

# NEODİM İLƏ AŞQARLANMIŞ $ZnGa_2S_4$ BİRLƏŞMƏSİNİN OPTİK XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

S.Q. ƏSƏDULLAYEVA<sup>1,2</sup>, Ş.N. ƏLİYEVA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutu,  
H. Cavid pr.131, AZ-1073, Bakı, Azərbaycan

<sup>2</sup>Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti,  
20 Azadlıq küç, AZ-1010 Bakı, Azərbaycan  
[sasadullayeva@mail.ru](mailto:sasadullayeva@mail.ru)

Bu tədqiqat neodimium ilə aşqarlanmış defekt quruluşlu  $ZnGa_2S_4$  birləşməsinin optik xassələrinə yönəlmiş eksperimental tədqiqatdır. Matrisi neodim ionları ilə legirə etməklə görünən və infraqırmızı bölgələrdə yüksək intensivlikli, dar zolaqlı lüminessens pikləri müşahidə olunur. Təmiz kristalın genişzolaqlı spektrinin fonunda bu zirvələr  $Nd^{3+}$  ionlarının mərkəzdaxili 4f-4f keçidləri ilə əlaqədardır. Rentgen struktur analiz və optik eksperimentlərdən alınan nəticələr neodimin qəfəsdə qüsurların yerini tutması faktını təsdiqləyir.

**Açar sözlər:** Fotoluminessensiya, infraqırmızı oblast, Raman spektr, neodim  
**DOI:**10.70784/azip.2.2025317

## 1. Giriş

Ümumi formul  $A_2B_2^3X^6_4$  olan geniş zolaqlı yarımkeçiricilər müxtəlif tətbiqlərdə istifadə üçün perspektivli materiallar hesab edilir. Xüsusilə, bu növ materiallar nadir torpaq elementləri ilə aşqarlandıqda onların optik xassələrində çox maraqlı xüsusiyyətlər meydana çıxır [1-7]. Bundan başqa aparılmış təcrübələr göstərmişdir ki, onların geniş zolaq boşluğuna (1,5-4eV) malik olması bu birləşmələrin optik aktivliyə, yüksək fəthəssaslığa və s. xüsusiyyətlərinə malik olmasına yol açır ki, bu da onları optoelektronik tətbiqlər üçün yararlı edir.

$A_2B_2^3X^6_4$  yarımkeçirici ailəsinə daxil olan  $ZnGa_2S_4$  defekt xalkopirit quruluşlu birləşmə qeyd etdiyimiz xüsusiyyətlər baxımından maraqlıdır. Bu tip materiallarda struktur qüsurların olması zolaq boşluğunda dərin səviyyələrin əmələ gəlməsinə səbəb olur [8-14]. Məlumdur ki, 1970-ci ildən bəri tədqiqatçılar tərəfindən dalğa uzunluğunun görünən və yaxın infraqırmızı (NIR) diapazonunda effektiv radiasiya xassələri nümayiş etdirən müxtəlif nadir torpaq elementləri ilə aşqarlanmış birləşmələrin tapılması üçün davamlı səylər göstərilmişdir [15-17]. Müvafiq xüsusiyyətlərə malik daha yaxşı birləşmələri tapmaq üçün müxtəlif təcrübələr və müxtəlif nadir torpaq elementləri ilə legirə olunmuş matrislər tədqiq edilmiş və onlar əhəmiyyətli spektral diapazonlar üçün işıq yayan qurğuların qurulması imkanlarına görə tədqiqatçıların diqqətini cəlb etmişdir. Nadir torpaq elementlərinin müxtəlif matrislərə daxil edilməsi ilə bağlı imkanların şüalanmanın kvant məhsuldarlığının, 4f elektron keçidlərinə enerji ötürülməsi, şüalanma mərkəzlərinin yaradılması və bu şüalanmaya uyğun elektron keçidlərinin təyini ilə verilir. Mövcud ədəbiyyata nəzər salsaq, üçlü birləşmələrdə neodimium daxil edilmiş kristalların fotoluminensensiya xassələrini əks etdirən işlər demək olar ki, məhduddur [14, 15].

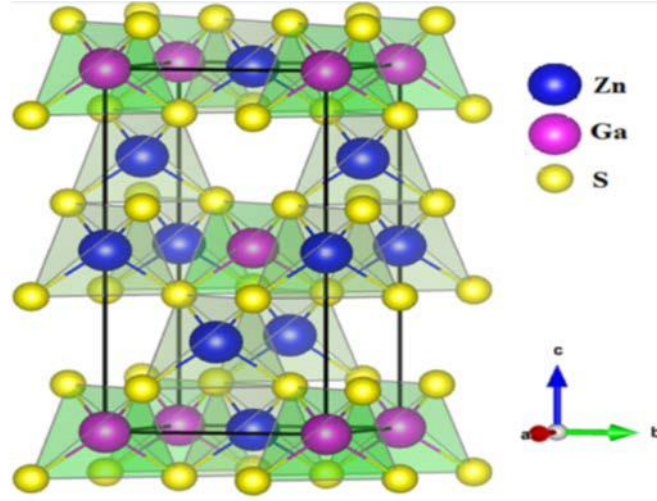
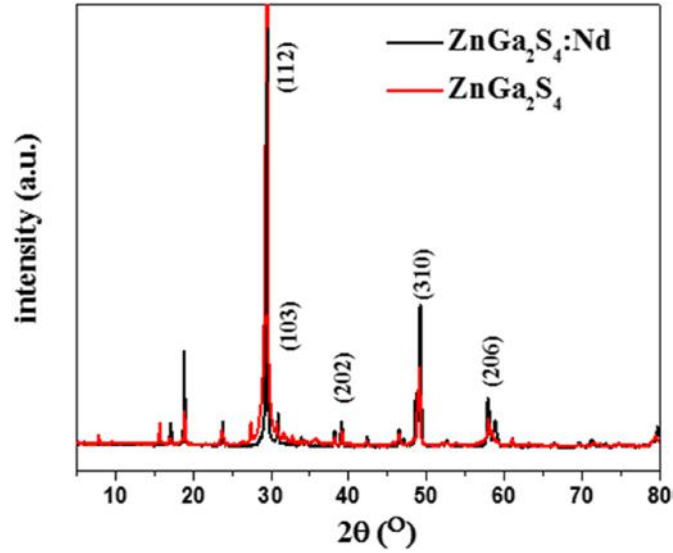
## 2. Eksperimental üsul

$ZnGa_2S_4$  monokristal qaz köçürmə üsulu ilə sintez edilmişdir. Xammal kimi yüksək təmizlik dərəcəsi Zn (99,9%), Ga (99,9%), Se (99,9%) və Nd(99,9%) olan elementlərdən istifadə edilmişdir. Bu materiallar şəffaf yüksək keyfiyyətli kvars ampulasına yerləşdirilmiş və sonra 900°C-də vakuum altında havası sorulmuşdur. Sonradan yod, daşıyıcı mühit kimi fəaliyyət göstərmək üçün ampulaya daxil edilmişdir. Ampula soba daxilində elə yerləşdirilir ki, bütün materialların ampulanın bir ucuna keçməsinə təmin etsin. Kristalların yetişdirməsini asanlaşdırmaq üçün ampulanın hər iki ucunda temperatur qradienti yaradılmışdır. Kristallaşma zonasında temperatur platin-rodium termocütünün köməyi ilə dəqiqliklə izlənmişdir. Yod yüksək temperatur zonasından aşağı temperatur zonasına ilk növbədə diffuziya yolu ilə nəql olunurdu. Proses başa çatdıqdan sonra soba söndürülür və ampula soba ilə birlikdə soyumağa buraxılır.

Fotoluminensensiya (PL) ölçmələri Yaponiya istehsalı olan PL/PLE/Raman spektrometr cihazından istifadə etməklə həyata keçirilmişdir. Nümunələrin emissiyası müxtəlif dalğa uzunluqlarına malik lazerlərdən 325 nm (HeCd) və 532 nm (Nd-YAG) istifadə etməklə tədqiq edilmişdir: Nümunədən alınan fotoluminensensiya MS 5207 I (SOL Instruments, Inc) monoxromator vasitəsi ilə qeydə alınmışdır. Raman spektrləri Nanofinder Raman spektrometrində ölçülmüşdür.

## XRD analizi

$S^2_4$  fəza qrupunda kristallaşan bir çox birləşmələr tiogallatlar adlanır. Bu struktur əsasən; tetrahedral boşluqlarda atomlar fəza qrupuna uyğun yerləşir. Şəkil 1-də  $ZnGa_2S_4$  birləşməsinin kristal strukturu göstərilmişdir.

Şəkil 1.  $ZnGa_2S_4$  birləşməsinin kristal quruluşu.Şəkil 2. Təmiz və qatqılı  $ZnGa_2S_4$  və  $ZnGa_2S_4:Nd$  polikristalların rentgen şüalarının difraksiyası. Araşdırılan materialların kristal qəfəs sabitləri aşağıdakı kimi müəyyən edilmişdir:  $a = 5.496 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.99 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2$ .

Şəkil 2-də  $ZnGa_2S_4$  və  $ZnGa_2S_4:Nd$  polikristallarının rentgen difraksiya (XRD) nümunələri təqdim olunmuşdur. Neodim əlavə edildikdə, spektrdə bu elementin çirkləndirici fazaları müşahidə olunmur, yəni neodim elementinin əlavə olunması təkfazalı kristalın böyüməsini göstərir. Əgər əlavə olunan neodim miqdarı kiçikdirsə, o, sink boşluqlarına interstisial mövqe kimi daxil olur. Bu səbəbdən fərz etmək olar ki, Nd atomları bu mövqelərdə sərbəst yerləşir və struktur qüsurlarını doldurur ki, bu da əldə olunmuş eksperimental nəticələrlə təsdiqlənir.

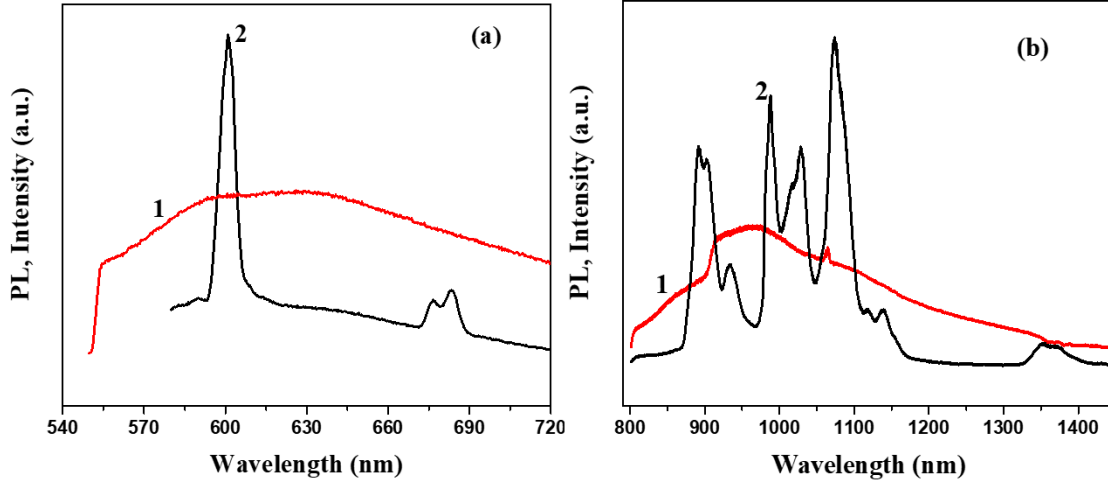
### Fotoluminessensiya

Təmiz  $ZnGa_2S_4$  (əyrisi 1) və  $ZnGa_2S_4:Nd$  (əyrisi 2) kristallarının 300 K temperaturda fotoluminessensiya (PL) spektrləri şəkil 3 (a və b)-də təqdim olunmuşdur. Göründüyü kimi, bu kristalların emissiya spektrləri görünən diapazonda 550–720 nm (şəkil 3(a)), infraqırmızı diapazonda isə 800–1400 nm (Şəkil 3(b)) dalğa uzunluqlarını əhatə edir. Geniş qadağan olunmuş

zona enerjisinə malik  $ZnGa_2S_4$  kristalının emissiya maksimumları 600 nm və 630 nm (şəkil 3(a)), eləcə də 960 nm və 1130 nm (şəkil 3(b)) dalğa uzunluqlarında müşahidə olunur. Qadağan zonanın eninin qiyməti nəzərə alınaraq, müşahidə edilən luminessensiya maksimumlarının donor-akseptor rekombinasiyası ilə bağlı olduğu qənaətinə gəlmək olar [12, 16–18]. Ümumilikdə qəbul olunur ki, nadir torpaq elementlərinin (lanthanidlərin) atomlarında 4f–4f daxili-mərkəz keçidləri baş verir. Bu keçidlər əsasən 4f orbitalında yerləşən elektronların enerji səviyyələrində baş verən dəyişikliklərlə bağlıdır. Lanthanoidlər dövrü cədvəldə 57-ci element olan lantanla başlayıb 71-ci element olan lutetiumadək olan elementləri əhatə edir və onların elektronları əsasən 4f orbitalını tutur. Bu elementlər müxtəlif optik və elektron qurğularda – məsələn, işıq diodları (LED-lər), fosforlar və lazerlərdə işıq mənbəyi kimi geniş istifadə olunur. 4f–4f keçidləri materialların rəng və spektral xüsusiyyətlərini müəyyən edir və həmçinin lazer şüalanmasının yaranmasında əsas mexanizm kimi çıxış edir. Nd ionlarının kristal matrisə dopinqi nəticəsində

həm görünən, həm də infraqırmızı diapazonlarda yüksək intensivlikli, dar zolaqlı piklər müşahidə olunur. Bu piklər genişzolaqlı spektrin fonunda seçilərək tipik lüminessensiya xətləri kimi təzahür edir.  $Nd^{3+}$  ionlarının  $4f-4f$  daxili-mərkəz keçidləri müvafiq olaraq 600,

680, 895, 934, 987, 1026, 1075 və 1359 nm dalğa uzunluqları intervalında müşahidə olunmuşdur. Bu maksimumlar müvafiq olaraq  ${}^2H_{11/2} - {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$  keçidlərinə uyğun gəlir [18].



Şəkil 3. (a, b). Təmiz və qatqılı  $ZnGa_2S_4$  və  $ZnGa_2S_4:Nd$  polikristalların PL spektrləri.

Xüsusilə, 600 nm dalğa uzunluğunda çox yüksək intensivlikli pik müşahidə olunur. Bu pikdə intensivliyin yüksək olmasının əsas səbəbi  $ZnGa_2S_4$  kristalının öz optik keçidlərinin və Nd atomunun şüalanma xətlərinin eyni dalğa uzunluğunda üst-üstə düşməsidir. Bu səbəbdən  $ZnGa_2S_4$  kristalının geniş zolağında udulan foton enerjisi Nd atomunun  ${}^2H_{11/2} - {}^4I_{9/2}$  daxili-atom keçidinə ötürülür ki, bu da intensivliyin kəskin artımına gətirib çıxarır [19]. Eyni zamanda, bu pikin çox kiçik (təqribən 5 nm) yarımzolaqlı konfigurasiyada müşahidə olunması optik muftələşməni praktiki baxımdan əhəmiyyətli edir və onu lif-optik gücləndiricilər üçün perspektivli edir. Neodimlə doping olunmuş kristalın və təmiz kristalın pikləri eyni dalğa uzunluqlarında müşahidə olunsada, onların intensivlikləri fərqlənir. Belə ki, aşqarlanmış kristalın piklərinin intensivliyi təmiz kristaldakı piklərdən daha yüksəkdir. Bu fakt neodim atomlarının qəfəsdə sərbəst hərəkət etmədiyini, əlavə piklərin əmələ gəlməsinə imkan vermədiyini və

mövcud qüsurların yerlərini tutduğunu göstərir. Bu nəticələr rentgen struktur analizindən əldə etdiyimiz məlumatlarla da təsdiq olunur.

#### Nəticə

Təqdim olunan iş  $ZnGa_2S_4$  kristalının nadir torpaq elementi olan neodim ilə doping olunmuş nümunələrinin struktur və fotolüminessensiyasının öyrənilməsinə həsr olunmuşdur. Matrisanın Nd ionları ilə aşqarlanması nəticəsində həm görünən, həm də infraqırmızı spektral oblastlarda yüksək intensivlikli, dar zolaqlı lüminessensiya piki müşahidə edilmişdir. Xüsusilə, 600 nm-də müşahidə olunan pik yüksək intensivliyi və çox kiçik (təxminən 5 nm) yarımzolaqlı eninə görə praktiki baxımdan əhəmiyyətlidir və lif-optik gücləndiricilər üçün perspektivli hesab olunur.

- [1] Z. Mingju, L. Jiangcheng, L. Tianlong, Z. Yuantian, L. Xu. Novel red-mechanoluminescence in Mn-doped  $ZnGa_2S_4$  crystal phosphors via a molten salt shielding method, *Laser Photon. Rev.* 17, 2023, 2300517, <https://doi.org/10.1002/lpor.202300517>.
- [2] V. Tabouret, B. Viana, J. Petit.  $ZnGa_2S_4$ , a nonlinear material with wide mid-infrared transparency and good thermomechanical properties, *Opt. Mater.* X1, 2019, 100007, <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100007>.
- [3] W. Kim, M. Jin, S. Hyeon. Optical absorption of  $ZnGa_2Se_4:Cr^{2+}$  single crystals, *Solid State Commun.* 74, 1990, 123–125, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(90\)90618-](https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90618-).
- [4] O.B. Tagiev, E.G. Asadov, K.O. Tagiev, G.S. Gadzhieva, T.G. Naghiyev. Influence of

- external factors on photoluminescence of  $Ca(Al_xGa_{1-x})_2S_4:Eu^{2+}$  solid solutions, *Solid State Commun.* 342, 2022, 114587, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114587>, <https://www.journals.elsevier.com/solid-state-communications>.
- [5] T.G. Naghiyev, R.M. Rzayev. Thermodynamical study of  $(CaGa_2S_4)_x(BaGa_2S_4)_{1-x}$  solid solutions, *Mod. Phys. Lett. B* 35 (31), 2021, <https://doi.org/10.1142/S0217984921504698>.
- [6] R. Vilaplana, O. Gomis, E. Perez-Gonzalez, H. Ortiz. Thermally activated cation ordering in  $ZnGa_2Se_4$  single crystals studied by Raman scattering, optical absorption and ab initio calculations, *J. Phys. Condens. Matter* 25, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.08.276>.

- [7] *S. Asadullayeva, N. Ismayilova, Q. Eyyubov.* Optical and electronic properties of defect chalcopyrite  $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4$ : experimental and theoretical investigations, *Solid State Commun.* 356, 2022, 114950, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2022.114950>.
- [8] *M. Qasim, G. Murtaza, M. Shafiq, S. Sharif, A. Morley.* Investigation of optoelectronic & thermoelectric features of  $\text{ZnCrX}_2$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) chalcopyrite semiconductor using mBJ potential, *Chin. J. Phys.* 85, 2023, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2023.05.016>.
- [9] *S. Asadullayeva, N. Ismayilova, T. Naghiyev.* Infrared photoluminescence and dynamic properties of  $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4$  Mod, *Phys. Lett. B* 37 (2023) 2350166, <https://doi.org/10.1142/S021798492350166X>.
- [10] *N. Ismayilova, S. Asadullayeva.* First principle calculation of magnetic properties of doped Mn:  $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4$ , *J. Supercond. Nov. Magnetism* 35, 2022, 1107–1111.
- [11] *S.G. Asadullayeva, N.A. Ismayilova, E.H. Alizade et al.* Photoluminescence and spectroscopic ellipsometry of single crystal  $\text{MnGa}_2\text{S}_4$ , *Bull. Mater. Sci.* 47, 2024, 115. <https://doi.org/10.1007/s12034-024-03197-1>.
- [12] *S. Asadullayeva, Z. Jahangirli, T. Naghiyev, D. Mammadov.* Optical and dynamic properties of  $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4$ , *Phys. Status Solidi B* 258, 2021, 2100101, <https://doi.org/10.1002/pssb.202100101>.
- [13] *N. Ismayilova, S. Asadullayeva, M. Musaev, D. Askerov.* Computational and experimental approach for investigation of optical properties of single-crystal  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ , *Can. J. Phys.* 102, 2024, <https://doi.org/10.1139/cjp-2023-025>.
- [14] *S. Kuretake, N. Tanaka, Y. Kintaka, K. Kageyama, H. Nakao, A. Shirakawa, K. Ueda, A. Kaminskii.* Nd-doped  $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$  ceramics as laser materials, *Opt. Mater.* 36, 2014, 645–649, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.11.001>.
- [15] *L. Yingliang, K. Jinyong.* Intense visible luminescence from  $\text{Nd}^{3+}$ -doped yttrium oxysulfide, *J. Lumin.* 130, 2010, 351–354, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.09.018>.
- [16] *P. Ding, M. Zhang, Z. Xie, L. Cao.* Synthesis of the  $\text{ZnGa}_2\text{S}_4$  nanocrystals and their visible-light photocatalytic degradation property, *J. Nanomater.* 724942, 2015, 7, <https://doi.org/10.1155/2015/724942>.
- [17] *S. Jagrati, K. Pancham, S. Amit.* Structural and optical investigations of  $\text{ZnGa}_2\text{X}_4$  ( $X = \text{S, Se}$ ) compounds for solar photovoltaic applications, *Mater. Chem. Phys.* 199, 2017, 257–264.
- [18] *E.G. Asadov, O.B. Tagiev, G.S. Gadzhieva, A.H. Asadova, B.D. Urmanov, M. S. Leonenya, G.P. Yablonskii.* Photoluminescence of  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  solid solutions over a wide range of temperatures and excitation levels, *Solid State Commun* 356, 2022, 114933, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2022.114933>.
- [19] *S. Asadullayeva, N. Ismayilova, G. Fatullayeva.* Influence of rare earth ions on the emission properties of chalcogenide glass, *Solid State Commun.* 339, 2021.

**S.G. Asadullayeva, Sh.N. Aliyeva**

**STUDY OF THE OPTICAL PROPERTIES OF THE NEODYMIUM-DOPED  $\text{ZnGa}_2\text{S}_4$  COMPOUND**

This research is an experimental study focused on the optical properties of the defect-structured  $\text{ZnGa}_2\text{S}_4$  compound doped with neodymium. By doping the matrix with neodymium ions, high-intensity, narrow-band luminescence peaks are observed in the visible and infrared regions. Against the background of the broadband spectrum of the pure crystal, these peaks are associated with the intracentral 4f-4f transitions of  $\text{Nd}^{3+}$  ions. The results obtained from X-ray structural analysis and optical experiments confirm the fact that neodymium occupies the place of defects in the lattice.

*Qəbul olunma tarixi: 12.09.2025*