

CaSiO₃:Eu KRİSTALININ ALINMASI VƏ FOTOLÜMINESSENSİYA XASSƏLƏRİT.T. ƏLİZADƏ¹, F.A. KAZIMOVA¹, İ.B. BƏXTİYARLI², O.B. TAĞIYEV^{1,3}¹Azərbaycan MEA Fizika İnstitutu AZ-1143, H. Cavid pr. 131, Bakı, Azərbaycan²Azərbaycan MEA Kataliz və Qeyri Üzvi Kimya İnstitutu, H. Cavid pr. 131, Bakı, Azərbaycan³M.V. Lomonosov adına Moskva Dövlət Universitetinin Bakı filialialili.1323@mail.ru

Təqdim olunan məqalədə CaSiO₃:Eu kristalının geniş temperatur intervalında (20K-300K) və $\lambda_{\text{həy}}=325\text{nm}$ dalğa uzunluqlu mənbə ilə həyəcanlandırmaqla fotolüminessensiya xassələri tədqiq edilmişdir. Spektrlərin göstərilən temperatur intervalında tədqiqi göstərir ki, temperaturun artması ilə lüminessensiyanın intensivliyi azalır, Eu ionu kristalda özünü dəyişkən valentli, yəni Eu²⁺ və Eu³⁺ şəklində göstərir. Müəyyən edilmişdir ki, fotolüminessensiya Eu²⁺ və Eu³⁺ ionlarının mərkəz daxili keçidləri hesabına baş verir.

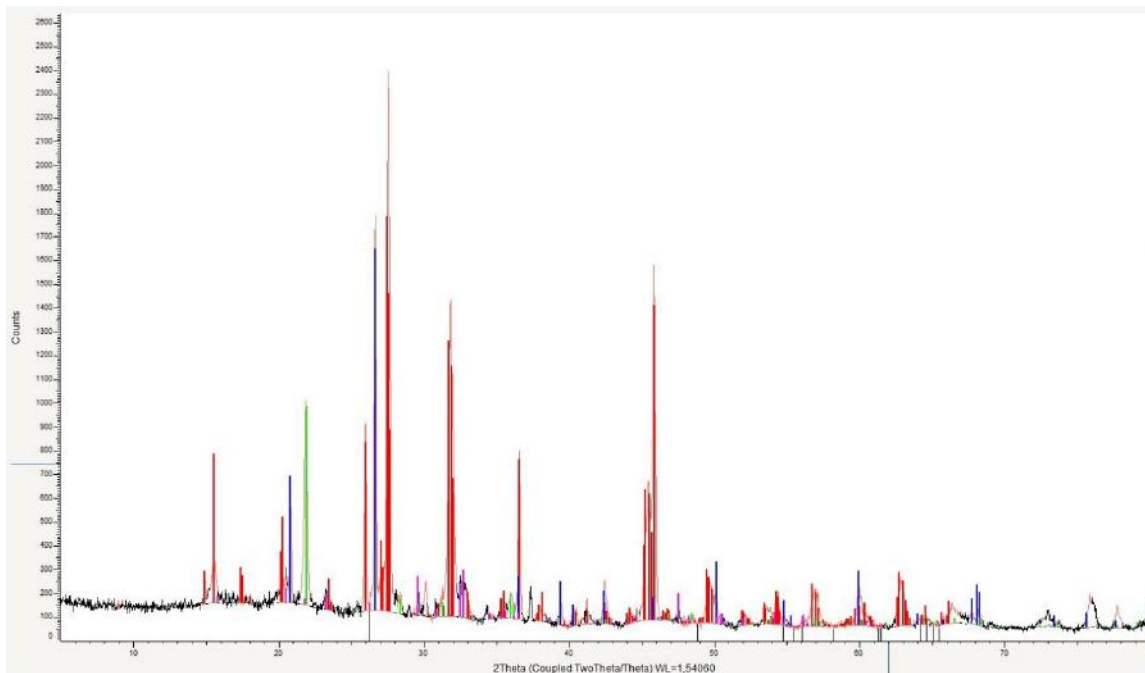
Açar sözlər: nadir torpaq elementləri, fotolüminessensiya, evropium, ion.**PACS:** 76.30,78.55,78.60**1. GİRİŞ**

Son onilliklərdə yarımkeçirici materialşünaslıqda binar birləşmələrdən üçqat birləşmələrə keçid sürətlə davam edir. Bu birləşmələr, elm və texnikanın müxtəlif sahələrində istifadə etmək üçün, yüksək effektiv lüminessensiyaya malik materiallar əldə etməyə imkan verir. Belə materiallardan kvant elektronikasında, lazer texnikasında, həmçinin optoelektronikada geniş istifadə olunur. Strukturunun xüsusiyyətlərinə və unikallığına görə son vaxtlar nadir torpaq elementləri ilə aşqarlanmış müxtəlif birləşmələrin tətbiqi böyük maraq doğurur. Bu birləşmələr lüminofor kimi qeyri-koherent şüalanma mənbələrində geniş istifadə olunur [1-5].

MSiO₃ (M-Ca,Ba,Sr) ümumi formulu ilə ifadə olunan enlizolaqlı yarımkeçirici materialların ($E_g > 4\text{eV}$) foto-, termo- və elektrolüminessensiya xassələri ilə yanaşı, onların lüminessensiyası mexanizmi, enerji

sxemi elektron keçidləri bir sıra işlərdə verilmişdir [6-11]. Son bir neçə il ərzində aparılan tədqiqatlar göstərdi ki, nadir torpaq elementləri (NTE) ionlarının, məsələn, evropiumun (Eu) materialların matrisinə daxil edilməsi 5s və 5p təbəqələri ilə ekranlaşan (qorunan) 4f elektron səviyyələrinin qismən bir-birini örtməsinə gətirib çıxarır ki, bunun nəticəsində 4f təbəqəsinin özündə olduqca aydın optik keçidlər yaranır.

Lantanoidlərlə aktivləşdirilmiş lüminoforlar əsasən 4f təbəqəsinin elektron keçidləri hesabına yaranmış xətti spektr şüalanması ilə xarakterizə olunur. Texnoloji baxımdan yeni oksiflorid lüminessent materialların axtarışı və tədqiqi daha aktual və məqsəduyğundur. Bu baxımdan təqdim olunan iş CaSiO₃:Eu kristalının lüminessensiya xassələrinin tədqiqinə həsr olunub.

2. TƏCRÜBƏNİN METODİKASI

Şəkil 1. CaSiO₃:Eu kristalının rentgenoqramması (rentgenoqrafik spektri). — CaSiO₃, — SiO₂, — Ca₂SiO₄

Alınmış kristalın tərkibi rentgenoqrafik analiz metodu ilə öyrənilmişdir. Birləşmənin toz halında rentgen-faza analizləri (RFA) "XRDD8 ADVANCE" difraktometrində cərəyanın gücünün və anodun gərginliyinin qiymətləri lazım olan şəraitə uyğun seçilərək optimal şəraitdə aparılmışdır. Birləşmənin rentgen-faza spektrləri yüksək keyfiyyətlə çəkilmiş və atomlararası məsafələrinin baza məlumatları ilə uyğunluğu yoxlanılmışdır. Rentgen kameraları ilə müqayisədə rentgen difraktometri daha yüksək dəqiqliyə və həssaslığa malikdir.

Sintez edilmiş kristalın tərkibi rentgenoqrafik analiz metodu ilə öyrənilmiş və aşağıdakı nəticə alınmışdır şəkil 1.

Müəyyən edilmişdir ki, normal şəraitdə alınmış difraksiya spektrləri monoklinik sinqoniyalı, Fddd fəza qruplu kristal quruluşa uyğun gəlir. Elementar qəfəsin parametrləri: CaSiO_3 üçün $a=6,83940\text{\AA}$, $b=11,87040$, $c=19,63129\text{\AA}$, $V=1593,69\text{\AA}^3$ qiymətlərini alır.

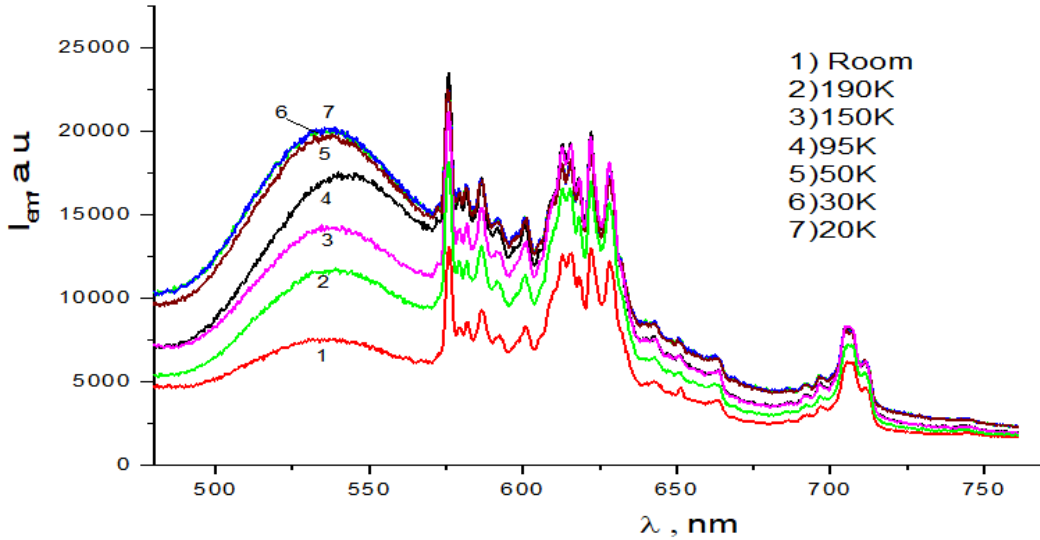
FL ölçmələrini həyata keçirmək üçün PL/PLE Raman spektrometrindən istifadə edilmişdir. Nümunələr 325nm (HeCd) dalğa uzunluqlarında lazer şüaları ilə həyəcanlandırılmışdır. Nümunələrin FL-sı (100g-

1mm) MS5207 qəfəslı monoxromatorundan (SOL Instruments, İnc) səpilir və DU 491A-1.7 (Tokyo Instruments, İnc) çoxaldıcısında qeydə alınır.

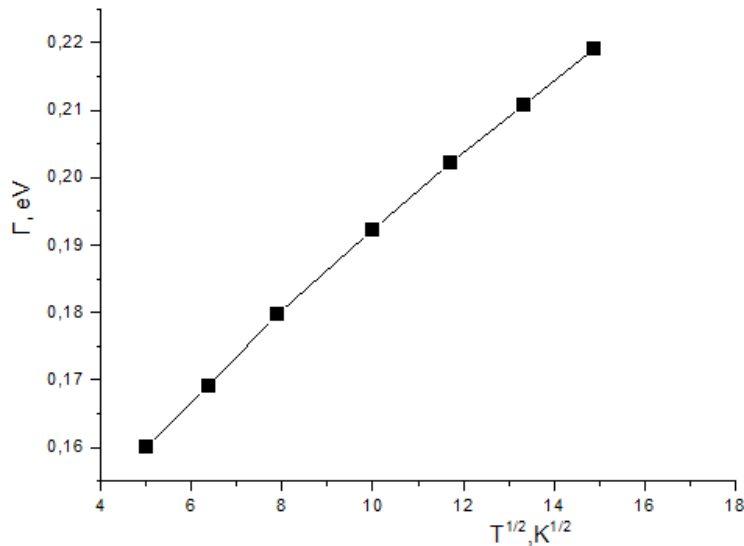
3. EKSPERİMENTAL NƏTİCƏLƏRİN TƏHLİLİ

Şəkil 2-də $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}$ kristalının 325nm dalğa uzunluğu həyəcanlandırıcı mənbə ilə şüalandırmaqla müxtəlif temperaturlarda fotoluminesensiya spektrləri göstərilmişdir. Spektrlər 500-700nm oblastı əhatə edən geniş zolaqdan və 575nm, 586nm, 601nm, 621nm, 628nm, 706nm dalğa uzunluqlarına uyğun dar zolaqlardan ibarətdir. Şəkildən görüldüyü kimi, dar zolaqlara uyğun maksimumlar temperatur dəyişdikdə öz yerini dəyişmir. Temperaturun artması ilə FL intensivliyi azalır. Bu onu göstərir ki, temperaturun artması əsas matrisdə qəfəs rəqslərinin sayının artmasına gətirib çıxarır və bu rəqslər şüalanan fotonların sayının azalmasına səbəb olur [13].

Maksimumu 537 nm-ə uyğun gələn geniş zolaq Eu^{2+} ionlarının $4f^65d-4f^7$ elektron keçidləri ilə əlaqədardır.



Şəkil 2. $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}$ kristalının müxtəlif temperaturlarda fotoluminesensiya spektrləri $\lambda_{\text{həy}}=325\text{nm}$



Şəkil 3. $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}$ kristalının FL spektrinin yarım eninin temperaturdan asılılığı.

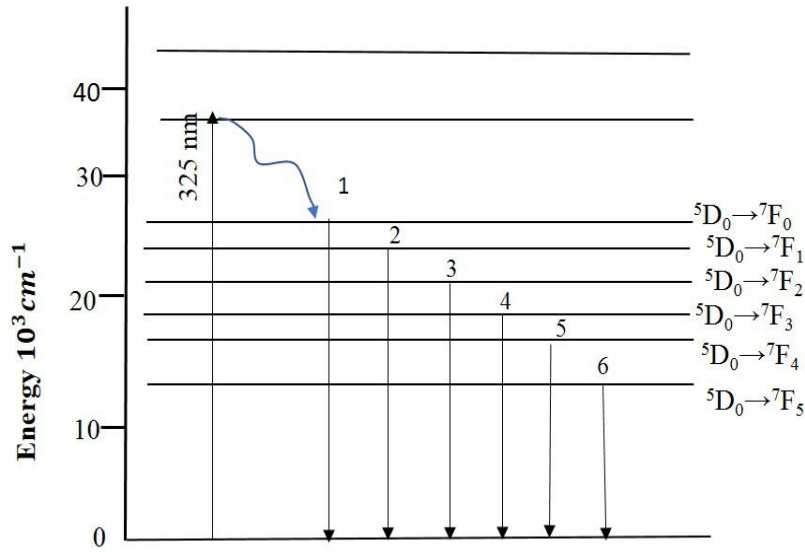
CaSiO₃:Eu kristallarının lüminessensiya spektrlərinin $\lambda_{hay}=325\text{nm}$ dalğa uzunluğunda 20K-300K temperatur intervalında tədqiqi göstərir ki, temperaturun artması ilə geniş zolaqlı FL spektrinin maksimumu qısa dalğalara tərəf 5 nm sürüşür. Belə ki, 20 K temperaturda şüalanma spektrinin maksimumu 535nm-ə, 300K-də isə 530nm-ə uyğun gəlir. Şəkildən görüldüyü kimi, temperaturun artması ilə FL spektrində genişlənmə müşahidə olunur ki, bu da Eu²⁺ ionlarının rəqs enerjilərinin artması nəticəsində həyəcanlanmış haldan əsas hala keçidlərin sayının artması ilə əlaqədardır. Deməli, FL spektrlərinin yarımni temperaturdan asılıdır (şəkil 2) və bu asılılıq

$$\Gamma(T)=2,36\sqrt{S}\sqrt{2k\hbar\omega} \quad (1)$$

qanunauyğunluğa tabedir [14]. (1) tənliyi göstərir ki, spektrlərin yarımni $\Gamma(T)$, \sqrt{T} temperaturdan xətti asılıdır və temperaturun 20÷300K intervalında CaSiO₃:Eu birləşməsi üçün yarımni 37% artır (şəkil 3).

Şəkildən görüldüyü kimi, CaSiO₃:Eu birləşməsində 20-300K temperatur intervalında yarımni 0,16eV-dan 0,22eV-a qədər artır.

Spektrdən görüldüyü kimi (şəkil 2) geniş zolaqdan əlavə maksimumları 575nm (⁵D₀→⁷F₀), 586nm (⁵D₀→⁷F₁), 601nm (⁵D₀→⁷F₂), 621nm (⁵D₀→⁷F₃), 628nm (⁵D₀→⁷F₄), 706nm (⁵D₀→⁷F₅) dalğa uzunluqlarına uyğun dar zolaqlar da müşahidə olunur ki, bu da Eu³⁺ ionuna məxsusdur. Yəni, kristalda Eu ionu dəyişkən valentlik nümayiş etdirir. Şəkil 4-də CaSiO₃:Eu kristalında Eu³⁺ionunun keçidlərini əks etdirən energetik diaqram təsvir olunmuşdur.



Şəkil 4. CaSiO₃:Eu kristalında Eu³⁺ionunun elektronkeçidləri. 1-575nm (⁵D₀→⁷F₀), 2 -586nm (⁵D₀→⁷F₁), 3 -601nm (⁵D₀→⁷F₂), 4-621nm (⁵D₀→⁷F₃), 5-628nm (⁵D₀→⁷F₄), 6 -706nm (⁵D₀→⁷F₅).

Dəyişkən valentlik bərk cisimdəki ionların xüsusi halıdır. Belə ki, cisimdəki elektronların sayı tam rəqəmlə ifadə olunmur. Eu atomlarında tən yarısı dolmuş 4f təbəqəsində Eu³⁺ (4f⁶)-nı Eu²⁺ (4f⁷) əvəz edir. Belə olan halda kəsr ilə ifadə olunan valentlik 2⁺ və 3⁺ olan 2 tip atomların mövcudluğu ilə bağlıdır. Yüksək temperaturlarda bunlar arasında elektron mübadiləsi baş verir, yəni Eu²⁺↔Eu³⁺. Qeyd etmək lazımdır ki, aparılan sintez temperaturunda (1100°C) ortorombik sinqoniyada (a=6,22; b=7,019; c=4,396 Å, ρ=6,79q/sm³) kristallaşan EuF₃ səthində qismən dissosiasiya edən 2EuF₃ bərk → 2EuF₂+1/2 F₂qaz) baş verir və həmin anda alınan EuF₂ birləşməsi 1:1 nisbətində EuF₃ ilə reaksiyaya girərək (EuF₂+EuF₃→Eu₂F₅) Eu₂F₅ birləşməsini əmələ gətirir. (Eu₂F₅ birləşməsinə 1:1 nisbətində EuF₂•EuF₃ kimi də baxmaq olar.)

Eu₂F₅ birləşməsi EuF₃-dən fərqli olaraq kubik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametri a=5,760Å: ρ=6,73 q/sm³-dur. Eu₂F₅ birləşməsi kifayət qədər davamlı birləşmədir və vakumda 1250±15°C konquriyent

əriyir. 1400°C yuxarı temperaturda konquriyent buxarlanır [1]. Eu₂F₅ birləşməsində Eu ionunun qarışıq oksidləşmə dərəcəsinə (Eu²⁺ və Eu³⁺) malik olduğuna görə fotolüminessensiya spektrdə qarışıq ionlu zolaqların olması qanunauyğundur. Belə birləşmələr qeyri-bircins valentli birləşmələr adlanır [16].

NƏTİCƏ

Beləliklə, tədqiqatlardan görüldüyü kimi Eu ilə aşqarlanmış CaSiO₃:Eu kristalında Eu ionu həm Eu²⁺, həm də Eu³⁺ şəkildə özünü göstərir. Maksimumu 535nm-ə uyğun gələn geniş zolaq Eu²⁺, maksimumları 575nm, 586nm, 601nm,621nm,628nm,706 nm dalğa uzunluğuna uyğun dar zolaqlar isə Eu³⁺ionuna məxsusdur. Temperaturun artması ilə lüminessensiyanın intensivliyi azalır. Geniş zolaqda temperaturdan asılı olaraq maksimumlarda sürüşmə, dar zolaqlarda isə stabillik müşahidə olunur.

- [1] *B.G. Tagiyev, O.B. Tagiyev, E.G.Asadov.* Journal of Luminescence, 2012. 132(8): p. 2065-2071
- [2] *C. Barthou, P. Benolloul, B.G.Tagiev, O.B.Tagiev and et al..* Condens. Matter. 2004. №16, 8075-8084.
- [3] *B.G. Tagiyev, O.B. Tagiyev, E.G. Asadov.* Original Russian Text. Pleiades Publishing, Ltd., published in Optika-Spektroskopiya, 2017, Vol. 122, No. 5, pp. 780–786.
- [4] *G.P.Yablonskiy, S.Leoneny, O.B.Tagiev, F.A.Kazimova, T.Sh.Ibrahimova.* Modern Physics Letters B., 2021, v.35, N 23, 2150392.
- [5] *K.O.Taghiev, F.A.Kazimova, Baxtiyarli İ.B., U.F.Kasumov, T.Sh. Gashimova.* International journal of knowledge, science and technology. 2009, vol.1, №9 p.79-86
- [6] *D Sunitha.* Thermo, Iono and photoluminescence properties of 100MeV Si⁷⁺ ions bombarded CaSiO₃. EISSN 0030-400X, Optics and Spectroscopy, 2017, Vol. 122, No. 5, pp. 757–763.
- [7] *D. Singh, S. Sheoran, V. Tanwar.* Adv Mater Lett. 2017; 8(5): 656–672.
- [8] *O.B.Tagiev, C.A.Abušov, Ф.А.Казымова, К.О.Тазиев.* Журнал прикладной спектроскопии. 2006, т. 74, с.478-482.
- [9] *D.T.Khan, N.T.Dang, S.H.Jabarov, T.G.Naghiev, R.M.Rzaev, H.V.Tuyen, L.V.T.Son, T.Q.Nguyen.* Study on luminescent properties of Tb³⁺ and Sm³⁺ co-doped CaSiO₃ phosphors for white light emitting diodes// Published 9 December 2019.
- [10] *R.Dhanu, M.Madesh Kumar, D.Prakashbabu.* Synthesis and luminescence properties of Ce³⁺ doped CaSiO₃ nanophosphor. AIP Conference Proceedings 2274, 020013, 2020.
- [11] *А.Н. Георгобани, П. Беналул, К. Барту, И.Б. Бахтиярлы, К.О. Тагиев.* Люминесценция кристалла BaSiO₃ активированные ионами Er³⁺ и Yb³⁺// Неорганические материалы.2009, т.45, N⁰9 , с.1032-1035.
- [12] *Jerzy Sokolnicki Nitridated.* CaSiO₃:Eu and SrSiO₃ :Eu phosphors for LEDs//Journal of Alloys and Compounds.,15May 2022, 163973
- [13] *E.Q. Əsədov* Ca(Al_xGa_{1-x})S₄Eu²⁺ bərk məhlullarının lüminessensiya xassələri//fizika üzrə fəlsəfə doktoru dissertasiyası–Bakı,2020. –82s.
- [14] *P. Dorenbos* Energy of the first 4f⁷→ 4f⁶5d transitin of Eu²⁺ in inorganic compound. J.of Luminescence,2003, V.104,p.239-260.
- [15] *В.Г.Бамбуров* Термодинамика образования и свойства некоторых халькогенидов и фторидов редкоземельных элементов с низкой степенью окисления. Физика и химия редкоземельных полупроводников. Химия и технология. Свердловск, 1977, с.36-61
- [16] *J. Lawrence M., P.S. Riseborough, R.D.Parks,* Valence fluctuation phenomena, Repts Progr.phys,1981,v.44,N1.

T.T. Alizada, F.A. Kazimova, I.B. Bakhtiyarli, O.B. Tagiyev

OBTAINING THE CaSiO₃:Eu CRYSTAL AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES

In the presented article, the photoluminescence properties of CaSiO₃: Eu crystal were studied in a (20K-300K) temperature range and by excitation with a 325nm wavelength source. The study of the spectra in the specified temperature interval shows that the intensity of luminescence decreases with the increase of temperature. Eu ion shows itself in the crystal in the form of variable valence, i.e. Eu²⁺ and Eu³⁺. It has been established that photoluminescence occurs due to intracentric transitions of Eu²⁺ and Eu³⁺ ions.

T.T. Ализаде, Ф.А. Казымова, И.Б. Бахтиярлы, О.Б. Тагиев

ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА CaSiO₃:Eu

В широком интервале температур (20К-300К) путем возбуждения светом длинной волны 325нм исследована фотолуминесценция (ФЛ) кристаллов CaSiO₃: Eu. Установлено, что с увеличением температуры интенсивность ФЛ уменьшается. Показано, что европий проявляет себя в двухвалентном и трехвалентном виде (Eu²⁺ и Eu³⁺). Выяснено, что наблюдаемая ФЛ обусловлена внутрицентровыми переходами.

Qəbul olunma tarixi: 30.09.2022