин волн 460 – 720 нм и состоит из двух широких полос с максимумами около 530, 651 нм и интенсивных узких пиков при 481, 494, 532, 541, 610, 614, 651, 667, 676 нм на фоне этих полос. Подобное узкополосное излучение нами наблюдались в спектрах тиогаллата кальция, легированного празеодимом (Гл. IV) и в других матрицах. Сравнивая

спектр излучения  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Pr}$  со спектрами излучения Pr в других матрицах, определена схема примерных излучательных электронных переходов в исследуемом образце.

Спектры ФЛ  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Pr},\text{Ce}$  изучены при различных температурах. При 77К спектр состоит из двух перекрывающихся широких полос с максимумами около 516 и 580 нм, интенсивной узкой полосой при 610 нм и нескольких узких пиков при 485, 500, 511, 519, 538, 565, 621 нм. С ростом температуры до 204К все пики исчезают, но продолжается свечение узкой полосы при 610 нм. При температуре 245К интенсивности широких и узкой полос значительно уменьшается. Наблюдаемые широкие полосы при 516 и 580 нм в указанной области спектра нами были обнаружены в спектре ФЛ селеногаллата кальция, легированного ионами трехвалентного церия  $\text{Ce}^{3+}$ . Как нам известно, в спектре ФЛ нелегированного селеногаллата кальция эти широкие полосы отсутствуют, следовательно, они являются излучением, обусловленным внутрицентровыми переходами  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  и  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

Выявленные на фоне широких полос слабые острые пики и интенсивная узкая полоса при 610 нм, по видимому, обусловлены внутрицентровыми излучательными переходами трехвалентного празеодима. Интенсивная узкая полоса при 610 нм наблюдается и в спектре излучения тиогаллата кальция, легированного празеодимом (Гл. IV). Поскольку тиогаллат кальция изоструктурен с селеногаллатом кальция, и  $f - f$  переходы иона празеодима мало чувствительны воздействиям окружения, эта узкая полоса, скорее всего, обусловлена излучательным переходом  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  (красный переход) иона  $\text{Pr}^{3+}$ .

Спектры ФЛ поликристаллов  $\text{EuGa}_2\text{Se}_4$  при различных температурах (77 — 300К) широкополосны. В спектрах ФЛ обнаружена одна интенсивная широкая полоса излучения с максимумом 561 нм, охватывающая область длин волн 500 - 620 нм.

Спектр возбуждения широкополосного излучения ( $\lambda_{\text{макс}}=561\text{ нм}$ ) поликристалла  $\text{EuGa}_2\text{Se}_4$  при температуре 300К состоит из перекрывающихся полос. Одна из этих полос при 374 нм отчетлива, а остальные — 404, 415, 454 нм при температуре 300К не удается разрешить.

Зависимость интенсивности полосы ФЛ ( $\lambda_{\text{макс}} = 561\text{ нм}$ ) от температуры в области 92 — 120 К очень слабая, от 120 до 170К плавно уменьшается, а дальнейший рост температуры (170–300 К) приводит к резкому спаду интенсивности излучения. По высокотемпературному наклону зависимости  $\lg I \sim f(10^3/T)$  определена энергия активации температурного гашения ФЛ, которая составляет 0,09 эВ.

Зависимость полуширины полосы ФЛ с максимумом при 561 нм от температуры в координатах  $\Gamma(T)$  и  $T^{1/2}$  в области 77-300К линейна и может быть описана использованием модели конфигурационных

координат и распределения Больцмана. По экспериментальным результатам определены параметр Хуана и Райса  $s$ , Стоксов сдвиг  $\Delta S$ , которые соответственно равны  $8 \pm 2$  и  $0,33$  эВ. Используя формулу  $D = E_{\text{free}} - E_{\text{em}}$  ( $E_{\text{free}} = 4,19$  эВ,  $E_{\text{em}} = 2,21$  эВ), определено красное смещение  $D$ , которое составило  $1,98$  эВ.

Исследованы фотопроводимость, фото – э.д.с., темновые и световые вольтамперные характеристики (ВАХ), температурная зависимость удельной проводимости и релаксация фотопроводимости поликристаллов  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4$ .

Спектральное распределение фотопроводимости поликристалла при  $300\text{K}$  охватывает широкую область длин волн  $400 - 740$  нм и имеет два плеча при  $475\text{нм}$  ( $2,61\text{эВ}$ ) и  $525\text{нм}$  ( $2,36$  эВ) и максимум около  $615\text{нм}$  ( $2,016\text{эВ}$ ). Коротковолновые плечи при  $475\text{нм}$  ( $2,61\text{эВ}$ ) и  $525\text{нм}$  ( $2,36$  эВ) на спектре ФП соответствуют междзональным переходам электронов из валентной зоны в зону проводимости, поскольку ширина запрещенной зоны этих поликристаллов, определенная нами по спектру диффузного отражения, равна  $2,34$  эВ. Максимум при  $615\text{нм}$  ( $2,016\text{эВ}$ ), связан с дефектами или неконтролируемыми примесями.

Спектральное распределение фото - эдс в кристаллах  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4$ , как и в случае фотопроводимости, охватывает также широкую область длин волн и имеет максимум также около  $615\text{нм}$ . В отличие от спектра фотопроводимости, этот спектр более широкополосен и охватывает область  $400 - 900$  нм. Наблюдаемая фото ЭДС обусловлена неоднородностями объема исследуемых образцов, т. е. существующие неоднородности образуют потенциальные барьеры, способствующие разделению зарядов. Световая и темновая ВАХ кристаллов  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4$  исследованы при  $300\text{K}$ . Темновая ВАХ имеет сублинейный, линейный и квадратичный участки. На световой ВАХ, снятой при освещенности  $200\text{Лк}$ , наблюдается линейный и квадратичный участки. Сублинейный участок, наблюдаемый на темновой ВАХ связан с обратно смещенными контактными барьерами, существующими при слабых полях, а увеличение внешнего электрического поля приводит к туннелированию носителей заряда через контактные барьеры и увеличению концентрации равновесных носителей заряда, обуславливающих линейный участок ВАХ. Зависимость удельной проводимости от температуры в координатах  $\lg\sigma$  и  $10^3/T$  имеет два участка, по наклонам которых определены глубины залегания уровней, равные  $0,52$  и  $0,11$  эВ, соответственно. Сравнение темновой и световой ВАХ показывает, что исследуемые кристаллы обладают заметной фоточувствительностью при комнатной температуре. При значении приложенного внешнего электрического поля  $3 \cdot 10^3\text{В/см}$  отношение  $R_T/R_{\text{св}} = 50$ . В полулогарифмическом масштабе ( $\lg I \sim t$ ) представлена характерная кривая релаксации фотопроводимости поликристалла  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4$  при возбуждении одиночными импульсами излучения

азотного лазера ЛГИ -21 ( $\lambda = 337,1 \text{ нм}$ ,  $\tau = 8 \text{ нс}$ ) при 300К. на кривой спада фототока наблюдаются быстрый и долговременной участки. Быстрый участок спада фотопроводимости связан с междузонными переходами, а долговременный участок – дефектами кристаллической решетки основы, которые играют роль глубоких ловушек. Наличие глубоких электронных ловушек в  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4$  доказано исследованием термолюминесценции (Гл. VI).

**В четвертой главе** представлены результаты исследований люминесцентных свойств от температуры, в частности, спектров фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции, зависимости положения спектров фотолюминесценции, интегральной интенсивности и полуширины спектров, кинетики затухания фотолюминесценции, времяразрешенная фотолюминесценция щелочноземельных титгаллатов легированных и солегированных редкоземельными элементами  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$ :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$ :  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$ :  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$

Спектры фотолюминесценции  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ :  $\text{Eu}$ (1,0 и 5,0%) при 77 К широкополосны, охватывают спектральную область 475 - 630 нм и максимумы их находятся около 535 нм. Полуширина полос при концентрациях  $\text{Eu}$  в пределах 1,0 – 5,0 % не изменяется и составляют  $\sim 47 \text{ нм}$  ( $\sim 0,2 \text{ эВ}$ ). С ростом температуры до комнатной энергетическое положение максимумов спектров заметно не изменяются, а интенсивность полос незначительно уменьшаются.

Спектры ВФЛ кристалла  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ :1,0% $\text{Eu}$  при 300 К охватывает широкую область длин волн 370 – 520 нм, а спектр излучения представляет собой колоколообразную полосу с максимумом при 535 нм, охватывающую область длин волн 490 – 600 нм.

Интенсивность полосы ФЛ с максимумом при 535 нм в области 80 - 200К слабо зависит от температуры, а дальнейший рост температуры приводит к резкому падению ее. По высокотемпературному наклону зависимости  $\lg I \sim f(10^3/T)$  определена энергия активации температурного гашения фотолюминесценции, которая равна  $\sim 0,48 \text{ эВ}$ .

Температурная зависимость полуширины полосы ФЛ с максимумом при 535 нм в координатах  $\Gamma(T)$  и  $T^{1/2}$  в области температур 77–300 К носит линейный характер. Температурная зависимость полуширины также рассчитана по формуле:

$$\Gamma(T) = 2,36\sqrt{s}\sqrt{2kTh\nu} \quad (4.1)$$

где  $s$ - фактор Хуана – Райса, определяющий среднее число фононов,  $h\nu$  - энергия фонона,  $k$ – постоянная Больцмана. Экспериментальные точки хорошо ложатся на вычисленный по формуле (4.1) график температурной зависимости полуширины. Кинетика затухания полосы с максимумом при 535нм в координатах  $\lg I$  и  $t$  для образцов, с различными содержаниями активатора не зависимо от концентрации активатора

линейна. По наклону кривой затухания определено время жизни возбужденного состояния иона  $\text{Eu}^{2+}$ , которое составляет  $\sim 380$  нс.

Исследования спектра фотолюминесценции, его температурной зависимости, температурной зависимости полуширины и интенсивности широкой полосы с максимумом при 535 нм кристаллов  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ , а также зависимости интенсивности этой полосы от содержания активатора позволяют установить, что эта полоса фотолюминесценции связана с внутрицентровым переходом  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  ( $^8\text{S}_{7/2}$ ) иона  $\text{Eu}^{2+}$ .

Спектр ФЛ  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$ , активированного только европием при 298 К широкополосен и имеет колоколообразную форму с максимумом около 500 нм. Спектр возбуждения ФЛ также широкополосен, состоит из трех сильно перекрывающихся полос, детально разрешить которых, как и в случае  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$ , не представляется возможным. Лучшая аппроксимация тремя гауссианами дает следующие значения положений отдельных максимумов отдельных полос: 365, 403 и 432 нм.

Спектры ФЛ соединения  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$ , содержащего 1,0 и 5,0%Eu широкополосны и охватывают область длин волн 440–580 нм и имеют максимум при 505 нм. Форма спектров не зависит от концентрации введенного активатора, а интенсивность полосы с ростом концентрации активатора заметно растет.

Спектры возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ)  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:1,0\%\text{Ce}$ , снятые на длине волны регистрации 495 нм и при 77 К представляет собой бесструктурную широкую полосу, охватывающую область длин волн 375 – 450 нм, имеющую максимум около 420 нм, а при 300 К форма его не изменяется и длинноволновой край сдвигается в низкоэнергетическую сторону. Спектры ФЛ при 77 и 300 К этих кристаллов также широкополосны и состоят из двух перекрывающихся полос при 455 и 495 нм, которые обусловлены внутрицентровыми  $5d - ^2\text{F}_{5/2}$  и  $5d - ^2\text{F}_{7/2}$  переходами иона  $\text{Ce}^{3+}$ . Зависимости интенсивности полос ФЛ  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:1\%\text{Ce}$  с максимумами 455 и 495 нм от температуры в полулогарифмическом масштабе в координатах  $\lg I$  и  $10^3/T$ , линейны. Из наклона этих зависимостей определена энергия активации гашения ФЛ, составляющая 0.05 эВ.

Спектр ФЛ кристаллов  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  широкополосен, состоит из двух полос с максимумами при 450 и 503 нм и охватывает область 420 – 520 нм. Спектр возбуждения ФЛ также широкополосен при  $\lambda_{\text{пер}} = 450$  нм, состоит из трех перекрывающихся полос с максимумами 330(3.75 эВ), 365(3.397 эВ), 389 нм(3.188 эВ), а при  $\lambda_{\text{пер}} = 530$  нм – из широкой полосы с максимумом около 380 нм, охватывающей область 300 – 370 нм. Полосы излучения в спектре  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  продемонстрировали разные величины температурного тушения для каждой из них. С ростом температуры коротковолновая полоса, связанная с переходом  $5d \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ , спадает быстрее. Тем не менее, общее её падение в интервале температур 10–300 К составляет лишь 20%. Интенсивность полосы при 505 нм



( $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ) падает в тех же условиях менее, чем на 10%. Энергетические положения линий от температуры зависят слабо, с её увеличением от 10 до 300 К они сдвигаются не более, чем на 1 нм, причём, если длинноволновая полоса смещается в коротковолновом направлении, то коротковолновая – в противоположном.

В качестве возможных механизмов температурного тушения люминесценции в исследованных образцах можно предложить ионизацию возбуждённых  $5d$ -электронов в зону проводимости матрицы и транспорт дырок с основного состояния ионов редкоземельных элементов в валентную зону матрицы. В случае  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$  последний механизм объяснил бы наблюдаемое несинхронное тушение отдельных полос люминесценции.

Тиогаллат бария, легированный ионами церия, имеющий в спектре излучения две полосы продемонстрировал разные величины температурного тушения для каждой из них. С ростом температуры коротковолновая полоса, связанная с переходом  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ , спадает быстрее. Тем не менее, общее её падение в интервале температур 10-300 К составило лишь 20%. Интенсивность полосы при 505 нм ( $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ) падает в тех же условиях менее, чем на 10%.

Широкополосный спектр времяразрешенной фотолюминесценции  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  при 293К и возбуждении импульсным источником света с длиной волны 300нм состоит из одного максимума при 448нм и двух плеч в спектральных областях 380 - 420 и 470 - 490нм. Компоненты в указанных областях обусловлены излучательными переходами  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  и  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$  иона  $\text{Ce}^{3+}$ , соответственно. Особенность при 380 - 420нм может быть обусловлена как излучательным переходом от уровня  $E_g$  на основной уровень иона  $\text{Ce}^{3+}$ .

Спектр времяразрешенной ФЛ  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}, \text{Ce}$  состоит из интенсивной полосы с максимумом при 500нм, обусловленной излучательным переходом от  $4f^65d$  состояния в основное состояние  ${}^8S_{7/2}$  иона  $\text{Eu}^{2+}$  и слабой полосы около 410нм. Излучение  $\text{Ce}^{3+}$  при 448нм сильно потушено, в то время как вклад в излучение в области 380 – 420нм может быть приписан только к иону  $\text{Ce}^{3+}$ . Действительно, отсутствие излучения в области 400 - 440 нм в образцах, легированных одним ионом  $\text{Eu}^{2+}$ , ранее было известно.

Кривые кинетики затухания полосы ФЛ при 410 нм  $\text{Ce}^{3+}$  для монолегированного и солегированного образцов в полулогарифмическом масштабе имеют разные наклоны в области 20 - 30 нс. Флуоресценция  $\text{Ce}^{3+}$  затухает быстрее в солегированных  $\text{Eu}^{2+}$  образцах, чем в образцах легированных одной примесью. Поэтому наблюдаемое уменьшение времени жизни  $\text{Ce}^{3+}$  должно быть приписано взаимодействию, происходящему между ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ . Уменьшение времени жизни церия ранее наблюдалось в тиогаллате кальция и объясняется как резонансная передача энергии ионом церия к иону  $\text{Eu}^{2+}$ .

В спектрах ФЛ кристаллов  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Ce}$  при различных концентрациях  $\text{Eu}$  и  $\text{Ce}$  с ростом их процентного содержания (0,3 – 3,0%) интенсивность полосы с максимумом 535нм растет, длинноволновая полоса с максимумом при 495 нм исчезает, интенсивность коротковолновой полосы с максимумом при 455 нм уменьшается. Интенсивность последней при 3% - ной концентрации каждого иона в  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  становится едва заметной.

Спектры ФЛ  $\text{SrGa}_2\text{S}_4: 5.0\%\text{Eu}, 5.0\%\text{Ce}$  при различных температурах широкополосны и охватывают спектральную область 490 - 600 нм. С ростом температуры интенсивность полос незначительно уменьшается, полуширина увеличивается, а энергетическое положение максимума (535нм) их не меняется. В этом спектре отсутствуют полосы с максимумами при 455 и 495нм, наблюдаемые в спектре ФЛ  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ .

Таким образом, легирование кристаллов  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  парой редкоземельных элементов  $\text{Eu}$  и  $\text{Ce}$  приводит к возникновению интенсивной сенсibilизированной люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , обусловленной безызлучательной передачей энергии возбуждения от возбужденного уровня 5d иона  $\text{Ce}^{3+}$  к возбужденному уровню 4f<sup>6</sup>5d иона  $\text{Eu}^{2+}$  и дальнейшим переходом 4f<sup>6</sup>5d – 4f<sup>7</sup>(<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>)  $\text{Eu}^{2+}$ . В спектрах ФЛ  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$ , содержащих 5%  $\text{Eu}^{2+}$  и 5%  $\text{Ce}^{3+}$  при 77К исчезает коротковолновая полоса с максимумом при 450 нм и увеличивается интенсивность широкой полосы с максимумом при 505 нм. Температурная зависимость интенсивности этой полосы в координатах  $\lg I$  и  $1/T$  имеет два участка, охватывающие интервалы температур 77-200 К и 200 – 300 К. Зависимость полуширины полосы ФЛ  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$  с максимумом при 505 нм от температуры в координатах  $\Gamma(T)$  и  $T^{1/2}$  линейна.

Спектры ФЛ образца тиогаллата бария, солегированного ионами европия и церия, во всём исследованном интервале температур (10 - 325 К) имеет высокую стабильность положения полосы ФЛ, обусловленной переходом 4f<sup>6</sup>5d → 4f<sup>7</sup> иона  $\text{Eu}^{2+}$ . Максимальное смещение не превышает 1 нм. Кроме этого, данный образец практически не демонстрирует температурного тушения люминесценции. Падение интенсивности ФЛ в интервале 10-300 К относительно её максимального значения при 150-180 К не превышает 5%.

Образцы тиогаллата бария солегированные европием и церием составляют неплохую конкуренцию уже коммерчески доступному люминофору фирмы Ничиа – одному из основных конкурентов на рынке люминофоров, а в последние 10 лет и на рынке светодиодов и инжекционных лазеров на основе  $\text{InGaN}$ . По пиковой интенсивности он значительно превышает, а по интегральной интенсивности уступает лишь на 10% коммерческому люминофору. Спектральное положение полосы излучения  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$  хорошо попадает в спектральный провал между синей и желтой полосами излучения белых светодиодов.

Сложение с разным статистическим весом  $\sigma = I_{\text{люм}} / (I_{\text{люм}} + I_{\text{сид}})$  спектра ФЛ этого люминофора со спектром светоизлучающего диода (СИД) (NS6L083 фирмы Ничиа), где  $I_{\text{люм}}$  и  $I_{\text{сид}}$  — интегральные интенсивности, позволяет промоделировать влияние его добавления в некоторых пропорциях к люминофору, уже используемому в этом СИД. Анализ полученных спектров показывает, что в оптимальном случае индекс цветопередачи (ИЦП) может возрасти на 25 % (до 0.80 относительно исходных 0.64). Причем это не приведет к падению световой эффективности устройства, но повысит его цветовую температуру с 2750 до 4000 К.

Измерения спектров возбуждения ФЛ тиогаллата кальция, легированного празеодимом показали, что наряду с фундаментальной полосой, практически во всех исследуемых образцах, проявляется полоса люминесценции, обусловленная активаторным поглощением.

Возбуждение люминесценции осуществляется в двух неперекрывающихся областях. В области до 400 нм энергия возбуждающего излучения практически полностью поглощается основанием кристалла. Непосредственное возбуждение центров свечения для этой области маловероятно. В то же время для доступной непосредственному фотовозбуждению иона  $\text{Pr}^{3+}$  более длинноволновой области спектра ФЛ наблюдаются полосы с максимумами при 456, 480 и 495 нм. Эти полосы соответствуют активаторному поглощению ионов  $\text{Pr}^{3+}$  при переходах из основного состояния  $^3\text{H}_4$  в состояния  $^3\text{P}_0$ ,  $^3\text{P}_1$ ,  $^3\text{P}_2$ , т.е. реализуются переходы  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ ,  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$ ,  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ . Интересно отметить, что коротковолновое крыло полосы  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$  искажено, по-видимому, на него накладывается широкая полоса, соответствующая переходу  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{I}_6$ . Так как все эти полосы в значительной степени перекрываются, то мы имеем дело с частично расщепленным состоянием  $^3\text{P}_0 + ^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6 + ^3\text{P}_2$ , соответствующим  $4f - 4f$  внутрицентровым переходам иона  $\text{Pr}^{3+}$ .

На основании спектров люминесценции и возбуждения люминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  построена энергетическая схема переходов, участвующих в люминесценции. Наиболее интенсивную полосу ФЛ  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}$  с максимумом 494 нм по своему спектральному положению можно отнести к переходу  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ . Полосы с максимумами 610 и 631 и 653 нм обусловлены переходами  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ , а очень слабые полосы при 685, 695, 715 нм и полоса при 742 нм — переходами  $^3\text{P}_1 - ^3\text{F}_3$  и  $^3\text{P}_0 - ^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{P}_0 - ^3\text{F}_4$  иона  $\text{Pr}^{3+}$ .

Тот факт, что спектры фотолюминесценции при возбуждении в область фундаментального и активаторного поглощения не одинаковы, а также отсутствие активаторной полосы возбуждения, которая наблюдалась в  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}$ , говорит о различии типов центров свечения, принимающих участие в люминесценции при возбуждении соответствующих областей. Как видно из полученных

экспериментальных результатов вклад различных излучательных переходов в спектр люминесценции при возбуждении в основную и активаторную области различный. Причиной этому может служить различная вероятность внутренних  $4f - 4f$  переходов, которая зависит от ближайшего окружения иона активатора. В этом случае мы имеем дело с многоцентровой системой. Наличие многоцентровой системы в  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}$ , обусловлено замещением ионов кальция, находящихся в неэквивалентных положениях в кристаллической решетке матрицы, ионами празеодима.

На спектре стационарной ФЛ изучены при импульсном возбуждении излучением 4.1 эВ (300нм) наблюдаются три перекрывающихся полосы с максимумами при 2.64, 2.4 и 2,2 эВ. Шесть тонких линий излучения разрешены при 1.67(742 нм), 1.90(653нм), 1.96(632,6нм), 2.03(610 нм), 2,30(539нм) и 2,51(494нм) эВ, и наблюдается ФЛ структура вокруг 1.75(708нм) эВ.

Времяразрешенные спектры ФЛ, возбуждены импульсным излучением с длиной волны 300нм ( 4.1эВ), при различных временах задержки. Сравнение проводилось со спектрами стационарной ФЛ, наблюдаемой только при 2.42 и 2.64 эВ. Излучение с максимумами при 2.64 и 2.4 Эв хорошо согласуется с наблюдаемым в первых работах в  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ , которые приписывали к переходам с наимизшего состояния  $5d$ .

В спектрах ФЛ, зарегистрированных при различных временах задержки для полосы с максимумами при 2,2эВ при увеличении времени задержки, разрешены несколько четких пиков при 2.20, 2.23(551нм), 2.25(551нм) и 2.30эВ(539нм). В частности, излучения при 2.3(539нм) и 2.2 эВ(564нм) были приписаны к излучательным переходам  $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$  и  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ , соответственно. На кривой затухания интенсивности ФЛ, измеренной при 2.24 эВ(554нм) в полулогарифмическом масштабе наблюдались по крайней мере две компоненты, которые согласуются с двойкой природой этой полосы. Медленный хвост экспоненциального затухания ведет к постоянной времени 5мкс, которая согласуется с временем жизни возбужденных состояний  $\text{Pr}^{3+}$ , наблюдаемых в этой работе. Для быстрого компонента, вероятно, благодаря полосе около 2,2эВ (564нм) не удалось подобрать экспоненциальный спад, и мы качественно оценили время затухания его 700нс.

Спектральное положение и особенности затухания полосы при 2,2 эВ(564нм) может объяснять наблюдаемое неэкспоненциальное затухание излучения Ce, что наводит на альтернативную интерпретацию ранее описанных безизлучательных процессов. Измерения проводились для того, чтобы прояснить природу полосы излучения при 2,2 эВ.

Фотолюминесценция  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  была обнаружена в ранее исследованных образцах, легированных только одной из этих примесей. Общей спектроскопической особенностью является невозбуждение

одновременно двух примесей, что наводит на мысль о применении двух РЗ элементов в фосфорах используя их различные излучательные свойства.

Исследованы люминесцентные свойства титгаллата бария, активированного эрбием, иттербием и соактивированного эрбием и иттербием при возбуждении ИК- излучением ( $\lambda_{\text{воз}} = 972 \text{ нм}$ ). Также как и в случае других матриц, солегированных этой парой редкоземельных элементов, основным механизмом антистоксовой люминесценции является последовательное возбуждение иона эрбия сначала до уровня  $^4I_{11/2}$  путём переноса энергии возбуждения от иона иттербия, а затем посредством переноса энергии с другого возбуждённого иона иттербия – до уровня  $^4F_{7/2}$  иона эрбия. В фиолетовой, зеленой, желтозеленой, красной и инфракрасной областях спектр антистоксовой люминесценции формируется переходами  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , и  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ , соответственно.

После такого двухступенчатого возбуждения иона эрбия до уровня  $^4F_{7/2}$  следует его релаксация до уровней  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ , излучательный переход которых на основное состояние даёт составную полосу в зелёной области спектра, либо до нижележащего уровня  $^4F_{9/2}$ , переходу с которого также на основной соответствует излучение в красной области спектра. Сечение возбуждения основного состояния  $^2F_{7/2}$  иттербия значительно выше, чем основного состояния иона эрбия  $^4I_{15/2}$ , что и способствует сенсбилизации антистоксовой люминесценции.

Положения отдельных полос в “красном” и “зеленом” спектрах ФЛ в широком интервале уровней возбуждения практически не меняется. Зависимости интенсивности ФЛ от уровня возбуждения сверх- и сублинейны в интервале  $I_{\text{возб}} < 30 \text{ Вт/см}^2$  и  $I_{\text{возб}} > 60 \text{ Вт/см}^2$ , что приводит к наличию максимума в зависимости эффективности ФЛ от накачки в области как раз  $40 \text{ Вт/см}^2$ . При накачках ниже этого значения эффективность ФЛ резко падает, так что при максимальном уровне возбуждения излучением ксеноновой лампы ( $\sim 10^{-3} \text{ Вт/см}^2$ ) никакого свечения не может быть обнаружено.

Таким образом, впервые получена антистоксова люминесценция в солегированном эрбием и иттербием титгаллате бария. При комнатной температуре исследованы её характеристики в зависимости от уровня возбуждения. Установлено, что эффективность преобразования «ИК→видимое излучение» имеет максимум в области  $40 \text{ Вт/см}^2$ .

**В пятой главе** приводятся результаты экспериментального и теоретического исследований спектров фотолюминесценции, эффективности фотолюминесценции щелочноземельных титгаллатов и селеногаллатов, легированных и солегированных редкоземельными элементами в широком диапазоне уровней возбуждения.

Наши исследования показывают, что энергетическое положение полосы ФЛ, связанной с ионами европия, в титгаллатах и

селеногаллатах очень стабильно в широком диапазоне уровней возбуждения. Спектры ФЛ не обнаруживают значительного изменения при изменении уровня возбуждения на более, чем девять порядков ( $10^{-3}$  -  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>). Это может свидетельствовать о тонкой растворимости редкоземельных элементов в матрице и формировании изолированных излучательных центров.

Селеногаллаты, легированные Eu и Ce, демонстрируют подобное поведение энергетического положения полосы ФЛ. Однако, коротковолновая полоса ФЛ, соответствующая переходу  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  ионов  $Ce^{3+}$ , в отличие от полосы, соответствующей переходу  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ , претерпевает значительный высокоэнергетический сдвиг.

Эффективность ФЛ исследованных образцов определена как отношение интегральной интенсивности ФЛ к соответствующей плотности мощности возбуждающего излучения. Эффективность ФЛ тиогаллата бария независимо от типа легирования постоянна до 20 кВт/см<sup>2</sup>. Селеногаллат бария, легированный Eu и солегированный Eu и Ce, не удовлетворяют требованию постоянного квантового выхода люминесценции. Эффективность их ФЛ при  $I_{exc} \sim 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> в несколько раз выше, чем при низком уровне возбуждения излучением ксеноновой лампы. Полосы излучения, связанные с  $Eu^{2+}$  в  $BaGa_2Se_4:Eu$  и  $Eu^{2+}$  в  $BaGa_2S_4:Eu$ , Ce с уровнем возбуждения растут быстрее, чем полосы связанные с матрицей. Таким образом, увеличение эффективности ФЛ происходит из-за насыщения каналов излучательной релаксации возбужденных ионов через глубокие уровни матрицы. Уменьшается эффективность ФЛ всех исследованных образцов при интенсивности возбуждения выше, чем  $10^4$  Вт/см<sup>2</sup>. Концентрация возбужденных ионов  $Eu^{2+}$  при импульсном (8 нс) возбуждении мощностью  $10^4$  Вт/см<sup>2</sup> соответствует примерно  $270$  Вт/см<sup>2</sup> непрерывного возбуждения, с учетом времени жизни возбужденных ионов  $Eu^{2+}$  около 300 нс. Такой уровень недостижим даже в сверхъярких современных светодиодах и не является препятствием для использования люминофоров в качестве компонента белых светодиодов. Однако явление само по себе интересно. В качестве механизмов наблюдаемого спада эффективности ФЛ могут быть предложены:

- деградация материала;
- нагрев и соответствующее температурное гашение;
- насыщение поглощения;
- поглощение из возбужденного состояния.

Нами экспериментально было обнаружено, что уменьшение интенсивности возбуждения с  $1$  МВт/см<sup>2</sup> (уровень на котором спад эффективности важен) до  $10$  кВт/см<sup>2</sup> приводит к полному восстановлению эффективности. Это наблюдение позволяет исключить деградации в качестве возможного механизма спада эффективности ФЛ.

Деградация материала также является теоретически возможным механизмом падения квантового выхода люминесценции при высоких уровнях возбуждения. Однако, как установлено экспериментально, снижение эффективности фотолюминесценции обратимо.

Поглощение фотонов люминесценции ионами возбужденного состояния (ПВС) конкурирует с их стимулированной излучательной релаксацией. Очевидно, что оптическое усиление в материале было бы невозможно, если сечение ПВС фотонов люминесценции больше, чем их фотостимулированной излучательной релаксации.

Из общих соображений ясно, что кинетика люминесценции при высоких уровнях возбуждения не должна отличаться от моноэкспоненциального распада (характеристика низкоинтенсивного возбуждения), если экспериментально наблюдаемое снижение эффективности определяется только зависимостью  $\eta_{\text{exc.}}(I_{\text{exc.}})$ .

Отсутствие подавления сигнала в экспериментальной кинетике люминесценции на начальной стадии наблюдается даже на самом высоком уровне возбуждения. Этот факт свидетельствует о полном отсутствии безызлучательного ионного де - возбуждения собственного свечения. Это, в свою очередь, предполагает, что генерация может быть достигнута в исследуемых материалах в виде микроскопических кристаллов, объемных монокристаллов или эпитаксиальных слоев.

**В шестой главе** приводятся результаты исследований термолюминесценции и катодолюминесценции в тройных титгаллатах и селеногаллатах щелочноземельных элементов, активированных редкоземельными ионами. Установлены механизмы термолюминесценции и катодолюминесценции в исследованных титгаллатах и селеногаллатах .

В параграфе 1 представлены результаты исследования термолюминесценции (ТЛ) в щелочноземельных титгаллатах и селеногаллатах, легированных и солегированных редкоземельными ионами  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{EuGa}_2\text{Se}_4$ .

Спектр ТЛ кристаллов  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$  при значении скорости нагрева 0,67 К/с состоит из двух перекрывающихся полс с максимумами при 150 и 220 К. С увеличением скорости нагрева полуширина и интенсивность полос увеличивается и максимумы их смещаются в сторону высоких температур (162 и 230 К) и в спектре появляются новые широкие полосы с максимумами при 275 и 304 К. По методу начального роста для первого низкотемпературного пика  $T_m = 162\text{K}$  определена энергия активации равная  $E_t = 0.22$  эВ. Результаты исследования ТЛ анализированы на основе существующих теорий и моделей. Для определения энергии активации ловушек, ответственных за наблюдаемые широкие полосы ТЛ, пользовались формулой:

$$E_t = AkT_m, \quad (6.1)$$

где:  $E_t$  – энергия активации ловушек;  $A$  – постоянная, изменяющаяся в пределах 15 – 30;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T_m$  – температура максимума полосы ТЛ. Вычисленные по формуле (6.1) энергии активации ловушек в  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4$ :  $E_u$  составляют: при  $\beta=0,67$  К/с – 0,29; 0,43; 0,52 эВ; при  $\beta=1,96$  К/с – 0,31; 0,44; 0,53 и 0,59 эВ. Сечение захвата и частотный фактор для ловушек вычислены по формулам:

$$S_t = (\beta E_t / kT_m^2 N_c \nu_i) \exp(E_t / kT_m) \quad (6.2)$$

$$s = \beta E_t / kT_m^2 \exp(E_t / kT_m) \quad (6.3)$$

Спектр ТЛ кристаллов  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ :  $\text{Eu}$ , при скорости нагрева 0,67 К/с, широкополосен и охватывает диапазон температур 80÷320 К. На этом спектре наблюдаются относительно слабый узкий пик с максимумом при 95К и полушириной  $\Delta T=20$ К, который перекрывается с интенсивной широкой полосой с максимумом при 210К. Большая полуширина широкой полосы ТЛ ( $\Delta T=108$  К) и сложный ход начального роста ее позволяет предположить, что эта полоса связана с квазинепрерывно распределенными в запрещенной зоне кристаллов  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ :  $\text{Eu}$  ловушечными уровнями. Для подтверждения этого предположения нами произведена «термическая чистка» спектра термолюминесценции, после которой выявляются еще 5 пиков с максимумами при температурах 216, 224, 235, 246 и 260 К. По начальному росту этих кривых определена глубины залегания ловушек, расположенных в интервале 0,25 – 0,53 эВ.

Спектр ТЛ неактивированного поликристалла  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$  широкополосен и охватывает область при 258, 286 и 300 К, из которых самым интенсивным является узкополосный ( $\Delta T=40$  К) пик с максимумом при 268 К. Спектр ТЛ поликристаллов  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$ : 5%  $\text{Eu}$ , 5%  $\text{Ce}$ . охватывает широкий диапазон температур (140÷420 К). В этом спектре наблюдаются слабые пики при 132 и 153 К, интенсивная полоса с максимумом при 250 К и два перекрывающихся пика при 258 и 300 К. Скорость нагрева при измерениях ТЛ составляла 0,67 К/с. Спектр ТЛ поликристаллов  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$ : 5%  $\text{Eu}$ , 5%  $\text{Ce}$  охватывает широкий диапазон температур (140 ÷ 420 К). В этом спектре наблюдаются слабые пики при 132 и 153 К, интенсивная полоса с максимумом при 250 К и два перекрывающихся пика при 258 и 300 К. Скорость нагрева при измерениях ТЛ составляла 0,67 К/с. Сравнение спектров ТЛ не активированных и активированных парой ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  поликристаллов  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$  показывает, что интенсивность неактивированных образцов заметно превышает интенсивности ТЛ активированных образцов. По видимому, это обусловлено уменьшением



структурных дефектов, т. е. частичным «залечиванием» структурных дефектов и выведением неконтролируемых примесей из объема исследуемых поликристаллов. Для определения энергии активации ловушек, формирующих наблюдаемые полосы ТЛ применена формула (6,1), при этом значение постоянной А принята равной 25. Вычислены энергии активации ловушек в  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$  и  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Ce}$ , которые составляют 0.26; 0.31; 0.42; 0.57; 0.64 эВ и 0.28; 0.32; 0.54; 0.61; 0.69 эВ соответственно. Сравнение значений энергии активации ловушек в  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$  и  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Ce}$  показывает, что в процессе ТЛ участвуют почти одни и те же ловушки, т. е. активирование  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$  парой РЗИ по видимому не приводит к изменению энергетического спектра ловушечных уровней, а уменьшает их концентрации. Результаты

исследований показывает, что уменьшение интенсивности ТЛ при введении в поликристаллы  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$  пары РЗИ  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  связано с частичным уменьшением структурных дефектов матрицы, т. е. с «залечиванием» ее.

Спектр ТЛ поликристаллов селеногаллата европия широкополосен, охватывает диапазон температур 150 – 360К и состоит из трех сильно перекрывающихся полос с максимумами около 186, 235 и 305К. Полная полуширина полос составляет 44, 75 и 38 К. Энергии активации электронных ловушек и в этом случае определены, использованием формулы (6.1) и составляют 0.39, 0.5 и 0.66эВ, соответственно. Сечение захвата и частотный фактор для ловушек вычислены по формулам(6.2) и (6.3). Параметры ловушек, определенные по спектрам ТЛ  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{EuGa}_2\text{Se}_4$  сведены в таблице 6.1.

**В параграфе 2** изложены результаты исследований катодолюминесценции (КЛ) щелочноземельных титогаллатов и селеногаллатов, легированных и солегированных редкоземельными элементами. Измерены и проанализированы спектры КЛ  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ . Исследованные образцы, кроме легированных эрбием и иттербием, обладают близкими спектрами КЛ и ФЛ. Исследование люминесценции при возбуждении электронным пучком проводилось при комнатной температуре. Энергия электронов в пучке составляла 200 кэВ. Возбуждение и регистрация спектров КЛ разных образцов производились в одинаковых условиях, что позволяет сравнивать интенсивности их КЛ. При возбуждении электронным пучком в спектре люминесценции титогаллата бария, легированного ионами европия и церия присутствуют те же полосы излучения, что и при оптическом возбуждении. электронов в пучке составляла 200 кэВ. Возбуждение и

Табл.6.1. Параметры ловушек, определенные из спектров ТЛ некоторых щелочноземельных титгаллатов и селеногаллатов.

Соединения	Пик свечения (К)	E (eV)	$S_t$ (sm <sup>2</sup> )	S (s <sup>-1</sup> )
BaGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	138±0.5	0.25±0.01	1.3·10 <sup>-18</sup>	3.56·10 <sup>10</sup>
	184±0.5	0.35±0.01	8.2·10 <sup>-18</sup>	7.94·10 <sup>4</sup>
	258±0.05	0.49±0.01	1.98·10 <sup>-18</sup>	5.29·10 <sup>6</sup>
	286±0.05	0.55±0.01	2.78·10 <sup>-18</sup>	3.6·10 <sup>9</sup>
	300±0.05	0.58±0.01	8.2·10 <sup>-18</sup>	1.8·10 <sup>8</sup>
BaGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu,Ce	132±0.5	0.25±0.01	1.9·10 <sup>-18</sup>	7.8·10 <sup>8</sup>
	153±0.5	0.32±0.01	2.3·10 <sup>-16</sup>	3.5·10 <sup>9</sup>
	250±0.05	0.54±0.01	2.45·10 <sup>-19</sup>	5.29·10 <sup>9</sup>
	285±0.05	0.61±0.01	1.3·10 <sup>-18</sup>	4.22·10 <sup>9</sup>
	300±0.05	0.65±0.01	8.2·10 <sup>-18</sup>	4.8·10 <sup>9</sup>
BaGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	196±0.5	0.38±0.01	3.8·10 <sup>-19</sup>	4.5·10 <sup>10</sup>
	288±0.5	0.62±0.01	1.9·10 <sup>-16</sup>	2.7·10 <sup>9</sup>
	420±0.05	0.91±0.01	3.2·10 <sup>-16</sup>	3.05·10 <sup>10</sup>
CaGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	162±0.5	0.31±0.01	7.77·10 <sup>-17</sup>	1.3·10 <sup>9</sup>
	230±0.5	0.44±0.01	6.48·10 <sup>-16</sup>	8·10 <sup>8</sup>
	275±0.05	0.53±0.01	5.25·10 <sup>-17</sup>	6.5·10 <sup>9</sup>
	304±0.05	0.59±0.01	1.36·10 <sup>-16</sup>	7.54·10 <sup>9</sup>
SrGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	95±0.5	0.2±0.01	6.3·10 <sup>-14</sup>	4.5·10 <sup>10</sup>
	210±0.5	0.62±0.01	2.1·10 <sup>-15</sup>	2.7·10 <sup>9</sup>
EuGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	186±0.5	0.39±0.01	3.21·10 <sup>-18</sup>	1.8·10 <sup>10</sup>
	235±0.5	0.51±0.01	1.3·10 <sup>-17</sup>	5.49·10 <sup>9</sup>
	305±0.5	0.66±0.01	5.76·10 <sup>-16</sup>	1.73.5·10 <sup>10</sup>

регистрация спектров КЛ разных образцов производилась в одинаковых условиях, что позволяет сравнивать интенсивности их КЛ.

При возбуждении электронным пучком в спектре люминесценции тиогаллата бария, легированного ионами европия и церия присутствуют те же полосы излучения, что и при оптическом возбуждении. Спектр КЛ  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$  состоит из двух перекрывающихся полос с максимумами при 440 нм ( $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ) и 500 нм ( $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ), при этом доминирует переход  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ , как при высоких уровнях импульсного оптического возбуждения.

Низкую эффективность КЛ демонстрирует специально нелегированный селеногаллат бария. Однако легированные образцы имеют значительно большую интенсивность КЛ. Так же, как и при оптическом возбуждении, максимальной эффективностью люминесценции обладает образец, легированный совместно ионами европия и церия. Сенсбилизация люминесценции в этом случае обусловлена передачей энергии с возбуждённого уровня  $5d$  иона церия на уровень  $4f^6 5d$  иона европия. Следует отметить увеличение соотношения интенсивностей полос люминесценции ионов и глубоких центров матрицы  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4$  при переходе к возбуждению электронным пучком. Если для образца, легированного церием, при оптическом возбуждении величина соотношения  $I_{505}/I_{700} < 0.08$ , то при возбуждении электронным пучком она возрастает до  $> 0.7$ , а для образца,  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$  относительный рост полосы  $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$  ещё более значителен, аналогичные соотношения равны 0.6 при оптическом и 18 при электронном возбуждении. В случае КЛ уровень возбуждения значительно выше, чем при ФЛ, что и определяет увеличение отношения интенсивности полосы люминесценции ионов к интенсивности полосы, связанной с глубокими центрами в запрещённой зоне матрицы  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4$ , так как зависимость от уровня возбуждения интенсивности полосы, связанной с глубокими центрами, сублинейна, т. е. эта полоса насыщается с ростом уровня возбуждения.

На нелегированном селеногаллате кальция сигнал КЛ не был зарегистрирован, а легированные образцы демонстрируют достаточно эффективное свечение. Положения полос практически совпадали с положениями полос в спектрах ФЛ. Так же, как и при оптическом возбуждении, более высокой эффективностью люминесценции обладает образец, легированный только европием. Полуширина его спектра КЛ заметно меньше, чем спектра ФЛ, так же, как и у тиогаллатов бария, легированных европием (и церием). Объяснить эти факты могло бы развитие вынужденного излучения в соответствующих люминофорах при высоких уровнях возбуждения электронным пучком. Однако существенного сокращения времени затухания люминесценции в кинетике КЛ по сравнению с кинетикой ФЛ, которое могло бы быть однозначным подтверждением данного предположения, не наблюдалось. По-видимому, при имеющемся уровне возбуждения стимулированное излучение даёт недостаточно большой вклад в излучение образцов при электронном возбуждении для заметного

уменьшения времени излучательной рекомбинации. Установлено, что наибольшей эффективностью преобразования энергии электронов в световую обладают образцы бария тиогаллата и селеногаллата, солегированные совместно ионами европия и церия, а также кальция тио - и селеногаллата, легированные только европием

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в матрицах титогаллатов стронция и бария ( $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  и  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$ ), селеногаллата бария ( $\text{BaGa}_2\text{Se}_4$ ), солегирование ионами европия и церия приводит к сенсбилизации люминесценции ионов европия, соответствующей переходу  $4f^65d \rightarrow 4f^7$ , обусловленной безызлучательной передачей энергии от ионов церия к ионам европия.

2. Установлено, что в титогаллате бария, легированного ионами европия, при комнатной температуре полосы излучения с максимумами около 500 нм (переход  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  в ионе европия) демонстрируют высокую стабильность в интервале температур от 10 до 300 К и практически не смещаются с ростом интенсивности возбуждающего излучения до  $I_{\text{возб}} = 1 \text{ МВт/см}^2$ , что обусловлено тонкой растворяемостью ионов активатора и образованием изолированных центров излучения.

3. Установлено, что эффективность люминесценции титогаллата бария, солегированного ионами европия и церия (по 3 ат.%), возрастает вдвое по сравнению с легированным одним европием (5 ат.%), имеющим максимальную эффективность.

4. Показана высокая стабильность спектра и линейность интенсивности свечения  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$ , легированного ионами европия и церия в широком интервале уровней оптического возбуждения ( $10^{-3} - 10^6 \text{ Вт/см}^2$ ), обусловленная тонкой растворяемостью ионов активатора и образованием изолированных центров излучения. Спектр возбуждения фотолюминесценции  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu},\text{Ce}$  хорошо соответствует спектру синей полосы излучения InGaN - чипов белых СИД.

5. В титогаллате бария исследована времяразрешенная люминесценция и установлено, что в образцах соактивированных Eu и Ce время жизни возбужденного состояния иона церия сокращается, что обусловлено передачей энергии возбуждения от иона церия к иону европия.

6. Показано, что спектральное положение излучения  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu},\text{Ce}$  позволяет использовать его для сглаживания провала в спектре излучения белых светодиодов между полосами чипа и люминофора люминесцентных материалов. Добавление в определённом соотношении спектра излучения титогаллата бария с ионами европия и церия к спектру электролюминесценции светоизлучающего диода NS6L083 фирмы Ничиа позволяет увеличить его индекс цветопередачи на 25% (до 0.80). При этом световая эффективность практически не изменяется, а цветовая температура возрастает с 2750 до 4000 К.

7. Обнаружено, что падение эффективности люминесценции происходит только при уровнях импульсного ( $\tau = 8 \text{ нс}$ ) возбуждения выше  $2 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$ , что эквивалентно  $500 \text{ Вт/см}^2$  непрерывного возбуждения. Однако это не препятствует использованию  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu},\text{Ce}$  в светодиодах, поскольку даже в самых современных сверхъярких из них люминофоры подвергаются значительно более низкому уровню возбуждения.

8. Впервые в тиогалате бария, солегированного ионами эрбия и иттербия, обнаружена антистоксова люминесценция, основным механизмом антистоксовой люминесценции является последовательное возбуждение иона эрбия сначала до уровня  $^4I_{11/2}$  путём переноса энергии возбуждения от иона иттербия, а затем посредством переноса энергии с другого возбуждённого иона иттербия – до уровня  $^4F_{7/2}$  иона эрбия. Построена энергетическая схема электронных переходов и определена эффективность антистоксовой люминесценции.

9. Термолюминесценция в исследованных щелочноземельных тиогаллатах и селеногаллатах, легированных редкоземельными ионами, обусловлена электронными ловушками, образованными структурными дефектами и примесями.

10. Установлено, что катодолюминесценция в щелочноземельных тиогаллатах и селеногаллатах, легированных ионами европия и солегированных ионами европия и церия, обусловлена внутрицентровыми переходами этих ионов  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  ( $\text{Eu}^{2+}$ ) и  $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$ ,  $5d \rightarrow ^2F_{7/2}$  ( $\text{Ce}^{3+}$ ). Наибольшей эффективностью преобразования энергии электронов в световую обладают тиогаллат и селеногаллат бария, солегированные ионами европия и церия, а также кальция селеногаллат, легированный только европием.

11. Созданы люминофоры  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu},\text{Ce}$  и  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu},\text{Ce}$  и получены патенты на изобретение этих люминесцентных материалов.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. академика Г.М. АБДУЛЛАЕВА**

*На правах рукописи*

**САИД АБУШ ОГЛЫ АБУШОВ**

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ  
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ТИОГАЛЛАТОВ И  
СЕЛЕНОГАЛЛАТОВ ((Ca,Sr,Ba)Ga<sub>2</sub>(S,Se)<sub>4</sub>),  
АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ  
ЭЛЕМЕНТАМИ**

2220.01 - Физика полупроводников

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание ученой степени  
доктора наук по физике

**БАКУ -2015**

## Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Павловский В.Н., Зубелевич В.З., Луценко Е.В., Яблонский Г.П., Пашаев А.М., Тагиев Б.Г., Абушов С.А., Тагиев О.Б. Католюминесценция тио- и селеногаллатов бария и кальция, легированных редкоземельными элементами // ЖПС, 2013, Т. 80, № 2, с. 221 - 226.

2. Georgobiani A.N., Tagiev B.G., Pashaev A.M., Tagiev O.B., Abushev S.A., Gambarova Kh.B., Mamedov I.Kh., Abdulkheiov R.A. Photoluminescence of Ca(Ba) Ga<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:RE Poly- and Nanokrystals // Inorganic Materials. 2013, V.49, №9, p.862-866.

3. Pashayev A.M., Tagiyev B.H., Abushev S.A., Tagiyev O.B., Kazimova F.A. Photoluminescence of EuGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> // Optics and photonics journal, 2012, 2, p.59-63

4. Пашаев А.М., Тагиев Б.Г., Абушов С.А., Тагиев О.Б. Люминесценция кристалла EuGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> // Меж.конф. 2012, 28-30 май г.Саранск. с.25-29

5. Зубелевич В.З., Луценко Е.В., Данильчик А.В., Муравицкая Е.В., Яблонский Г.П., Пашаев А.М., Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Абушов С.А. Влияние уровня возбуждения на фотолюминесценцию тиогаллата бария, активированного ионами европия и церия. // ЖПС. 2011, Т.78, №2, с. 254-260

6. Yablonskii G.P., Zubialevich V.Z., Lutsenko E.V., Pashaev A.M., Tagiev B.G., Tagiyev O.B., Abushov S.A. Luminescence properties of barium thio- and selenogallates doped with Eu, Ce, Eu+Ce // Japanese Journal Appl. Phys., 2011, v.50, No.5, Issue3, p.05FG02-1-05FG02-2.

7. Zubialevich V.Z., Lutsenko E.V., Leanenia M.S., Yablonskii G.P., Pashaev A.M., Tagiev B.G., Tagiyev O.B., Muravitskaya E.V., Abushev S.A. Luminescent properties of (Ba,Ca)Ga<sub>2</sub>(S,Se)<sub>4</sub> chalcogenide semiconductors doped with rare earths. // Fizika, 2011, V. XVII, N2, p11-19 .

8. Муравицкая Е.В., Зубелевич В.З., Яблонский Г.П., Лисовская Ю.О., Пашаев А.М., Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Абушов С.А. Исследование элементного состава люминофоров на основе широкозонных халькогенидных полупроводников типа II-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub>, легированных редкоземельными элементами. // 8-й Беларусско - Российский семинар "Полупроводниковые лазеры и системы на их основе". Минск, 17-20 май 2011, с.158-162.

9. Абушов С.А. Спектр возбуждения и температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции кристаллов CaGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Pr,Ce // Azərbaycan MEA-nın "Xəbərlər" jurnalı, с. XXX, №, Bakı 2010, s.112-117

10. Тагиев Б.Г., Абушов С.А., Тагиев О.Б. Люминесценция активированных ионами Eu<sup>2+</sup> и Ce<sup>3+</sup> кристаллов BaGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> // ЖПС, 2010, т.77, №1, с.124-128.



11. Абушов С.А. Передача энергии от  $Ce^{3+}$  к  $Eu^{2+}$  в  $SrGa_2S_4$  *Azərbaycan MEA-nın "Xəbərlər" jurnalı*, с. XXX, Bakı 2010, N5. с. 62-65
12. Abuşov S.A.  $BaGa_2Se_4:Pr$  və  $BaGa_2Se_4:Pr,Ce$  kristallarının fotoluminessensiyası // *Fizika XVI*, № 3, 2010, s.6-8.
13. Abuşov S.A.  $CaGa_2Se_4$  polikristallarının alınması və bəzi fiziki xassələri // *Fizika XVI*, № 2, 2010, s.118-120.
14. Тагиев Б.Г., Абушов С.А., Тагиев О.Б. Люминесценция кристаллов  $CaGa_2Se_4:Eu^{2+}$  // *ЖПС*, 2009, т.76, №1, с.112-116.
15. Пашаев А.М., Тагиев Б.Г., Абушов С.А., Тагиев О.Б. Излучение ионов  $Ce^{3+}$  в кристаллах  $BaGa_2Se_4$  // *Труды Международной Конференции «Научно-технический прогресс и современная авиация» посвященной 75-летию академика, А.М.Пашаева*, 2009, 1 том, с.150-154.
16. Georgobiani A.N., Tagiev B.G., Abushev S.A., Tagiev O.B., Zheng Xu, Suling Zhao Photo and Termoluminescence of  $BaGa_2S_4:Eu^{2+}$  and  $BaGa_2S_4:Eu^{2+}, Ce^{3+}$  Crystals // *Inorganic Materials*, 2008, Vol. 44, №2, p.110-114.
17. Тагиев Б. Г., Абушов С.А., Тагиев О.Б. Фотolumинесценция кристаллов  $BaGa_2Se_4$  и  $BaGa_2Se_4:Eu$  // *Труды пятой международной научно-технической конференции Актуальные Проблемы Физики*, 25-27 июня, 2008, с.307-312.
18. Tagiyev B.G., Abushov S.A., Tagiyev O.B., Kazimova F.A. Photo- and Thermo-luminescence of  $SrGa_2S_4:Eu$  Crystals // *Fizika XIV*, № 2, 2008, p.33-34.
19. Тагиев Б.Г., Абушов С.А., Тагиев О.Б. Фотolumинесценция кристаллов  $BaGa_2Se_4:Ce^{3+}$  и  $BaGa_2Se_4:Eu^{2+}, Ce^{3+}$  // *Fizika XIV*, № 3, 2008, с.112-115.
20. Георгобиани А.Н., Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Джаббаров Р.Б., Абушов С.А., Казимова Ф.А., Бартоу К., Беналлул П., Салманов В.М. Люминесценция кристаллов  $M^{II}Ga_2S_4:Er^{3+}$  ( $M^{II}-Eu, Yb, Ca$ ) // *ЖПС*, 2007, т.74, 3, с.332 -335.
21. Tagiyev B.G., Tagiyev O.B., Mishina., Abushev S.A., T.G. Kazimova F.A. Photoluminescence of  $Ga_2S_3:Eu$  Nanocrystals // *Technical Physics Letters*, 2007, Vol.33, № 11, p. 958 -960.
22. Anedda A., Carbonaro C.M., Chiriu D., Corpino R., Marceddu M., Ricci P.C., Georgobiani A.N., Tagiev B.G., Abushev S.A., Tagiev O.B., Tiginyanu I.M. Photoluminescence of Ce and Pr codoped calcium thiogallate. // *Physica Status Solidi (c)*, 2006, V.3, № 8, p.2717-2721.
23. Barhou C., Banalloul P., Tagiev B.G., Georgobiani A.N., Tagiev O.B., Abushev S.A., Kazimova F.A. Energy Transfers between  $Eu^{2+}$  and  $Er^{3+}$  in  $EuGa_2S_4:Er^{3+}$  // *Journal of Physics Condensed matter*. 2004. 16, №10, p.8075-8084.
24. Тагиев Б.Г., Пашаев А.М., Тагиев О.Б., Абушов С.А., Джаббаров Р.Б., Азизов Т.Х. Термостимулированная токовая спектроскопия локальных уровней в монокристаллах  $A^3B^6$ ,  $A^3_2B^6_3$ ,  $AB_2C_4$  // *First*

International Conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering, 23-25 april, 2002, Baku, p.463-469.

25. Тагиев Б.Г., Золин В.Ф., Брискина Ч.М., Нифтиев Г.М., Маркушев В.М., Абушов С.А., Айдаев Ф. Ш. Излучение Pr в монокристаллах GaS // Оптика и спектроскопия, 1987, т. 63, вып.3, с. 557-559.

26. Яблонский Г.П., Абушов С.А., Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б. Фотолюминесценция поликристаллов  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}$ ,  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr,Ce}$  / IX Меж.конф. Аморфные и микрокристаллические полупроводники, г. Санкт-Петербург, 2014, с.355.

27. Пашаев А.М., Тагиев Б.Г., Абушов С.А., Тагиев О.Б. Фото –и термолюминесценция поликристаллов  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$  / Труды XV Международной Конференции Опто -, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы, Ульяновск, 2012, с. 289.

28. Муравицкая Е.В., Зубелевич В.З., Яблонский Г.П., Лисовская Ю.О., Пашаев А. М., Тагиев Б. Г., Тагиев О.Б., Абушов С.А. Фотолюминесценция в соединениях  $\text{II-III}_2\text{-VI}_4$  / Программа годовичного собрания секции по проблемам функциональных материалов электронной техники. Баку, 2012, с. 9.

29. Тагиев Б.Г., Пашаев А.М., Тагиев О.Б., Абушов С.А., Гамбарова Х.Б., Мамедов И.Х., Абдулхейов Р.А., Асадуллаева Н.И. Фотолюминесценция мелкозернистых поликристаллов и нанокристаллов соединений  $\text{Ca}(\text{Ba})\text{Ga}_2\text{S}_4$ : РЗЭ / VIII Меж. конф. Аморфные и микрокристаллические полупроводники, г. Санкт-Петербург, 2012, с.139-140.

30. Тагиев Б.Г., Яблонский Г.П., Абушов С.А., Тагиев О.Б. Получение и некоторые физические свойства поликристаллов  $\text{CaGa}_2\text{Se}_4$  / Труды XIII Международной Конференции Опто наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы Ульяновск. 2011.с.85.

31. Yablonskii G.P., Zubialevich V.Z., Lutsenko E.V., Pashaev A.M., Tagiev B.G, Tagiev O.B., Abushev S.A. Luminescence properties of barium thio- and selenogallates doped with Eu, Ce, Eu+Ce / 17<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multianary Compounds 27-30 September, 2010, с.154.

32. Зубелевич В.З., Луценко Е.В., Данильчик А.В., Яблонский Г.П., Пашаев А.М., Тагиев Б., Г., Тагиев О. Б., Абушов С.А. Антистоксова люминесценция тиогаллата бария, соактивированного ионами эрбия и иттербия./ Квантовая электроника, Материалы VIII Международной научно-технической конференции. Минск, 22-25 ноября 2010г., с.46.

33. Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Абушов С.А., Казымова Ф.А. Фото–и термолюминесценция кристаллов  $\text{EuGa}_2\text{Se}_4$  / Труды XII Меж. Конференции Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы Ульяновск. 2010, с. 240.

34. Пашаев А. М. Тагиев Б.Г., Абушов С.А., Тагиев О.Б. Фотолюминесценция  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}, \text{Ce}$  / Bakı Dövlət Universiteti Fizika Problemləri İnstitutu Fizikanın Müasir Problemləri III Respublika konfransının Materialları 17-18 dekabr, 2009, s.152.

35. Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Мишина Т.Г., Абушов С.А., Казымова Ф.А. Ганбарова Х.Б. Особенности фотолюминесценции нанокристаллов  $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{Eu}$  / Труды Международной Конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск 2009, с.325.

36. Тагиев Б.Г., Абушов С.А., Тагиев О.Б. Фотолюминесценция соединений  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4$  и  $\text{BaGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$  / Труды X Международной Конференции Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы Ульяновск, 2008, с.40.

37. Georgobiani A., Marceddi M., Anedda, C. Carbonaro, Chiriu D., Corpino R., Ricci P., Anedda A., Tagiev B.G., Tagiev O.B., Abushev S.A. Photoluminescence of Ce and Pr codoped Calcium Thiogallate. / 15<sup>th</sup> International conference on ternary and multinary compounds ICTMC-15, March, 6-10, 2006. Wed – P- 8B.

38. Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Мишина Т.Г., Абушов С.А. Фотолюминесценция нанокристаллов  $\text{Ga}_2\text{S}_3 : \text{Eu}$  / Сборник трудов V Международной Конференции Аморфные и микрокристаллические полупроводники, Санкт-Петербург, 2006, с.199 -200.

39. Тагиев О.Б., Абушов С.А., Казымова Ф.А. Фотолюминесценция соединений  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  и  $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}, \text{Ce}$  / Труды международной конференции Опто – наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы Ульяновск, июнь 2006, с.209.

40. Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Абушов С.А., Мустафаев М.А. Фотолюминесценция соединений  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  и  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}, \text{Ce}$  / Труды VII международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск 2005 с.189.

41. Тағйев В.Н. Тағйев О.В., Абушов С.А., Казымова Ф.А.. Azərbaycan Respublikasının uPatenti İ 2011 0005 // Fotolüminessent material

42. Тағйев В.Н., Тағйев О.В., Абушов С.А., Казымова Ф.А.. Mustafaeв М.Ә Azərbaycan Respublikasının Patenti İ 2006 0106 // Fotolüminessent material

Səid Abuş oğlu Abuşov

Nadir torpaq elementləri ilə aktivləşdirilmiş bəzi qələvi torpaq tioqallatlarının və selenoqallatlarının ((Ca, Sr, Ba)Ga<sub>2</sub>(S, Se)<sub>4</sub>) lüminessent xassələri

#### XÜLASƏ

Dissertasiya işi nadir torpaq elementləri ilə aktivləşdirilmiş ümumi düsturu MA<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>4</sub><sup>VI</sup>(M – Ba, Sr, Ca; A<sup>III</sup>- Ga, B<sup>VI</sup> – S, Se) olan bəzi qələvi torpaq tioqallatlarının və selenoqallatlarının lüminessent xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Rentgenfaza, element tərkibi, diferensial temik analizlərdən sonra birləşmələrin lüminessent xassələri(fotolüminessensiya(FL), termolüminessensiya(TL), katodolüminessensiya (KL)) tədqiq edilmişdir.

Bir nadir torpaq ionu (NTİ) ilə aktivləşdirilmiş və iki NTİ ilə birgə aktivləşdirilmiş qələvi torpaq tioqallatlarında və selenoqallatlarında geniş temperatur və həyəcanlanma səviyyələri diapazonlarında (10 – 325K və 10<sup>-3</sup>-10<sup>6</sup>Vt/sm<sup>2</sup>) FL tədqiq edilmiş, ikivalentli yevropium ionlarının mərkəzdaxili keçidləri ilə şərtlənmiş şüalanma zolağının yüksək stabilliyi, yevropium ionlarının lüminessensiyasının serium ionlarından şüalanmasız enerji ötürülməsi ilə şərtlənmiş sensibilləşməsi müəyyən edilmişdir.

Er<sup>3+</sup> və Yb<sup>3+</sup> ionları ilə birgə aktivləşdirilmiş BaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kristallarında antistoks lüminessensiyası tədqiq edilmiş, mexanizmi və effektivliyi müəyyən edilmişdir.

Qələvi torpaq tioqallatlarında və selenoqallatlarında maye azot temperaturunda ultrabənövşəyi şüalanma ilə həyəcanlandırmaqla TL tədqiq edilmiş, mexanizmi və elektron tələlərinin parametrləri müəyyən edilmişdir.

Bu Birləşmələrdə KL öyrənilmiş, müəyyən edilmişdir ki, spektrləri optik həyəcanlanmada olduğu kimidir və yalnız yüksək həyəcanlanmalarda şüalanma zolaqlarının eni daralır və KL- nın mexanizmi NTİ –nin mərkəzdaxili şüalanma keçidləridir.

Tədqiqatların nəticələri göstərir ki, tək NTİ aktivləşdirilmiş və iki NTİ ilə birgə aktivləşdirilmiş qələvi torpaq tioqallatları və selenoqallatları özlərinin unikal xassələrinə görə optoelektronikada, lazer fizikasında, enerjiyə qənaətli işıqlandırma sistemlərinin əsasını təşkil edən ağ işıq diodları texnologiyasında tətbiq edilə bilər.

Said Abush oğlu Abushov

The luminescent properties of alkaline earth tioqallats and selenoqallats  
 ((Ca, Sr, Ba)Ga<sub>2</sub>(S, Se)<sub>4</sub>) are activated by rare-earth elements

#### SUMMARY

Research dedicated to investigation of luminescent properties of alkaline earth tioqallats and selenoqallats ((Ca, Sr, Ba)Ga<sub>2</sub>(S, Se)<sub>4</sub>) presented by total formula MA<sub>2</sub><sup>III</sup>B<sub>4</sub><sup>VI</sup> (M - Ba, Sr, Ca; A<sup>III</sup> - Ga, B<sup>VI</sup> - S, Se) activated by rare-earth elements. Luminescent properties (photo-luminescent (FL), thermo-luminescent effect(TL), kato-luminescent (KL)) of these compounds were studied after rentgen-phase, element composition, differential thermal analysis.

Alkaline earth tioqallats and selenoqallats activated by one and two rare-earth ions were investigated at wide range of temperatures. FL was studied at excitement levels bands (10 - 325K and 10<sup>-3</sup>- 10<sup>6</sup>Vt / cm<sup>2</sup>). High-radiation zone stability of Eu<sup>2+</sup> inner center transfer and sensibility radiation energy transfer between europium ions and serum was been investigated.

Anti stokes luminescent was been studied in the BaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> crystals activated by Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions and effectiveness of the mechanism was been studied.

Thermo luminescent effect of selenoqallats, tioqallats was investigated at liquid nitrogen temperature after raising its with ultraviolet radiation. Effectively and electron trap mechanism was been investigated.

The KL was investigated in these compounds, it was determined that the optical spectra of being nervous and just like in high radiation areas of excitation. Mechanism of KL's is inner center radiation.

Research shows that unique properties of selenoqallats and tioqallats activated by one and two rare-earth elements may be applied in optoelectronics, laser physics, light-emitting diodes systems, which is basis of energy-efficient lighting.

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**akademik H.M.Abdullayev adına FİZİKA İNSTİTUTU**

Əlyazması hüququnda

**SƏİD ABUŞ OĞLU ABUŞOV**

**NADİR TORPAQ ELEMENTLƏRİ İLƏ AKTİVLƏŞDİRİLMİŞ**  
**BƏZİ QƏLƏVİ TORPAQ TİOQALLATLARI VƏ**  
**SELENOQALLATLARININ ((CA, SR, BA)GA<sub>2</sub>(S, SE))<sub>4</sub>**  
**LÜMİNESSENT XASSƏLƏRİ**

2220.01. – yarımkəçiricilər fizikası

Fizika üzrə elmlər doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**BAKI – 2015**