

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

Əlyazması hüququnda

TURAL QULU oğlu NAĞIYEV

**NADİR TORPAQ ELEMENTLƏRİ (NTE = Eu, Er və Pr) İLƏ
AKTİVLƏŞDİRİLMİŞ $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ BƏRK MƏHLULLARININ
FOTOLÜMİNESSENSİYA XASSƏLƏRİ**

2220.01 – yarımkəçiricilər fizikası

**Fizika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın**

A V T O R E F E R A T I

B A K I – 2 0 1 8

Dissertasiya işi Azərbaycan MEA Fizika İnstitutunun “Yarımkəçiricilərdə tarazlıqda olmayan elektron prosesləri laboratoriyasında” yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

**Akademik, fizika-riyaziyyat elmləri
doktoru, professor**

Bahadır Hüseyn oğlu Tağıyev

Rəsmi opponetlər:

Fizika-riyaziyyat elmlər doktoru

Tələt Rzaqulu oğlu Mehdiyev

**Fizika-riyaziyyat elmləri
doktoru, professor**

Rəhim Səlim oğlu Mədətov

Aparıcı təşkilat: Bakı Dövlət Univeritetinin “Yarımkəçiricilər fizikası” kafedrası

Dissertasiyanın müdafiəsi « ____ » _____ **2018-ci il, saat ____ da**
Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutunun nəzdində
fəaliyyət göstərən D 01. 011 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Bakı ş, H. Cavid pr., 131, Az-1143.

E-mail: director@physics.science.az

Dissertasiya işi ilə AMEA Fizika İnstitutunun elmi kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat « ____ » _____ 2018-ci ildə göndərilmişdir.

**D.01.011 Dissertasiya Şurasının
Elmi katibi, fizika- riyaziyyat elmləri
doktoru, professor**

D.H.Arash

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı

Nadir torpaq elementləri ilə aktivləşdirilmiş qələvi torpaq tioqallatlarının öyrənilməsi müasir dövrdə kvant elektronikasi, spektroskopiya, kristalloqrafiya və kimya texnologiyalarını özündə birləşdirən aktual elmi və texniki istiqamətlərdən biridir və bu istiqamətdə alınmış nəticələr bir sıra sahələrdə artıq öz tətbiqini tapmışdır.

Müxtəlif yarımkeçirici strukturları nadir torpaq ionları ilə aktivləşdirdikdə aşağıdakı bir sıra məsələlərin həllinə nail olmaq mümkün olur: şüalanmanın kvant çıxışının artması, enerjinin 4f elektronlarına effektiv şəkildə ötürülməsi, şüalanma mərkəzlərinin yaranması, bu mərkəzlərə həyəcanlanmanın ötürülmə mexanizminin təyini, şüalanmaya uyğun elektron keçidlərinin təyini və s. Özünəməxsus optik parametrləri, yüksək kvant çıxışı və dayanıqlı şüalanma xüsusiyyətləri ilə hazırda nadir torpaq elementləri ilə aktivləşdirilmiş $A^{II}B^{III}_2C^{IV}_4$ (A - Ca, Sr, Ba; B - Ga, Al; C - S, O) tipli birləşmələr genişzolaqlı xalkogenid yarımkeçiricilər arasında xüsusi mövqeyə malikdirlər. Bu tip yarımkeçirici strukturları bir və ya eyni vaxtda bir neçə nadir torpaq elementi ilə yüksək konsentrasiyalara qədər aşqarılmaq mümkündür ki, bu da praktiki nöqtəyi nəzərdən böyük əhəmiyyətə malikdir.

Ağ işıq diodları bir çox xüsusiyyətlərinə görə (uzunömürlülük, iqtisadi və ekoloji baxımdan daha sərfəlilik) ənənəvi işıqlandırma sistemlərdindən daha faydalıdırlar. Buna görə ağ işığın alınması üçün yeni effektiv lüminofor materialların işlənməsi və ya hal-hazırda mövcud olan lüminoforların təkmilləşdirilməsi bu sahədə müasir elm və texnologiyanın qarşısında duran əsas problemlərdəndir.

Effektiv şüalanmaya malik yüksək intensivlikli lüminoforların alınması ilə yanaşı lüminoforların hansı diapazonda işıqlanmaya malik olması da əsas problemlərdən biridir. Son illərdə üçqat qələvi torpaq tioqallatlarında kationun birinin digəri ilə tədricən əvəz olunması ilə yaradılan MGa_2S_4 - $M'Ga_2S_4$ (M, M' - Ca, Sr, Ba) bərk məhlulların öyrənilməsi böyük maraq kəsb edir. Bunun səbəbi, birləşmədə kationların əvəz olunması ilə işığın dalğa uzunluğunun müəyyən geniş diapazonunda istənilən nöqtədə yüksək intensivlikli şüalanmanın əldə olunmasıdır. Eyni bir matrisdə kation konsentrasiyalarının dəyişməsi ilə fotolüminessensiya maksimumlarının yerini uzun və qısa dalğalara doğru sürüşdürmək, yəni işığın rəngini dəyişmək mümkündür.

Bu baxımdan nadir torpaq elementləri ilə aktivləşdirilmiş qələvi torpaq tiqallatlarının alınması və onların fiziki xassələrinin tədqiq olunması elmi və praktiki nöqteyi nəzərdən aktual məsələdir.

Dissertasiya işinin əsas məqsədi $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4\text{:NTE}$ sisteminin quruluş xassələrinin və müxtəlif dalğa uzunluqlarına malik mənəbələr $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4\text{:NTE}$ bərk məhlulları və $\text{CaGa}_4\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$ birləşməsinin fotolüminessensiya (FL) spektrlərinə təsirinin tədqiqi, 100 – 400 K intervalında FL-nın mexanizminin və şüalanmaya səbəb olan elektron keçidlərinin təyini, tədqiq olunan kristalların işıq diodlarında, displeylərdə və müasir telekommunikasiyada effektiv lüminoforlar kimi tətbiq imkanlarının müəyyən edilməsidir.

Bu məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlərin həlli qarşıya qoyulmuşdur:

- $x = 0.1, 0.2, \dots, 0.9$ konsentrasiyalı $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4\text{:NTE}$ (NTE = Eu, Pr, Er) bərk məhlullarının sintezi və $\text{CaGa}_4\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$ birləşməsinin sintezi;
- x konsentrasiyasının bütün qiymətlərində sintez olunmuş bərk məhlulların quruluş analizlərinin aparılması;
- $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4\text{:NTE}$ (Eu, Er, Pr) bərk məhlullarının və $\text{CaGa}_4\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$ birləşməsinin otaq temperaturunda FL və həyəcanlanma spektrlərinin tədqiqi;
- Müxtəlif mənəbələrdən həyəcanlandırmanın birləşmələrin FL xassələrinə təsirinin tədqiqi;
- $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4\text{:NTE}$ (Eu, Er, Pr) bərk məhlullarında və $\text{CaGa}_4\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$ birləşməsində şüalanmaya səbəb olan elektron keçidlərinin təyini və enerji diaqramlarının qurulması;
- 10 – 400 K intervalında FL-nın temperaturdan asılılığının tədqiqi;
- FL-nın davam etmə müddətinin təyini və temperaturun yaşama müddətinə təsirinin tədqiqi;

Dissertasiya işinin elmi yenilikləri aşağıdakılardan ibarətdir:

- Təmiz halda $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ bərk məhlulları, nadir torpaq ionları (NTİ) ilə aktivləşdirilmiş $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ bərk məhlulları və $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Pr}^{3+}$, $\text{CaGa}_4\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$ birləşmələri sintez olunmuşdur;
- $x = 0.1, 0.2, \dots, 0.9$ konsentrasiyalı nümunələrdə aparılan rentgen-quruluş analizləri $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ bərk məhlullarında

kationlardan (Ca və Ba) birinin digəri ilə əvəz olunmasının quruluş təsirini izah etməyə imkan vermişdir.

- $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarında kation konsentrasiyasının dəyişməsilə FL spektrlərinin maksimumlarında sürüşmələr əldə olunmuş və göstərilmişdir ki, bu sürüşmələrin səbəbi konsentrasiyasının dəyişməsi ilə bərk məhlullarda kristal sahəsinin enerjisinin dəyişməsidir;
- $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlulları və $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$, $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ birləşmələri üçün FL-nin intensivliyinin temperaturdan (10 – 400 K) asılılığı və FL-nin kinetikasi müəyyən edilmişdir;
- $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlulları üçün Stoks sürüşməsinin və qırmızı sürüşmənin qiymətləri hesablanmışdır;
- $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlulları və $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$, $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ birləşmələrində şüalanmaya səbəb olan NTE ionlarının elektron keçidləri müəyyən edilmiş və energetik diaqramları verilmişdir;

İşin paktiki əhəmiyyəti

$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlulları və $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$, $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ birləşmələri işıqlandırmada, rəngli ekranların yaradılmasında, bərk cisim elektronikasında və müasir dövrdə böyük tələbata malik ağ işıq diodlarının yaradılmasında uğurla tətbiq oluna bilər. Eu^{2+} ionları ilə aktivləşdirilmiş qələvi torpaq tioqallatları işığın dalğa uzunluğunun mavi-yaşıl oblastından sarı oblastında qədər intervalda idarə olunan lazerlərin yaradılmasına imkan verir. Bu tip lazerləri yarımkeçirici optoelektronikada, spektroskopiyada və lazer fizikasında tətbiq etmək mümkündür. Lantanoidlərlə aşqarlanmış materiallar həmçinin tibdə, sənayedə və elmdə tətbiq olunan yüksək enerjili şüalanmaya malik detektorlar üçün sintilyatorların yaradılmasında istifadə oluna bilərlər.

Müdafiyə çıxarılan əsas müddəalar

1. $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ bərk məhlullarında krsital quruluşunun dəyişməsi Ca^{2+} kationlarının Ba^{2+} kationları ilə əvəz olunması hesabına baş verir. $x = 0.1 - 0.2$ qiymətlərində bərk məhlullar iki kubik fazadan, $x = 0.3 - 0.7$ olduqda kubik və ortorombik fazaların qarışığından, $x = 0.8 - 0.9$ qiymətlərində isə vahid ortorombik fazadan ibarətdirlər;
2. $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarında FL pikləri Eu^{2+} ionlarının $4f^{65}d$ həyəcanlanma səviyyələrindən ${}^8S_{7/2}$ əsas səviyyəsinə elektron keçidləri

hesabına baş verir. $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ birləşməsində FL pikləri Eu^{3+} ionlarının 5D_0 həyəcanlanma səviyyəsindən 7F_j ($j = 1 - 4$) səviyyələrinə elektron keçidləri hesabına yaranır. $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ birləşməsinin FL spektrinin maksimumları isə Pr^{3+} ionlarının ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$, ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$, ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ və ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_4$ keçidləri hesabına formalaşır.

3. Temperaturun artması ilə $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarında FL-nin intesivliyinin zəifləməsi və FL zolağının genişlənməsinin səbəbi əsas (m) və həyəcanlanmış (n) halların rəqs enerjilərinin artması hesabına $n \rightarrow m$ enerji keçidlərinin artmasıdır, eyni zamanda temperaturun artması kristal sahəsinin enerjisinin azalmasına səbəb olur.
4. $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ və $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ birləşmələrində FL-nin sönmə kinetikası aşağı temperaturlarda (10 – 120 K) vahid eksponensial qanuna tabe olsa da, temperaturun yuxarı qiymətlərində əsas matrisdə qəfəs rəqslərinin artması və dolayısı ilə fononların enerjisinin artması hesabına FL-nin sönmə kinetikasında yavaş komponentlər fonunda əlavə sürətli komponentlər meydana gəlir.
5. $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarında FL maksimumlarının spektral sürüşməsi və həyəcanlanma zolağının genişlənməsi birləşmədə kationların əvəzlənməsi hesabına kristal sahəsinin qiymətinin dəyişməsilə bağlıdır.
6. $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarında x -in dəyişməsilə Eu^{2+} ionlarının d orbitalının aşağı və yuxarı enerjiləri arasındakı fərqin artması hesabına qırmızı sürüşmənin qiyməti artır, Stoks sürüşməsinin qiyməti isə azalır.

İşin aprobasiyası

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı beynəlxalq və ölkədaxili konfrans və seminarlarda müzakirə olunmuşdur:

- XX международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, «Ломоносов-2013», Секция «Физика», 8–13 апреля, 2013 г., с.240-241, Москва, Россия.
- XXI международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, «Ломоносов-2014», Секция «Физика», 7 – 11 апреля, 2014 г., с.282-283, Москва, Россия.
- II International Scientific Conference of Young Researchers "Dedicated to the 91th Anniversary of the National Leader of Azerbaijan, Haydar Aliyev", april 18–19, 2014, p.64, Baku, Azerbaijan.

- Baku World Forum of Young Scientists “New Challenges in the World Science: Joint Approaches of Young Scientists”, may 26–31, 2014, p.205-206, Baku, Azerbaijan.
- IX Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 7 – 10 июля, 2014 г., с. 205-206 и с. 207-208 Санкт-Петербург, Россия.
- XX Всероссийская научная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 14–20 сентября, 2014 г., с.23-26, Краснодар, Россия.
- XXI Всероссийская научная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 13–19 сентября, 2015г., с.190-194, Краснодар, Россия.
- XXIII международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, “Ломоносов-2016”, Секция «Физика», 11–15 апреля, 2016 г., с. 257, Москва, Россия.
- IV International Scientific Conference of Young Researchers “Dedicated to the 93th Anniversary of the National Leader of Azerbaijan, Haydar Aliyev”, april 29 – 30, 2016, pp. 121-122, Baku, Azerbaijan.
- X Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 4 – 7 июля, 2016 г., с.339-340, Санкт-Петербург, Россия.

Nəşrlər: Dissertasiya işinin mahiyyətini əks etdirən əsas nəticələr 6 məqalə (onlardan 4 ədədi SCI siyahısına daxil olan impakt faktorlu jurnalda) və 11 konfrans materialında dərc olunmuşdur.

Dissertasiya işinin quruluşu, həcmi və əsas məzmunu

Dissertasiya işi giriş, dörd fəsil, nəticələr və 162 sayda istinad edilmiş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiya 37 şəkil və 11 cədvəl daxil olmaqla 155 səhifədir.

Girişdə dissertasiya işinin aktuallığı, məqsədi və həmin məqsədə nail olmaq üçün qarşıya qoyulan məsələlər əsaslandırılmış, işin elmi yenilikləri və alınan nəticələrin praktiki əhəmiyyəti haqqında məlumatlar verilmişdir. Bundan başqa dissertasiya işində müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar və görülən işlərdən çıxan nəticələrin müzakirə olunduğu konfrans və

seminarlar haqqında məlumat verilmişdir. Dissertasiyanın quruluşu haqqında məlumatlar və fəsilərin qısa məzmunu da girişdə verilmişdir.

Birinci fəsil icmal xarakteri daşıyır. Bu fəsildə nadir torpaq elementləri ilə aktivləşdirilmiş $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) tipli genişzolaqlı üçqat xalkogenid yarımkəçirici tioqallatların sintezi, struktur xassələri, eləcə də müxtəlif fiziki və spektral xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuş əsas ədəbiyyat elmi işlərin, fəslin sonuncu hissəsində isə xüsusilə son dövrlərdə aktual olan $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4$ - $\text{M}'\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) tipli sistemlərin bərk məhlul əmələ gətirmə imkanlarının tədqiqinə və həmçinin bu cür sistemlərin fotolüminessensiya xassələrinin araşdırılmasına həsr olunmuş elmi-tədqiqat işlərinin qısa icmalı verilmişdir.

İkinci fəsildə hesablama yolu ilə üçqat birləşmələrin ($\text{Ca}\text{Ga}_2\text{S}_4$ və $\text{Ba}\text{Ga}_2\text{S}_4$) qarışığından əmələ gəlmiş $(\text{Ca}\text{Ga}_2\text{S}_4)_x(\text{Ba}\text{Ga}_2\text{S}_4)_{1-x}$ bərk məhlullarında sərbəst enerjinin temperatur və konsentrasiyadan asılılıqları təyin edilmiş və $\text{Ca}\text{Ga}_2\text{S}_4$ - $\text{Ba}\text{Ga}_2\text{S}_4$ sistemi üçün faza diaqramı qurulmuşdur. Aşkar olunmuşdur ki, bu sistemlər bərk məhlul əmələ gətirə bilər. Ehtimal olunmuşdur ki, konsentrasiyanın və temperaturun elə qiymətləri var ki, həmin qiymətlərdə $(\text{Ca}\text{Ga}_2\text{S}_4)_x(\text{Ba}\text{Ga}_2\text{S}_4)_{1-x}$ sistemlərində iki faza müşahidə oluna bilər.

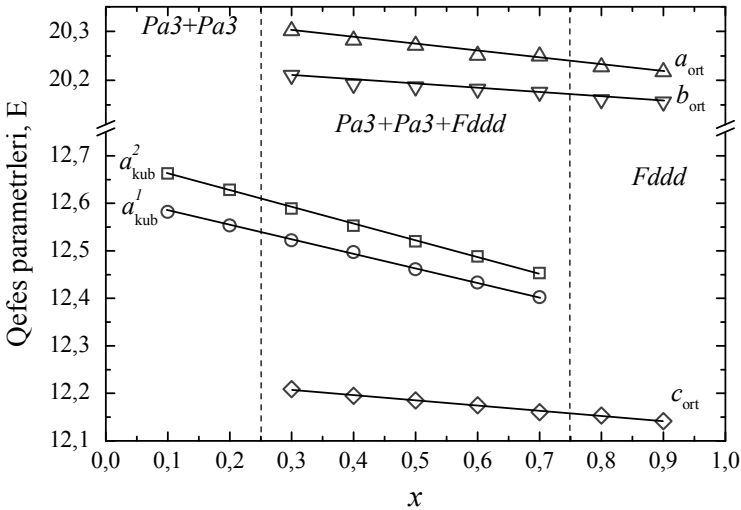
Bundan başqa ikinci fəsildə $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{NTE}$ ($x = 0, 0.1, \dots, 0.9, 1$) bərk məhlullarının və $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ birləşməsinin sintez metodları təsvir olunmuşdur. $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{NTE}$ birləşmələri $\text{Ca}(\text{Ba})\text{S}$, Ga_2S_3 və NTE flüoridlərinin stexiometrik qarışığından bərk cisim reaksiyaları ilə sintez olunmuşdur. Bu proses mərhələli şəkildə aparılmışdır. İlk mərhələdə CaS və BaS binar birləşmələri kvars reaktor daxilində arqon (Ar) atmosferində kalsium karbonat (CaCO_3) və barium karbonat (BaCO_3) tozlarının hidrogen sulfid (H_2S) və karbon sulfid (CS_2) buxarları ilə qarşılıqlı təsirdən alınmışdır. Növbəti mərhələdə isə sintez olunmuş ikiqat birləşmələrin və NTE-nin stexiometrik qarışığı $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ kvars ampulada və yüksək vakuumda sintez olunmuşdur.

Sintez olunmuş birləşmələrin kristal quruluşlarının tədqiq edilməsində istifadə olunan difraktometr haqqında məlumatlar və eləcə də FL, FL-nın həyəcanlanma və FL-nın kinetikasi spektrlərinin ölçülməsində istifadə olunan qurğuların sxematik təsviri də bu fəsildə təqdim olunmuşdur.

Üçüncü fəsildə CaS , BaS və Ga_2S_3 birləşmələrinin, həmçinin $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($x = 0.1 - 0.9$) bərk məhlullarının rentgen quruluş analizlərinin nəticələri təqdim olunmuşdur. Birləşmələrin rentgen-faza analizləri (RFA) “XRD-D8 ADVANCE” difraktometrində toz halındakı birləşmələrin spektrlərinin çəkilməsi üçün yaradılmış optimal şəraitdə

aparılmışdır. Struktur analizlərinin nəticələrinin təhlili göstərmişdir ki, sintez olunmuş CaS , BaS və Ga_2S_3 birləşmələrinin rentgen-faza spektrləri bu birləşmələr üçün xarakterikdir. Hər bir birləşmə üçün kristal parametrlərinin qiymətləri cədvəl şəklində təqdim olunmuşdur.

$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ yarımkəçirici bərk məhlullarının struktur xassələri otaq temperaturunda tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ bərk məhlullarının kristal quruluşları Ca^{2+} kationunun konsentrasiyasından asılı olaraq dəyişir və x parametrinin artması ilə kubik fazadan ortorombik fazaya keçid müşahidə olunur. Bərk məhlullarında elementar qəfəsin parametrlərinin x -in qiymətindən asılılığı şəx. 1-də göstərilmişdir.



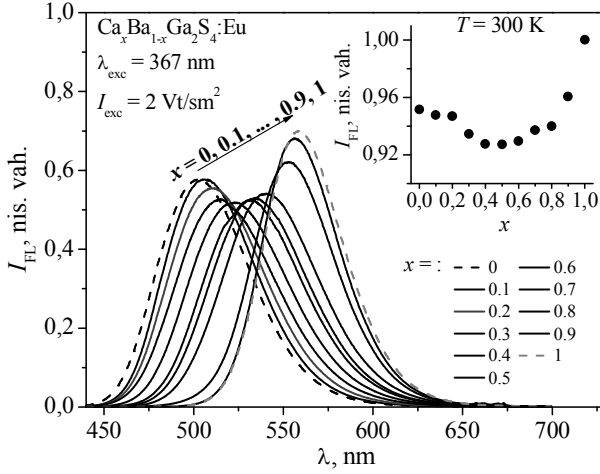
Şək. 1. $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ bərk məhlullarının x konsentrasiyasından asılı olaraq elementar qəfəslərinin parametrləri. Bütöv xətlər təcrübi məlumatların xətti interpoliyasını ifadə edir. Nöqtələrin təcrübi xətası simvolların ölçüsündən böyük deyil.

Otaq temperaturunda $\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Ga}_2\text{S}_4$ bərk məhlulu $Pa3$ fəza qrupu ilə kubik sinqoniyalı kristal quruluşa malik iki müxtəlif fazadan ibarətdir. Birinci kubik faza üçün elementar qəfəsin parametrlərinin qiyməti $a = 12.6619$ (2) Å, ikinci kubik faza üçün isə $a = 12.5813$ (1) Å müəyyən edilmişdir. Həmçinin $x = 0.2$ olan hal üçün də iki kubik fazanın olduğu aşkar edilmişdir və elementar qəfəsin parametrlərinin qiymətləri $\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Ga}_2\text{S}_4$ bərk məhlulunun parametrlərindən az fərqlənir. Kalsiumun konsentrasiyasının növbəti artımında isə kubik faza ilə yanaşı sistemdə

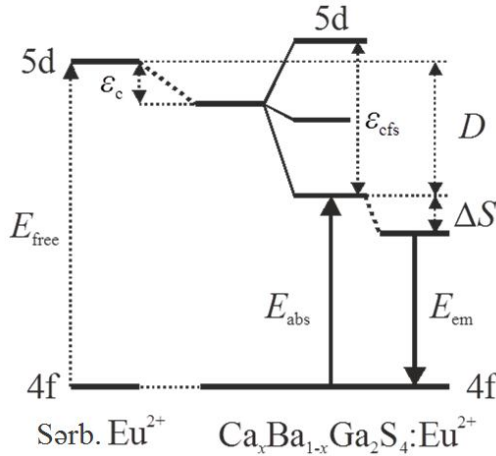
ortorombik faza da aşkar olunmuşdur. $x = 0.3$ olduğu halda rentgen difraksiya spektrinin analizi göstərmişdir ki, birləşmənin kristal quruluşu 3 fərqli fazadan ibarətdir: bunlardan ikisi kubik quruluşa (*Pa3* fəza qrupu ilə), biri isə ortorombik quruluşa (*Fddd* fəza qrupu ilə) malikdir. Birinci faza üçün elementar qəfəsin parametrlərinin qiyməti $a = 12.5883(3)$ Å, ikinci faza üçün $a = 12.5213$ (1) Å və üçüncü faza üçün isə $a = 20.3009$ (5) Å, $b = 20.2109$ (5) Å, $c = 12.2091$ (1) Å müəyyən edilmişdir. $x = 0.4, 0.5, 0.6$ və 0.7 qiymətlərində bu materialların kristal quruluşu $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Ga}_2\text{S}_4$ birləşməsində olduğu kimi 3 fərqli fazadan (iki kubik və bir ortorombik sinqoniya) ibarətdir. Nəhayət, x -in 0.8 və 0.9 qiymətləri üçün müəyyən edilmişdir ki, bu materialların kristal quruluşu *Fddd* fəza qrupu ilə vahid ortrombik simmetriyaya malikdir. $\text{Ca}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ga}_2\text{S}_4$ birləşməsinin kristal quruluşu üçün elementar qəfəsin parametrlərinin qiymətləri: $a = 20.2175(5)$ Å, $b = 20.1565(3)$ Å, $c = 12.1415(7)$ Å müəyyən edilmişdir. Bütün konsentrasiyalarda aşkar olunan hər bir faza üçün atom koordinatlarının qiymətləri hesablanmışdır.

Müəyyən olunmuşdur ki, $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarında x -in 0.1 -dən 0.9 -a qədər dəyişməsi, dalğa uzunluğunun 506 nm-dən 555 nm-ə qədər diapazonunda FL spektrlərinin maksimumlarının sürüşməsinə gətirir, bu diapazonda inteqral intensivliklərdəki itki 8% -dən artıq deyil (şək. 2). Bu birləşmələrdə şüalanma spektrləri Eu ionlarının $f \rightarrow d$ keçidləri ilə izah olunur. Kalsiumun konsentrasiyasının artması ilə FL maksimumlarının uzun dalğalara tərəf sürüşməsinə əsas matrisdə kalsium konsentrasiyasının bariumla tədricən əvəz olunması nəticəsində matrisə daxil edilmiş Eu^{2+} ionlarının energetik vəziyyətinin dəyişməsi ilə izah olunur. Kiçik ion radiuslu kalsiumun miqdarının artması kristal sahəsinin enerjisinin artmasına səbəb olur. Kristal sahəsi Eu^{2+} ionlarının həyəcənlanmış $5d$ səviyyəsini parçalayır (şək. 3) və kalsiumun konsentrasiyasının artması ilə $5d$ səviyyəsinin aşağı və yuxarı sərhədləri arasındakı enerji böyüyür, yəni $d \rightarrow f$ keçidinin enerjisi kiçilir. Bu proses isə fotolüminessensiya spektrində uzun dalğalara doğru sürüşmə kimi müşahidə olunur.

$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarında FL-nın kinetikasi tədqiq olunmuşdur. Bu ölçmələr otaq temperaturunda aparılmış və həyəcənlandırma mənbəyi kimi güc sıxlığı $I_{\text{hoy}} = 30$ kVt/sm² olan üçüncü harmonikada Nd:YAG impuls lazerindən ($\lambda_{\text{hoy}} = 355$ nm, $\tau_{\text{imp}} = 10$ ns) istifadə olunmuşdur. Konsentrasiyanın 0.0 -dan 1.0 -a qədər intervalında dəyişməsilə FL spektrləri vahid eksponensial qanunla sönür və sönmə zamanlarının qiymətləri $305 - 470$ ns intervalında dəyişir.



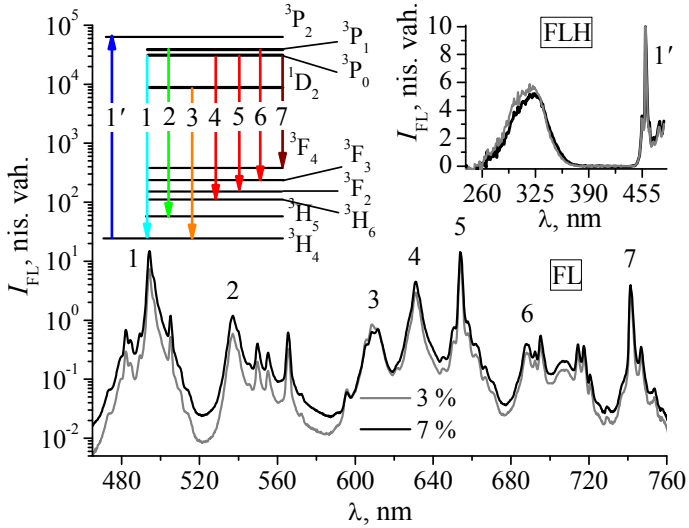
Şək. 2. Otaq temperaturunda $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ və $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ birləşmələrinin (qırıq xətlər) və $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarının (bütöv xətlər) FL spektrləri. Şəkildəki əlavədə şüalanmanın integral intensivliyinin x konsentrasiyasından asılılığı verilmişdir.



Şək. 3. $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ bərk məhlullarında x konsentrasiyasından asılı olaraq dəyişən kristal sahəsinin yarımkəçirici matrisə təsiri altında Eu^{2+} ionlarının $5d$ orbitallarının yerləşmə sxemi.

Əldə olunmuş nəticələrin riyazi üsullarla təhlilindən hər bir nümunədə bir yaşama müddətinin olduğu müəyyən edilmişdir. Ən kiçik konsentrasiya (0.0) ilə ən böyük konsentrasiya (1.0) arasındakı fərq isə 170 ns-dən kiçikdir.

CaGa₂S₄:Pr³⁺ müşahidə olunan şüalanma xətləri Pr³⁺ ionlarının 4f keçidləri hesabındadır (şək. 4). Darzoqlarlı şüalanma xətlərinin ətraflı keçid sxemləri şək. 4-də verilmiş əlavədə təqdim olunmuşdur. 456 nm-də həyəcanlandırıcı şüanın udulması Pr³⁺ ionlarının ³H₄ səviyyəsindən ³P₂ səviyyəsinə birbaşa həyəcanlanmasına gətirir və ardınca isə ³P₁, ³P₀ və ¹D₂ səviyyələrinə şüalanmasız keçidlər baş verir.



Şək. 4. 3% (a əyrisi) və 7% (b əyrisi) Pr³⁺ ionları ilə aktivləşdirilmiş CaGa₂S₄:Pr³⁺ birləşməsinin 456 nm dalğa uzunluqlu həyəcanlandırıcı şüanın təsiri altında FL spektrləri və Pr³⁺ ionlarının daxili 4f şüalanma keçidlərinin ümumi sxemi (əlavədə).

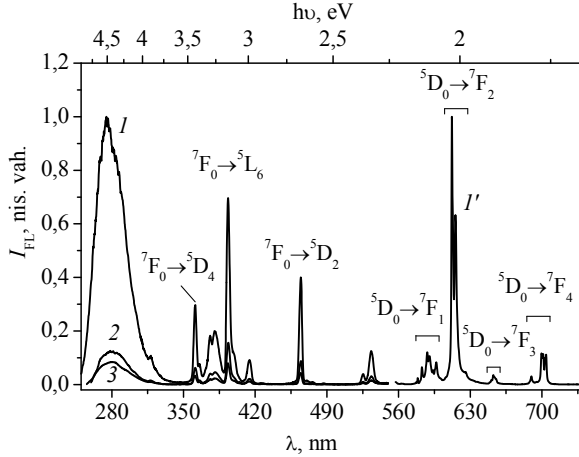
³P₀→³H₄, ³P₀→³H₆, ³P₀→³F₂ və ³P₀→³F₄ enerji keçidləri uyğun olaraq şüalanma spektrində daha intensiv 494 nm (1), 631 nm (4), 654 nm (5) və 741 nm (7) dalğa uzunluqlu maksimumları əmələ gətirir. 537 nm (2) və 688 nm-də (6) müşahidə olunan daha zəif fotoluminessensiya xətləri isə uyğun olaraq ³P₁ → ³H₅ və ³P₁ → ³F₃ elektron keçidləri hesabındadır və 611 nm-ə (3) uyğun gələn pik isə ¹D₂ → ³H₄ keçidi hesabına izah olunur.

Göstərilmişdir ki, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ birləşməsində Pr^{3+} ionlarının konsentrasiyasının 3%-dən 7%-ə qədər artırılması dalğa uzunluğunun 470 – 760 nm diapazonunda FL-nın inteqral intensivliyinin iki dəfəyə qədər artmasına səbə olur.

Məlumdur ki, qırmızı rəngli şüalanmaya malik lüminoforların sayı olduqca məhduddur və dalğa uzunluğunun bu diapazonunda şüalanmaya malik olan materialların alınması olduqca çətindir. Tədqiqat obyektini kimi dissertasiya işinə $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ birləşməsinin daxil edilməsinin əsas səbəbi onun dalğa uzunluğunun qırmızı oblastında effektiv şüalanmaya malik olmasıdır. Dissertasiya işinin əsas məqsədlərindən biri ağ işığın əldə olunmasıdır və bunun üçün ən vacib komponentlərdən biri məhz qırmızı rəngli şüalanmaya malik lüminoforların alınmasıdır. Bu məqsədlə $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ birləşməsinin fotolüminessensiya xassələri tədqiq olunmuş və onun qırmızı lüminofor kimi perspektiv imkanları araşdırılmışdır. $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ xalkogenid yarımkeçirici birləşməsinin, FL və FL-nın həyəcanlanma spektrləri ətraflı öyənilmiş, bu birləşmə üçün həyəcanlandırıcı mənbənin effektiv dalğa uzunluğu müəyyən edilmişdir.

$\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (3%) birləşməsi otaq temperaturunda dalğa uzunluğunun qırmızı oblastında bir neçə maksimumu olan şüalanma spektrinə malikdir (şək. 5). Bu spektrin ən intensiv maksimumları 612 nm və 615 nm-ə uyğun gəlir (şək. 5, I' əyrisi). Şüalanma spektrinə ümumi mənzərəsi isə dalğa uzunluğunun 570 – 710 nm diapazonunu əhatə edir və spektrdə müşahidə olunan bütün maksimumlar üçvalentli Eu ionları üçün xarakterikdir. Dalğa uzunluğunun 612 nm və 615 nm nöqtələrindəki FL maksimumları Eu^{3+} ionlarında ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ elektrik dipol keçidləri ilə əlaqədardır. 587 nm, 655 nm və 700 nm nöqtələrində yerləşən və daha zəif intensivliyə malik şüalanma xətləri isə Eu^{3+} ionlarının uyğun olaraq ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ və ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ elektron keçidləri ilə izah olunur (şək. 5, I' əyrisi). 587 nm, 612 nm və 700 nm-də həyəcanlanma spektrləri maksimumu 275 nm-də yerləşən genişzolaqlı xətlərdən və 350 – 475 nm diapazonunda yerləşən darzolaqlı xətlər seriyasından ibarətdir (şək. 5, $I - 3$ əyriləri). Həyəcanlanma spektrindəki geniş zolaq CaGa_4O_7 yarımkeçirici matrisində işığın udulması ilə izah olunur və ardınca Eu^{3+} ionlarına enerji ötürülür. 363 nm, 393 nm və 466 nm-də yerləşən daha intensiv xətlər isə uyğun olaraq Eu^{3+} ionlarının ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ və ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ keçidləri ilə bağlıdır.

Dördüncü fəsildə temperaturun geniş intervalında (10 – 400 K) $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ və $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ birləşmələrinin FL xassələrinin temperaturdan asılılıqları öyənilmiş, FL-nın sönmə kinetikasının temperaturdan asılılıqları tədqiq olunmuşdur.



Şək. 5. $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ birləşməsinin otaq temperaturunda FL (I' əyrisi) və həyəcanlanma spektrləri. FL spektri üçün həyəcanlandırıcı mənbənin dalğa uzunluğu $\lambda_{\text{həy}}=393$ nm və həyəcanlanma spektri üçün $\lambda_{\text{fik}} = 612$ (I), 700 (2) və 587 (3) seçilmişdir.

$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarında, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ və $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ birləşmələrində temperaturun FL-nın intensivliyinə təsiri öyrənilmişdir. Temperaturun 10 K - 400 K intervalında $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarının FL spektrlərində yüksək stabillik müşahidə olunur. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarında Ca-un miqdarının artırılması FL maksimumlarında temperaturdan asılı olaraq sürüşmənin azalmasına gətirir və $x \geq 0.5$ olduqda isə bu sürüşmə tamamilə aradan qalxır.

Temperaturun 10 – 300 K intervalında $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ birləşməsində FL-nın inteqral intensivliyi cəmi 50% aşağı düşür. Bu birləşmədə FL piklərinin forması və maksimumlarının yerləşmə vəziyyəti tədqiq olunan temperatur intervalında yüksək stabillik nümayiş etdirir, belə ki, FL maksimumlarının 10–300 K temperatur intervalında sürüşməsi $\Delta\lambda < 0.1$ nm tərtibindədir. $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ birləşməsi üçün aşağı temperaturlarda FL-nın kinetikasi tədqiq olunmuş, müəyyən olunmuşdur ki, yaşama müddətinin qiymətləri 10–300 K intervalında 3.9 – 4.9 mks arasında dəyişir.

Müəyyən edilmişdir ki, 10 – 300 K temperatur intervalında $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ birləşməsində FL-nın inteqral intensivliyinin sönməsi cəmi 55% təşkil edir. Qeyd edilən temperatur intervalında bu birləşmədə FL spektrinin formasında və maksimumlarının yerləşmə vəziyyətində yüksək

stabilitet müşahidə olunmuşdur. Temperaturdan asılı olaraq $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ birləşməsində FL maksimumlarının yerdəyişməsi $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ birləşməsində olduğu kimi $\Delta\lambda < 0.1 \text{ nm}$ tərtibindədir. Tədqiq olunan birləşmə üçün FL-nın zamana görə spektral paylanması mənzərəsi verilmiş və zaman sabitinin qiyməti müəyyən edilmişdir. Həmçinin aşağı temperaturalarda FL-nın sönmə kinetikasi tədqiq olunmuş və göstərilmişdir ki, kinetikanın mənzərəsi temperaturdan asılı olaraq dəyişir, temperatur artıqca yavaş komponentlərin fonunda sürətli komponentlər meydana gəlir.

$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ və $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ yarımkeçiricilərinin müxtəlif mənbələrdən həyəcanlandırmaqla geniş temperatur intervallarında şüalanma spektrlərinin formasının və maksimumlarının sabilliyi, həmçinin birləşmələr üçün effektiv həyəcanlandırıcı şüanın dalğa uzunluğunun bənövşəyi və mavi oblastda olması bu materialların kommersiyada GaN və InGaN diodlarında tətbiq olunması üçün perspektivli lüminoforlar olmasını təsdiq edir.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Göstərilmişdir ki, $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarında x -in dəyişməsilə FL maksimumları dalğa uzunluğunun 506 nm-dən 555 nm qiymətinə qədər sürüşür və şüalanmanın inteqral intensivliyindəki itki 8%-dən artıq deyil. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ birləşmələrində Ca^{2+} ionlarının miqdarının artması kristal sahəsinin enerjisinin artmasına, bu isə uyğun olaraq kristal qəfəsdə Eu^{2+} ionlarının $5d$ orbitallarının parçalanmasına səbəb olur və nəticədə $5d \rightarrow 4f$ enerji keçidlərinin kiçilməsi və FL spektrinin uzun dalğa tərəfə sürüşməsi baş verir.
2. CaGa_2S_4 birləşməsi dalğa uzunluğunun 470 – 760 nm diapazonunda FL nümayiş etdirir. FL xətlərinin maksimumları 494, 631, 654 və 741 nm-də yerləşən intensiv xətlərdən ibarətdir və bu xətlərin yaranması Pr^{3+} ionlarının ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ və ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ daxili keçidləri hesabındadır.
3. Müəyyən edilmişdir ki, CaGa_2S_4 matrisində Pr^{3+} ionlarının konsentrasiyasını 3%-dən 7%-ə qədər artırılması FL-nın inteqral intensivliyinin iki dəfə artmasına gətirir. Temperaturun 10 - 300 K intervalında birləşmədə ən intensiv şüalanma xətləri üçün zaman sabitlərinin qiymətləri 3.9 - 4.9 mks intervalında dəyişir.
4. $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ birləşməsinin FL spektrləri dalğa uzunluğunun 370 – 710 nm diapazonunu əhatə edən xətlər qrupundan ibarətdir. Ən intensiv

maksimumlar 612 nm və 615 nm-də yerləşir və bu xətlər Eu^{3+} ionlarının ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ elektron keçidləri ilə əlaqədardır. Göstərilmişdir ki, 587, 612, 615 və 700 nm dalğa uzunluqlarında FL-nın sönməsi monoeksponensialdır və zaman sabitlərinin qiymətləri 1.12 – 1.29 ms intervalındadır.

5. $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarında, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ və $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ birləşmələrində temperaturun FL intensivliyinə təsiri öyrənilmişdir. Temperaturun 10 – 400 K intervalında $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bərk məhlullarında inteqral intensivliyin yüksək stabilliyi müşahidə olunmuşdur və intensivliyin düşməsi cəmi 40% təşkil edir. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ -də Ca miqdarının artması ilə FL maksimumlarının temperaturdan asılı olan sürüşməsi azalır və $x \geq 0.5$ olduqda tamamilə yox olur. $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ və $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ birləşmələrində FL-nın intensivliyi temperaturun 10 – 300 K intervalında uyğun olaraq 50% və 55% aşağı düşür.
6. $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ və $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ yarımkeçiriciləri işıq spektrinin görünən oblastında intensiv şüalanma nümayiş etdirirlər. Müxtəlif mənbələrdən həyəcanlandırdıqda, geniş temperatur intervallarında FL spektrlərinin formasının və maksimumlarının stabilliyi, həmçinin birləşmələr üçün effektiv həyəcanlandırıcı şüanın dalğa uzunluğunun bənövşəyi və mavi oblastda olması bu materialların kommersiyada GaN və InGaN diodlarında tətbiq olunması üçün perspektivli lüminoforlar olmasını təsdiq edir.

DİSSERTASIYANIN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ ÜZRƏ ÇAP OLUNMUŞ ELMİ İŞLƏRİN SİYAHISI

1. Tagiyev B.G., Tagiyev O.B., Nagiyev T.G., Asadullayeva S.G., Yablonski G.P., Leonena M.S. Photoluminescence of solid solutions $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_4: \text{Eu,Er}$ // Azerbaijan Journal of Physics, 2014, vol.XX, No.3, p.30-34.
2. Tagiyev B.G., Tagiyev O.B., Mammadov A.I., Vu Xuan Quang, Naghiyev T.G., Jabarov S.H., Leonenya M.S., Yablonskii G.P., Dang N.T. Structural and luminescence properties of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ chalcogenide semiconductor solid solutions // Physica B: Condensed Matter, 2015, 478, p.58-62.
3. Tagiev B.G., Tagiev O.B., Nagiev T.G., Asadullaeva S.G., Leonenya M.S., Yablonskii G.P., and Abushov S.A. Luminescence

- of $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_4$ Crystals Activated by Eu^{2+} and Er^{3+} Ions // Optics and Spectroscopy, 2015, v.118, No3, p.389-392.
4. Leanenia M.S., Lutsenko E.V., Rzhetski M.V., Yablonskii G.P., Naghiyev T.G. Ganbarova H.B., Tagiev O.B. High photoluminescence stability of $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor in wide excitation intensity interval // Optical Materials, 2016, v. 54, p. 45-49.
 5. Нагиев Т.Г., Тагиев О.Б., Мамедов А.Н., Асадов Е.Г. Синтез и термодинамическая стабильность твердых растворов $(\text{CaGa}_2\text{S}_4)_x(\text{BaGa}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и $(\text{CaGa}_2\text{S}_4)_x(\text{CaAl}_2\text{S}_4)_{1-x}$ // АМЕА-nin xəbərləri, FRTE seriyası, 2016, c. 36, №5, s. 36-43.
 6. Leanenia M.S., Lutsenko E.V., Rzhetski M.V., Pavlovskii V.N., Yablonskii G.P., Naghiyev T.G., Tagiev B.G., Abushev S.A., Tagiev O.B. Photoluminescence of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ solid solutions in wide excitation intensity and temperature intervals // Journal of Luminescence, 2017, v. 181, p. 121-127.
 7. Naghiyev T.G. Luminescent properties of $\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Ga}_2\text{S}_4$ compounds activated by eu and ce rare-earth elements / XX международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва 2013, Секция «Физика», с.240-241.
 8. Леоненя М.С., Луценко Е.В., Нагиев Т.Г., Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Яблонский Г.П. Фотолюминесценция и случайная генерация света в микропорошках широкозонных халькогенидных люминофоров и полупроводников // XX Всероссийская Конференция Оптика и Спектроскопия Конденсированных Сред, Краснодар 2014, с.23-26.
 9. Нагиев Т.Г., Леоненя М.С. Люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($x=0.1\div 0.5$), активированных ионами Eu^{2+} и Ce^{3+} / XXI международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов-2014”, Москва 2014, Секция «Физика», с.282-283.
 10. Яблонский Г.П., Леоненя М.С., Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Нагиев Т.Г., Асадуллаева С.Г. Излучательные свойства кристалла $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_4: \text{Eu}, \text{Er}$ / IX Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», г.Санкт-Петербург, 2014, с.205-206.
 11. Леоненя М.С., Яблонский Г.П., Нагиев Т.Г., Тагиев О.Б. Фотолюминесценция халькогенидных полупроводников

- $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$, активированных ионам Eu^{2+} / IX Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», г.Санкт-Петербург, 2014, с.207-208.
12. Tural Naghiyev. Obtaining and investigation luminescent properties of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu},\text{Ce}$ solid solutions / Dedicated to the 91th Anniversary of the National Leader of Azerbaijan, Haydar Aliyev. II International Scientific Conference of Young Researchers, Baku 2014, p.64.
 13. Tural Naghiyev. Synthesis and luminescent properties of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4: \text{Eu}, \text{Er}$ solid solutions / Baku World Forum of Young Scientists 2014, Baku 2014, p.205-206.
 14. Леоненя М.С., Луценко Е.В., Нагиев Т.Г., Тагиев Б.Г., Тагиев О.Б., Яблонский Г.П. Фотолюминесценция активированных трехвалентными ионами празеодима и европия тиио- и оксогаллатов кальция в широких интервалах температур и уровней возбуждения // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXI Всероссийской научной конференции, Краснодар, 2015, с.190-194.
 15. Naghiyev T.G. Effect on structural properties by replacement of $\text{Ca} \rightarrow \text{Ba}$ ions in $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ compounds / Dedicated to the 93th Anniversary of the National Leader of Azerbaijan, Haydar Aliyev. IV International Scientific Conference of Young Researchers, Baku 2016, s. 121-122.
 16. Naghiyev T.G., Leonenia M.S. Effect of the external influences on photoluminescence efficiency and decay of Pr^{3+} doped calcium thiogallates / XX международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Секция «Физика», Москва 2016, с.257.
 17. Naghiyev T.G., Tagiev B.G., Tagiev O.B., Leonenya M.S., Yablonskii G.P. Time-resolved photoluminescence and efficiency of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ solid solutions / X Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», г.Санкт-Петербург, 2016, с.339-340.

**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$, АКТИВИРОВАННЫХ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ (РЗЭ = Eu, Er и Pr)**

Резюме

В данной работе исследованы фотолюминесцентные (ФЛ) свойства твердых растворов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($x = 0.1, 0.2, \dots, 0.9$) активированных редкоземельными элементами, и соединения $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ в широком интервале температуры (10 – 400 К). Установлено, что в кристаллической структуре $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ происходит фазовый переход от кубической модификации в орторомбическую с увеличением значения x . Показано, что с изменением x от 0.1 до 0.9 в $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ максимум полосы ФЛ, вызванный $5d \rightarrow 4f$ электронным переходом в ионах Eu^{2+} , смещается в диапазоне от 506 до 555 нм с потерями интегральной интенсивности излучения до 8 %. Этот длинноволновый сдвиг спектров излучения обусловлен увеличением энергии кристаллического поля по мере увеличения содержания Са. Рассчитаны энергия нулевой фононной линии, стоксовый сдвиг и красное смещение. Температурное тушение ФЛ в интервале 10 – 400 К составляет 25 % – 40 %. Обнаружено, что при значениях $x < 0,5$ увеличение содержания Са приводит к уменьшению температурного сдвига полосы ФЛ, а при $x \geq 0,5$ сдвиг отсутствует. С увеличением x при комнатной температуре наблюдалось увеличение постоянной времени затухания ФЛ от 305 до 470 нс.

Показано, что в соединении $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ ФЛ линии наблюдаются при 494, 631, 654 и 741 нм, что обусловлено переходами $^3\text{P}_0$ на $^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$ и $^3\text{F}_4$ ионов Pr^{3+} . Предложена диаграмма уровней энергии $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$. Широкая полоса в спектрах ВФЛ в диапазоне 270-360 нм предполагается связана суперпозицией с матрицы и $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$ перехода возбуждения, тогда как узкая линия при 456 нм с прямым возбуждением $^3\text{H}^4 \rightarrow ^3\text{P}^2$. Температурное тушение ФЛ соединения $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ в диапазоне 10–300 К составило всего лишь 50 % .

Спектр ФЛ $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ состоит из групп линий в красной области спектра, вызванных электронными переходами $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$) в ионах Eu^{3+} с наиболее интенсивными линиями при 612 нм и 615 нм. Установлено, что постоянные затухания ФЛ равны 1,12-1,29 мс. Слабое температурное тушение ($\approx 55\%$) наблюдалось в температурном диапазоне 10-300 К.

TURAL GULU NAGHIYEV

PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ SOLID SOLUTIONS ACTIVATED WITH RARE-EARTH ELEMENTS (REE = Eu, Er and Pr)

Summary

The photoluminescence (PL) properties of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($x = 0.1, 0.2, \dots, 0.9$) solid solutions activated with rare-earth elements (Eu, Er and Pr) and Eu^{3+} doped CaGa_4O_7 compound has been investigated in wide range of temperatures. It was found, that the crystal structure of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ solid solutions varies with the amount of Ca^{2+} cations and phase transition from cubic to orthorhombic takes place with increase of x value. The investigation of PL of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ solid solutions shown that the change of x from 0.1 to 0.9 appears broad emission bands in the range from 506 to 555 nm caused by $5d \rightarrow 4f$ electronic transitions in Eu^{2+} ions with losses in the integral intensity not more than by 8 %. It was established that the long wavelength shift of the emission spectra is mainly caused by the crystal field energy growing with increasing Ca content. The energies of the zero phonon line, red shift and the Stokes shift were defined for x from 0.1 to 0.9. The integral PL intensity drop only 25 % – 40 % was revealed in the temperature range 10 - 400 K. It was found that the increase in Ca content leads to a reduction of the temperature shift of the PL band and at $x \geq 0.5$ the shift is absent. The PL decay time constant were found to be from 305 ns to 470 ns for x from 0.1 to 0.9.

The PL spectrum of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ consists of a set of intense sharp lines at 494, 631, 654 and 741 nm, formed by from $^3\text{P}_0$ to $^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$ and $^3\text{F}_4$ transitions of Pr^{3+} ions. The energy level diagram of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ is proposed. A broad structural band in the PLE spectra in the range of 270 – 360 nm is assumed with superposition of host related and $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ direct excitation transition bands whereas a sharp line at 456 nm with $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ direct excitation. Thermal quenching only 50% of the PL intensity of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ with 7 at.% Pr^{3+} ions concentration in the range 10 – 300 K.

The emission spectrum $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ consists of groups of lines in the red spectral region due to electronic transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$) in Eu^{3+} ions with the most intensive lines at 612 nm and 615 nm. The PL decay constants were found to be in the range 1.12 – 1.29 ms. Weak thermal quenching (only 55%) is shown in the temperature range of 10 – 300 K.

Kağız formatı: 60/84 16/1
Sayı: 100

AMEA-nın mətbəəsində çap olunmuşdur.

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. академика Г.М. Абдуллаева

На правах рукописи

ТУРАЛ ГУЛУ оглы НАГИЕВ

**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$, АКТИВИРОВАННЫХ РЗЭ**
(РЗЭ = Eu, Er и Pr)

2220.01 – физика полупроводников

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

*диссертации на соискание учёной степени
доктора философии по физике*

БАКУ – 2018