

Аномальная люминесценция Sm^{2+} в кристаллах LaF_3

© Е.А. Раджабов

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
Иркутск, Россия

e-mail: eradzh@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 17.01.2025 г.

В окончательной редакции 21.07.2025 г.

Принята к публикации 12.08.2025 г.

В кристаллах $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$ обнаружена широкополосная бесструктурная полоса люминесценции с максимумом около 1230 nm при возбуждении в область $4f\text{-}5d$ -переходов в ионах самария. По близкой аналогии с оптическими спектрами красного свечения в $\text{LaF}_3\text{-Eu}^{2+}$ наблюдаемое свечение отнесено к аномальной люминесценции.

Ключевые слова: люминесценция, лантаноиды, самарий, спектры поглощения.

DOI: 10.61011/OS.2025.08.61507.7541-25

Введение

Помимо нормальной $5d\text{-}4f$ -люминесценции в большинстве материалов Eu^{2+} и Yb^{2+} в некоторых кристаллах демонстрируют „аномальную“ широкополосную люминесценцию с большим стоксовым сдвигом [1–3]. Для таких лантаноидов возбужденный $5d$ -уровень попадает в зону проводимости. Люминесценция возникает после перехода из состояний зоны проводимости, имеющих меньшую энергию, чем $5d$ -уровень, на $4f$ -уровень примесного иона лантаноида [1,4,5]. Схема конфигурационных координат, иллюстрирующая возникновение аномальной люминесценции, детально рассмотрена в работах [1,2].

Красная $5d\text{-}4f$ -люминесценция двухвалентного самария в кристаллах активно исследуется в последнее время в связи с поиском новых сцинтилляционных [6–8,11–13] и дозиметрических материалов [9,10]. Ионы самария входят в кристаллы щелочно-земельных фторидов в форме $2+$ или $3+$. Оба иона эффективно люминесцируют. Излучение Sm^{2+} наблюдается только при низких температурах, Sm^{3+} также люминесцирует при комнатной температуре. Двухвалентный самарий люминесцирует в красной области в интервале 650–900 nm [13]. В недавних исследованиях кристаллы $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$, CsI-Eu,Sm^{2+} и CsI-Yb,Sm^{2+} рассматривались как эффективные красные сцинтилляторы [14,15]. Кристаллы CsBr-Sm^{2+} , как ожидается, будут использоваться в радиофотолуминесцентной дозиметрии [16].

Широкополосная люминесценция Eu^{2+} в LaF_3 с максимумом при 600 nm также представляет собой излучение из релаксированных состояний зоны проводимости на основной уровень $\text{Eu } 4f$ (аномальная люминесценция) [5].

В настоящей работе широкополосная аномальная люминесценция Sm^{2+} обнаружена в кристаллах LaF_3 при низких температурах.

Методика эксперимента

Кристаллы LaF_3 , CeF_3 выращивались методом Стокбаргера в многостольном графитовом тигле в вакууме, что обуславливало восстановительную среду и образование двухвалентных лантаноидов в кристаллах. Несколько процентов CdF_2 добавлялось в сырье для очистки от примеси кислорода. Концентрация примеси SmF_3 в шихте была 0.01, 0.1 и 0.3 mol%. Были выращены кристаллы, содержащие только Sm^{3+} , а также кристаллы, в которых существенная доля ионов трехвалентного самария преобразована в двухвалентную форму (далее обозначим их как $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{3+}$ и $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$ соответственно). Цвет кристаллов $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$ изменялся от светло- до темно-зеленого с ростом концентрации Sm^{2+} . Кристаллы $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{3+}$, содержащие только трехвалентный самарий, были бесцветными. При добавлении двухвалентных редких земель в кристаллы LaF_3 для электрической нейтральности в решетке образуются зарядокompенсирующие анионные вакансии [17].

Содержание Sm^{3+} можно оценить по линиям поглощения, наиболее интенсивными из которых была линия 399.5 и группы линий около 1086, 1240, 1392 nm. В кристаллах $\text{LaF}_3\text{-0.01 mol\% SmF}_3$ наблюдалось полное преобразования исходного Sm^{3+} в Sm^{2+} . С ростом концентрации SmF_3 до 0.1 mol% и 0.3 mol% доля Sm^{2+} в выращенных кристаллах LaF_3 уменьшалась.

Спектры поглощения в области 190–3000 nm измерялись на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-950, оснащенном низкотемпературным криостатом замкнутого цикла CCS-100/204N и обеспечивающим температуру образца 6.5–325 K. Спектры свечения в области 200–890 nm измерены через монохроматор МДР2 с использованием фотомодуля Hamamatsu H6780-04. Спектры свечения в длинноволновой области измерялись фотоумножителем ФЭУ83 (до 1200 nm), охлаждаемым INGAAS фотодиодом IG17X3000Gli фирмы Laser

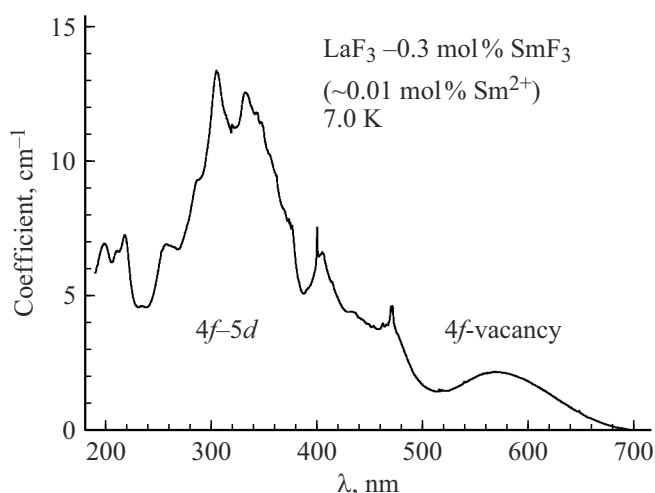


Рис. 1. Спектр поглощения $\text{LaF}_3\text{-}0.3 \text{ mol\% SmF}_3$ при 7.0 K. Оценочная концентрация Sm^{2+} 0.01 mol%. Узкая линия поглощения около 400 nm принадлежит ионам Sm^{3+} , остальные полосы принадлежат Sm^{2+} . Полоса в длинноволновой области принадлежит переходам с Sm^{2+} на соседнюю анионную вакансию. Спектр в коротковолновой области при длинах волн менее 500 nm обусловлен $4f\text{-}5d$ -переходами в ионе Sm^{2+} .

Components (до 1700 nm). Для возбуждения люминесценции использовались полупроводниковые лазерные диоды 405, 536, 650, 808, 980 nm и азотный лазер ЛГИ-21 (337 nm).

Тангенс потерь ($\text{tg } \delta$) контролировался измерителем иммитанса Е7–20 (МНИПИ) в частотном диапазоне 25 Hz–1 MHz при температурах 77–400 K.

Результаты

Оптические спектры

В спектре поглощения $\text{LaF}_3\text{-}\text{Sm}^{2+}$ наблюдались широкая бесструктурная полоса с максимумом около 600 nm и ряд полос при длинах волн короче 500 nm (рис. 1). Оптические переходы электронов с $4f$ -оболочки ионов самария на $1s$ -уровень анионной вакансии обуславливают длинноволновую полосу поглощения с максимумом около 580–600 nm, а переходы на уровни $5d$ -оболочки самария обуславливают коротковолновые полосы поглощения [5,12].

При возбуждении в области $4f\text{-}5d$ -переходов Sm^{2+} наблюдался линейчатый спектр свечения 560–960 nm, обусловленный переходами $4f\text{-}4f$ в ионах Sm^{2+} $^5D_{0,1,2}\text{-}^7F_j$ [12,16,18]. Помимо этого, при низких температурах появляется широкая бесструктурная полоса люминесценции с максимумом около 1230 nm (рис. 2).

Спектр свечения хорошо описывается гауссовой кривой (рис. 2). С длинноволновой стороны на спектре свечения отмечается наличие небольшой дополнительной полосы с максимумом около 1500 nm (6600 cm^{-1})

(рис. 2). Форма инфракрасной полосы в кристаллах LaF_3 с примесью 0.01, 0.1 и 0.3 mol% SmF_3 одинакова.

Инфракрасная полоса наблюдалась при освещении лазерами с длинами волн 405, 450, 536 nm (область $4f\text{-}5d$ -переходов в Sm^{2+}). Излучением более длинноволновых лазеров (650, 808, 980 nm) инфракрасная полоса не возбуждалась.

Интенсивность $4f\text{-}4f$ -линий Sm^{2+} непрерывно уменьшается выше 7 K и полностью отжигается около 180 K (рис. 3). В противоположность этому интенсивность широкополосного свечения 1230 nm растет до температур около 130 K. При дальнейшем увеличении температуры интенсивность полосы 1230 nm начинает уменьшаться, и свечение тушится выше 240 K (рис. 3). Очевидно, тушение $4f\text{-}4f$ -свечения в интервале 7–150 K вызвано термическим выходом электрона с возбужденного $4f$ -уровня в зону проводимости. Этот выход также может приводить к росту аномальной люминесценции, что и наблюдается (рис. 3).

Затухание инфракрасной люминесценции измерено при возбуждении излучением азотного лазера ЛГИ-21 с длиной волны 337 nm. При 85 K затухание широкополосного свечения $\text{LaF}_3\text{-}0.1 \text{ Sm}^{2+}$ и $\text{LaF}_3\text{-}0.01 \text{ Sm}^{2+}$ в интервале 980–1070 nm описывается двумя экспонентами

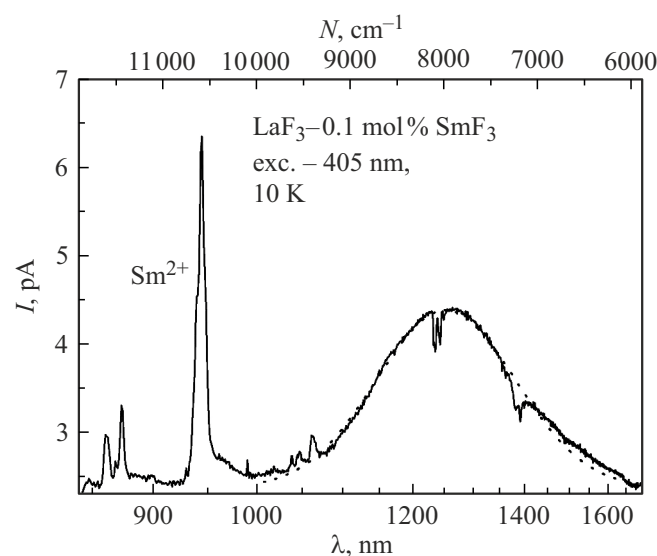


Рис. 2. Спектр свечения $\text{LaF}_3\text{-}0.1 \text{ mol\% SmF}_3$ при 10 K. Широкая полоса около 1230 nm хорошо аппроксимируется гауссовой кривой с параметрами $N_{\text{max}} = 7980 \text{ cm}^{-1}$ и полушириной $H = 1750 \text{ cm}^{-1}$ (пунктирная кривая). Для правильного отображения гауссовой кривой спектр показан в энергетических величинах (cm^{-1} — верхняя шкала), вследствие этого нижняя шкала в nm оказывается нелинейной. Пики при длинах волн менее 1100 nm обусловлены $f\text{-}f$ -переходами в ионах Sm^{2+} . Небольшие провалы в спектре свечения около 1240 и 1380 nm связаны с поглощением паров воды (гидроксила) в воздухе. Линии около 870 и 940 nm обусловлены переходами между 5D_0 - и 7F_5 -, 7F_6 -уровнями в ионах Sm^{2+} в LaF_3 соответственно. Спектр люминесценции $\text{LaF}_3\text{-}\text{Sm}^{2+}$ при длинах волн менее 850 nm с расшифровкой переходов был опубликован ранее [21].

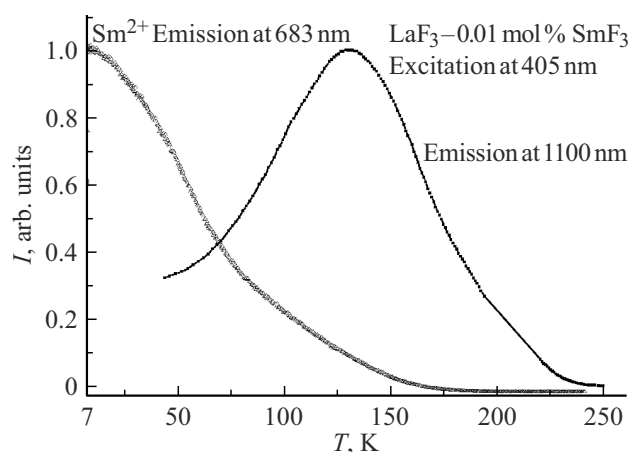


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности свечения линии 683 nm Sm^{2+} и широкополосной люминесценции при 1230 nm (измерено при 1100 nm) в LaF_3 -0.01 mol% SmF_3 при возбуждении 405 nm. Подобные кривые наблюдались как при нагревании, так и при охлаждении, что исключает влияние термостимулированных процессов.

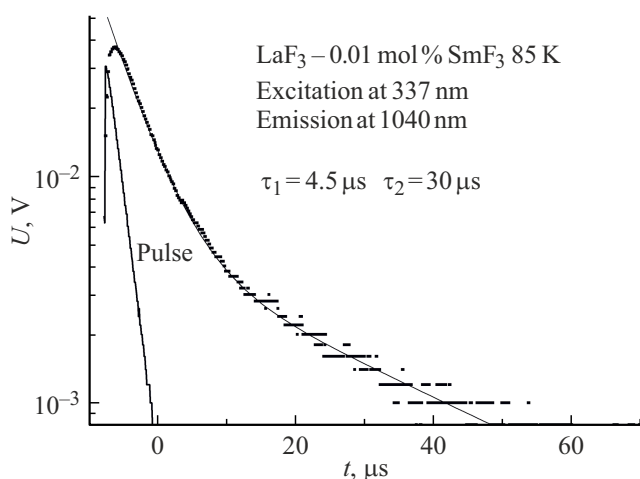


Рис. 4. Затухание широкополосного свечения 1230 nm в LaF_3 -0.01 mol% SmF_3 при возбуждении светом азотного лазера 337 nm при 85 K.

с временами 4.5 и 30 μs (рис. 4). В кристаллах LaF_3 -Eu времена затухания аномальной люминесценции были 2.2 и 13 μs при 7.6 K [5], что близко к временам в LaF_3 - Sm^{2+} .

В спектре возбуждения широкополосного свечения наблюдались полосы при 415 и 480 nm. В спектрах возбуждения свечения f - f Sm^{2+} при температуре 80 K наблюдаются полосы при 485, 415 и 330 nm [12]. Спектры возбуждения широкополосного инфракрасного свечения и линейчатого $4f$ - $4f$ -свечения Sm^{2+} в LaF_3 близки.

Спектры поглощения и спектры $4f$ - $4f$ -свечения, обусловленные Sm^{2+} , похожи в кристаллах CeF_3 и LaF_3 . В отличие от LaF_3 - Sm^{2+} в кристаллах CeF_3 - Sm^{2+} не об-

наружена широкополосная люминесценция в интервале длин волн 600–1700 nm при охлаждении до 7 K.

Диэлектрические потери

Вследствие отрицательного эффективного заряда двухвалентного иона в решетке LaF_3 рядом с ним располагается анионная вакансия, что приводит к появлению пика на кривой частотной зависимости тангенса диэлектрических потерь (рис. 5). Похожие пики тангенса потерь наблюдались также в кристаллах CeF_3 с примесями Sm^{2+} и других двухвалентных ионов. Измерение температурной зависимости тангенса потерь позволило оценить энергию переориентации анионной вакансии вокруг двухвалентных ионов Sm^{2+} , Yb^{2+} , Eu^{2+} в LaF_3 [12,19,21–20].

Обсуждение

Подобные бесструктурные длинноволновые полосы свечения наблюдались в кристаллах щелочноземельных фторидов при возбуждении Eu^{2+} , Yb^{2+} в области $4f$ - $5d$ -переходов и получили название полос аномальной люминесценции [1,4].

В спектре возбуждения широкополосного свечения при 1230 nm наблюдались полосы при 410 и 480 nm. Широкополосное инфракрасное свечение при 1230 nm в LaF_3 - Sm^{2+} возбуждается светом из области $4f$ - $5d$ -переходов Sm^{2+} (200–500 nm), тогда как при возбуждении более длинноволновым светом из области переходов с Sm^{2+} на анионную вакансию (500–700 nm) (рис. 1, $4f$ -вакансия) свечение при 1230 nm не возбуждается. Поскольку возбужденные $5d$ -уровни Sm^{2+} в кристаллах LaF_3 попадают в зону проводимости [21], можно полагать, что наблюдаемое широкополосное свечение 1230 nm относится к аномальной люминесценции.

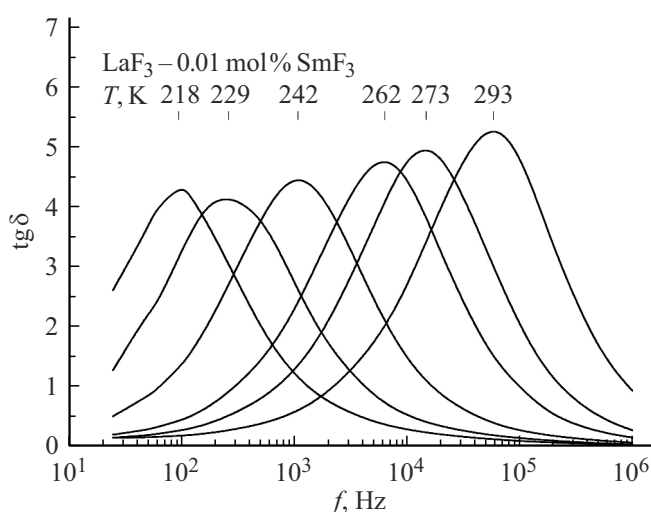


Рис. 5. Кривые частотной зависимости тангенса потерь ($\text{tg } \delta$) кристалла LaF_3 -0.01 mol% SmF_3 в интервале температур 218–293 K.

Сравнение полос поглощения (λ_{abs}), свечения (λ_{emis}), времени затухания свечения (τ) и стоксова сдвига (ΔS) аномальной широкополосной люминесценции в кристаллах $\text{LaF}_3\text{-Eu}^{2+}$ [5] и в $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$

Лантаноид	λ_{abs} , nm	λ_{emis} , nm/ τ , μs	ΔS , eV
Eu^{2+}	330	600/2.2	1.69
Sm^{2+}	460	1230/4.5	1.69

Предполагается что возбужденные $4f$ -состояния могут создавать конкуренцию заселению зонных состояний, из которых могут происходить переходы аномальной люминесценции. Из четырех энергетически возможных для возникновения аномальной люминесценции двухвалентных лантаноидов (Sm , Eu , Tm , Yb) люминесценция наблюдалась только у Eu и Yb . Считается, что аномальная люминесценция для Sm^{2+} и Tm^{2+} невозможна (и не наблюдалась) из-за близко расположенных зонных и $4f$ -уровней лантаноида [1].

Тем не менее по ряду таких свойств, как возбуждение в области $4f\text{-}5d$ -переходов, большой стоксовый сдвиг (около 1.6 eV), широкая бесструктурная полоса, затухание в микросекундном диапазоне времени, наблюдаемых нами в $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$, люминесценция похожа на аномальную люминесценцию Eu^{2+} , Yb^{2+} в кристаллах MeF_2 [1] и Eu^{2+} в LaF_3 [5].

Следует также отметить, что аномальная люминесценция Sm^{2+} в LaF_3 наблюдается одновременно с люминесценцией $4f\text{-}4f$, что необычно, так как оба типа переходов должны конкурировать друг с другом. Интенсивность аномальной люминесценции $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$ при нагревании увеличивается в диапазоне температур 10–130 К, а затем уменьшается и исчезает при 220–250 К. Рост аномальной люминесценции сопровождается температурным тушением $f\text{-}f$ -люминесценции, что указывает на конкуренцию в заселении их возбужденных состояний. Очевидно, термически активированный перенос с возбужденных $4f\text{-}(^5D_j)$ -состояний Sm^{2+} в зону проводимости обуславливает температурный рост интенсивности аномальной люминесценции.

Аномальная люминесценция, связанная с возбуждением в области длин волн $4f\text{-}5d$ -переходов Eu^{2+} и Sm^{2+} , обнаружена в кристаллах LaF_3 и отсутствует в CeF_3 .

Абсолютный стоксов сдвиг для аномальной люминесценции одинаков в $\text{LaF}_3\text{-Eu}^{2+}$ и $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$ (таблица).

Заключение

Инфракрасная полоса свечения при 1230 nm в кристаллах $\text{LaF}_3\text{-Sm}^{2+}$ обусловлена аномальной люминесценцией, переходами с локальных релаксированных зонных состояний ближайших ионов лантана на основное $4f$ -состояние ионов самария Sm^{2+} . В кристаллах $\text{CeF}_3\text{-Sm}^{2+}$ подобной полосы свечения не обнаружено.

Впервые аномальная люминесценция обнаружена для лантаноида Sm^{2+} , для которого одновременно наблюдаются излучательные $f\text{-}f$ -переходы и переходы с уровней в зоне проводимости на основной $4f$ -уровень Sm^{2+} .

Благодарности

Автор благодарен В.А. Козловскому за выращивание кристаллов, исследованных в работе.

Финансирование работы

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по проекту № 0284-2021-0004 (Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол). Исследования частично выполнены на базе Центра коллективного пользования „Изотопно-геохимических исследований“ ИГХ СО РАН.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Dorenbos. J. Physics: Condensed Matter, **15** (17), 2645 (2003). DOI: 10.1088/0953-8984/15/17/318
- [2] M. Grinberg, S. Mahlik. J. Non-crystalline Solids, **354** (35–39), 4163 (2008). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.025
- [3] M. Hendriks, E. van der Kolk. J. Lumin., **207**, 231 (2019). DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.11.018
- [4] B. Moine, B. Courtois, C. Pedrini. J. Physique, **50** (15), 2105 (1989). DOI: 10.1051/jphys:0198900500150210500
- [5] E.A. Radzhabov, R.Yu. Shendrik. Radiation Measurements, **90**, 80 (2016). DOI: 10.1016/j.radmeas.2016.02.012
- [6] C. van Aarle, K.W. Krämer, P. Dorenbos. J. Lumin., **266**, 120329 (2024). DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.120329
- [7] C. van Aarle, K.W. Krämer, P. Dorenbos. J. Lumin., **251**, 119209 (2022). DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119209
- [8] R.H.P. Awater, M.S. Alekhin, D.A. Biner, K.W. Krämer, P. Dorenbos. J. Lumin., **212**, 1 (2019). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.04.002
- [9] J.J. Schuyt, J. Donaldson, G.V.M. Williams, S.V. Chong. J. Phys.: Condensed Matter, **32** (2), 025703 (2019). DOI: 10.1088/1361-648X/ab450d
- [10] M. Karbowiak, P. Solarz, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski. J. Lumin., **195**, 159 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.11.012
- [11] M.S. Alekhin, R.H. Awater, D.A. Biner, K.W. Krämer, J.T. de Haas, P. Dorenbos. J. Lumin., **167**, 347 (2015). DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.07.002
- [12] Е.А. Раджабов, А.В. Самборский. Известия РАН. Серия физическая, **81** (9), 1173 (2017). DOI: 10.7868/S0367676517090034 [Е.А. Radzhabov, A.V. Samborsky. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, **81** (9), 1058 (2017). DOI: 10.3103/S1062873817090209].

- [13] E.A. Radzhabov. Opt. Materials, **85**, 127 (2018). DOI: 10.1016/j.optmat.2018.08.044
- [14] D. Sofich, V. Gavrilenko, V. Pankratova, V. Pankratov, E. Kaneva, R. Shendrik. Crystals, **15** (6), 489 (2025). DOI: 10.3390/cryst15060489
- [15] L.C. Dixie, A. Edgar, C.M. Bartle. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip., **753**, 131 (2014). DOI: 10.1016/j.nima.2014.03.038
- [16] G. Okada, Y. Fujimoto, H. Tanaka, S. Kasap, T. Yanagida. J. Rare Earths, **34** (8), 769 (2016). DOI: 10.1016/S1002-0721(16)60092-3
- [17] A. Roos, M. Buijs, K.E.D. Wapenaar, J. Schoonman. J. Phys. Chem. Solids, **46** (6), 655 (1985). DOI: 10.1016/0022-3697(85)90153-2
- [18] Н.В. Попов, А.С. Мысовский, Н.Г. Чуклина, Е.А. Раджабов. Известия РАН. Серия физическая, **81** (9), 1269 (2017). DOI: 10.7868/S0367676517090198 [N.V. Popov, A.S. Mysovsky, N.G. Chuklina, E.A. Radzhabov. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, **81** (9), 1141 (2017). DOI: 10.3103/S1062873817090192].
- [19] A.V. Samborsky, E.A. Radzhabov. AIP Conf. Proceedings, **2392** (1), 020007 (2021). DOI: 10.1063/5.0062750
- [20] Е.А. Раджабов, В.А. Козловский. Известия РАН. Серия физическая, **79** (2), 275 (2015). DOI: 10.7868/S0367676515020210 [E.A. Radzhabov, V.A. Kozlovskiy. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, **79** (2) (2015). DOI: 10.3103/S1062873815020215].
- [21] P. Dorenbos. J. Lumin., **135**, 93 (2013). DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.09.034