Твердые растворы $CsLa_{1-x}Ce_xTQ_4$ ($x = 0-1$; T = Si, Ge; Q = S, Se): электронная структура, оптические свойства

© В.А. Пустоваров[1], Д.А. Таврунов[1], А.А. Сапов[2,3], Н.В. Куратьева[3], М.С. Тарасенко[3]

[1] Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия
[2] Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, Россия
[3] Институт неорганической химии СО РАН,
Новосибирск, Россия

e-mail: v.a.pustovarov@urfu.ru

Поступила в редакцию 22.05.2026 г.
В окончательной редакции 15.06.2026 г.
Принята к публикации 30.06.2026 г.

Монофазные кристаллы твердых растворов халькогенидов $CsLa_{1-x}Ce_xTQ_4$ ($x = 0-1$; T = Si, Ge; Q = S, Se) были получены методом высокотемпературного ампульного синтеза и исследовались методами абсорбционной и низкотемпературной (от 5 K) люминесцентной спектроскопии. Замена La→Ce, S→Se или Si→Ge приводит к уменьшению минимальной энергии межзонных переходов в диапазоне от 3.76 ($CsLaSiS_4$) до 2.75 eV ($CsCeSiS_4$). В спектрах фотолюминесценции (ФЛ), за исключением тиогерманата, при любом значении параметра x наблюдается неэлементарная полоса $5d\rightarrow4f$-излучения ионов Ce^{3+} в области 520–600 nm. Кинетика затухания радио- и фотолюминесценции Ce^{3+} характеризуется доминирующей ns-составляющей. С увеличением параметра x время затухания сокращается, и при $x = 1$ наблюдается концентрационное тушение. В твердом растворе $CsLa_{1-x}Ce_xGeS_4$ люминесценция Ce^{3+} имеет низкий выход, аномально быструю кинетику затухания ФЛ. Основная причина этого — изменение симметрии кристаллической решетки, что оказывает влияние на энергетику электронных состояний Ce^{3+} ионов. При $T = 5$ K в спектрах ФЛ всех нелегированных или слаболегированных ионами Ce^{3+} матрицах появляются новые интенсивные полосы в видимой и ближней ИК-областях. Они обусловлены свечением автолокализованных экситонов (АЛЭ) и дефектов. С увеличением концентрации Ce^{3+} наблюдается эффективный перенос энергии АЛЭ→Ce^{3+}. Позиция, стоксов сдвиг, полуширина полосы ФЛ АЛЭ, энергия связи экситонов зависят от состава матрицы. При температурах выше $\sim$ 26 K люминесценция АЛЭ тушится по закону Мотта за счет автоионизации экситонов. Монокристаллы $CsLaSiS_4$, легированные ионами Ce^{3+}, перспективны в качестве эффективных быстрых конверторов излучений.

Ключевые слова: халькогениды, ион Ce^{3+}, электронная структура, фотолюминесценция, автолокализованный экситон, перенос энергии.

DOI: 10.61011/OS.2026.10.63927.25-26

Введение

Для разнообразных задач фотоники, радиационного мониторинга, ядерной медицины, компьютерной медицинской диагностики актуальным является поиск новых материалов — быстрых эффективных конверторов фотонного излучения разного спектрального состава, а также различных видов ионизирующих излучений. В качестве легирующей примеси в неорганических соединениях выгодно использовать межконфигурационную $5d\rightarrow4f$-люминесценцию редкоземельных ионов (РЗИ). Наибольшим световыходом и ns-кинетикой затухания люминесценции обладают материалы, допированные РЗИ, такими как Pr^{3+}, Ce^{3+}, Eu^{2+}. Именно эти ионы-допанты используются в современных сцинтилляционных материалах [1,2].

Среди многообразия люминесцентных материалов привлекают внимание кристаллы на основе халькогенидов, в частности сульфидов, так как они обладают интенсивной широкополосной эмиссией, что находит применение в разработке светодиодов разного спектрального состава. Помимо этого, известной областью применения сульфидов являются плоские электролюминесцентные дисплеи, порошковые электролюминесцентные материалы, в частности на основе ZnS. Допирование сульфидов ионами Ce^{3+} или Eu^{2+} позволяет рассматривать их и в качестве перспективных быстродействующих конверторов различных видов излучений (см. обзор [3]).

Среди халькогенидов можно выделить группу редкоземельных тиосиликатов с общей формулой $ARSiS_4$ (A — ион щелочного металла, R — РЗИ). Для них подробно исследована кристаллическая структура, некоторые нелинейно-оптические свойства [4–6]. В то же время исследования оптических характеристик этих материалов для задач фотоники и преобразования энергии очень ограничены. Обзор результатов этих работ в этом направлении приведен в [7]. Лишь в последние годы прорывные результаты в исследованиях электронной струк-

туры, люминесценции, переноса энергии в тиосиликатах получены в работах [7–10]. Здесь следует выделить два аспекта. Во-первых, с практической точки зрения показано, что кристаллы твердого раствора тиосиликата $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$ являются как эффективными конверторами рентгеновского излучения для задач медицинской визуализации [8], так и перспективным материалом для сцинтилляционных детекторов, световыход при X-ray-возбуждении достигает 50400 Photon/MeV [7–10]. Во-вторых, с академической точки зрения убедительно показано проявление автолокализованных экситонов (АЛЭ, self-trapped exciton — STE) и изучен транспорт энергии в широкощелевых халькогенидах. Сведения об АЛЭ в широкощелевых галогенидах в литературе очень ограничены [7,9].

В настоящей работе мы исследуем монокристаллы твердого раствора $CsLa_{1-x}Ce_xTQ_4$ ($x = 0-1$; T = Si, Ge; Q = S, Se; $x = 0-1$; A = Si, Ge; B = S, Se) методом абсорбционной спектроскопии, а в диапазоне температур 5–295 K — методом фотолюминесцентной спектроскопии с привлечением импульсных методик. Исследуется влияние замещения РЗИ ($La^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$), аниона (S→Se) или катиона (Si→Ge) на электронную структуру, состояния АЛЭ, перенос энергии, выход люминесценции ионов Ce^{3+}.

1. Техника эксперимента

Спектры поглощения были измерены на спектрофотометре Helios-Alpha (Thermo Scientific, США) со спектральным разрешением 2 nm. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и спектры возбуждения ФЛ измерялись на спектрофлуориметре HORIBA iXR320 FLUOROLOG с охлаждаемой ПЗС-камерой в качестве детектора и безозоновой 450 W Xe-лампой в качестве источника света. Представленные спектры возбуждения ФЛ нормированы на равное число возбуждающих фотонов с помощью калиброванного фотодиода, входящего в состав спектрометра. Для измерений при низких температурах использовалась криогенная система замкнутого цикла и высоковакуумный He-криостат производства компании „Trade Engineering“ (Россия). Для контроля и управления температурой образца использовался терморегулятор LakeShore 335.

Кинетика затухания люминесценции при возбуждении импульсным электронным пучком измерялась с применением импульсного электронного генератора MIRA-2D с электронной трубкой IMA-2-150E ($E = 150$ kV, длительность импульса (FWHM) ~ 25 ns). Сигнал через монохроматор ДМР-4 регистрировался фотоумножителем Hamamatsu R6358-10 и выводился на цифровой осциллограф TDS-2002, подключенный к ПК. Кинетика ФЛ измерялась с использованием импульсного светодиода HORIBA NanoLED-375L (длина волны 372 nm, длительность импульса ~ 200 ps, частота 1 MHz).

Рентгенограммы (XRD) всех порошковых образцов были измерены на порошковом дифрактометре Philips PW1820. Использовалось монохроматическое излучение CuK_α с графитовым монохроматором. Рентгеноструктурный анализ монокристалла проведен на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором по стандартной методике (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, $\lambda = 0.71073$ Å). Поглощение учтено эмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены по комплексу программ SHELXTL [11]. Для определения концентрации церия был использован спектрометр Agilent-8800, реализующий метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS).

2. Синтез и рентгеновский дифракционный анализ

Образцы $CsLa_{1-x}Ce_xTQ_4$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 1.0$; T = Si, Ge; Q = S, Se) были получены методом высокотемпературного ампульного синтеза в расплаве CsCl. Методика синтеза $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$ детально описана в [6,7], кристаллы с заменой S→Se и Si→Ge были синтезированы по аналогичной методике с использованием элементарного германия вместо кремния в системе $CsRGeS_4$ и использованием селенидов РЗЭ вместо сульфидов в системе $CsRSiSe_4$. Все синтезированные кристаллы представляли собой прозрачные пластинки размером в несколько mm, с ростом параметра x (концентрации Ce^{3+}) они приобретали желтоватую окраску. Соединение $CsLaSiSe_4$ было получено впервые, для него был проведен анализ кристаллической структуры. Соединение кристаллизуется в пространственной группе $P2_12_12_1$. Параметры элементарной ячейки: $a = 6.7069(2)$ Å, $b = 7.0712(2)$ Å, $c = 18.4894(6)$ Å, $V = 876.88(5)$ Å^3, $R_{all} = 0.0364$. Данные депонированы в Cambridge Structural Database, Version 5.29, University of Cambridge, UK (CCDC 2525627).

XRD порошковых образцов мелкоизмельченных кристаллов $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$ представлены в работе [7]. XRD-картины показывают отражения, соответствующие кристаллической структуре $CsLaSiS_4$ в ромбической пространственной группе $Pnma$. При увеличении содержания церия не наблюдались существенные изменения XRD-картины (в пределах точности определения параметров ячейки). Это косвенно указывает, что Ce^{3+} внедряется в решетку как ион замещения, и $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$ ($x = 0-1$) представляет собой твердый раствор.

Нами был проведен XRD-анализ двух серий порошков твердых растворов $CsLa_{1-x}Ce_xSiSe_4$ и $CsLa_{1-x}Ce_xGeS_4$, на рис. 1, *a, b* приведены соответствующие XRD. Все рассматриваемые соединения имеют слоистое строение, где атомы лантана связаны в слой через тетраэдры $\{TQ_4\}$, между слоями расположены атомы цезия (рис. 1, *c*).

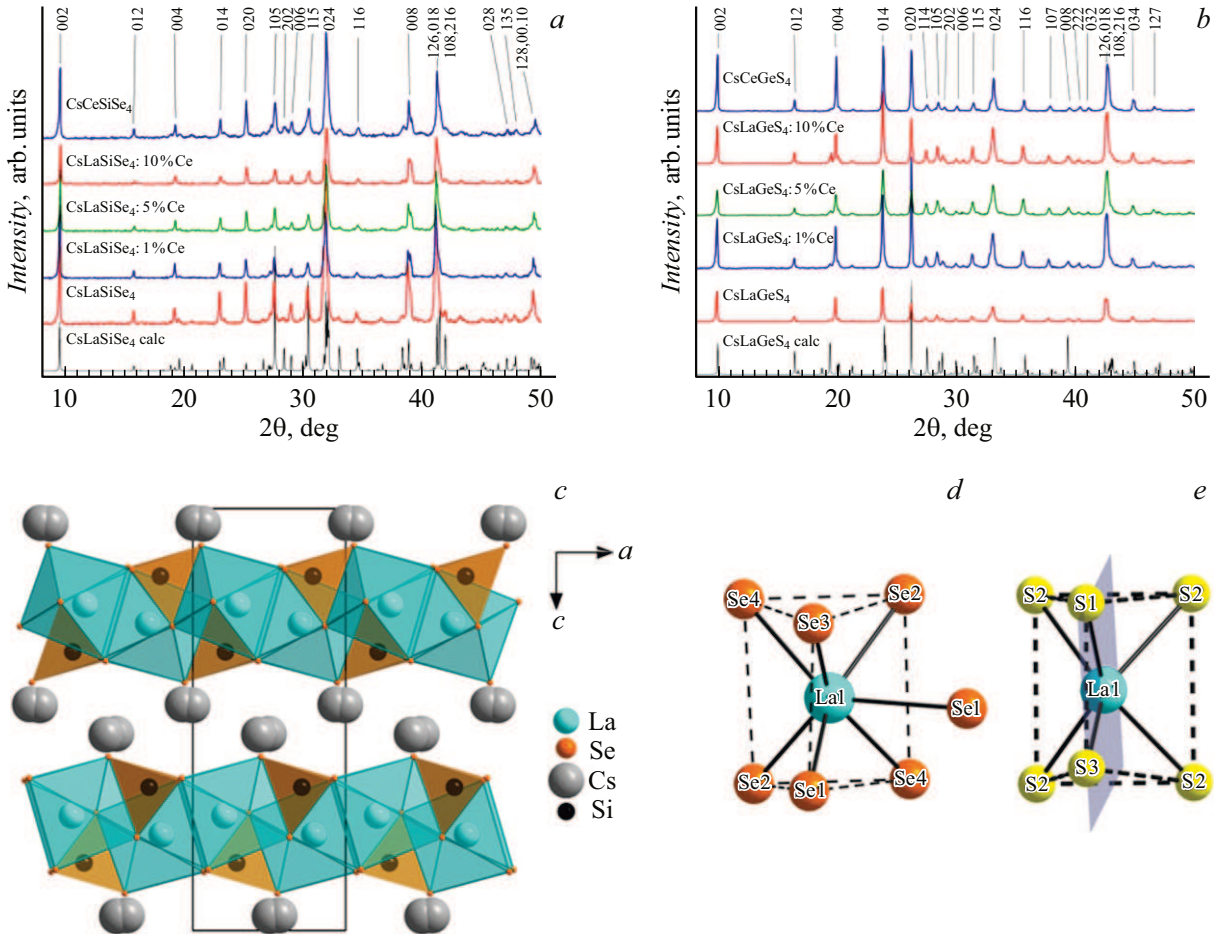


Рис. 1. XRD порошковых образцов: *a* — $CsLaSiSe_4$, $CsLaSiSe_4$:(1–100 %) Ce и *b* — $CsLaGeS_4$, $CsLaGeS_4$:(1–100 %) Ce в сравнении с рассчитанными с учетом текстурирования в направлении [00l] пространственной группы $P2_12_12$ для $CsLaSiSe_4$ и $CsLaGeS_4$ соответственно; *c* — строение слоев соединения $CsLaSiSe_4$; *d* — координационный полиэдр La в соединении $CsLaSiSe_4$; *e* — координационный полиэдр La в соединении $CsLaSiS_4$, серым показана зеркальная плоскость симметрии, проходящая через атом La.

Замена S→Se снижает симметрию ромбической кристаллической решетки от $Pnma$ до $P2_12_12_1$. Если в $CsLaSiS_4$ атом лантана лежит на зеркальной плоскости симметрии, его координационное число равно 6, то в $CsLaSiSe_4$ нет элементов симметрии на атоме La, а его координационное число равно 7 (рис. 1, *d* и *e*). Аналогично замена Si→Ge изменяет симметрию кристаллической решетки ($Pnma \rightarrow P2_12_12_1$). Кроме того, при замене аниона или катиона увеличивается расстояние La — халькоген (до 6 %), искажаются слои $\{LaSiS_4\}$, $\{LaGeS_4\}$, т. е. изменяются валентные углы. Кристаллическая структура исследуемых образцов детально описана в работах [5–8,12].

3. Результаты экспериментов и обсуждение

3.1. Абсорбционная спектроскопия

На рис. 2, *a* показаны спектры поглощения $CsLa_{1-x}Ce_xSiSe_4$. С ростом параметра x подъем оптической плотности сдвигается в длинноволновую сторону, что связано с проявлением электронных $f-d$-переходов в ионах Ce^{3+}, такая же тенденция отмечалась и в твердом растворе $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$ [7,8]. Для всех нелегированных кристаллов (параметр $x = 0$) на рис. 2, *b* приведены спектры поглощения в координатах Тауца [13]. Экстраполяция линейного участка края поглощения на ось абсцисс позволяет определить минимальную энергию межзонных переходов: $E_g = 3.76$ ($CsLaSiS_4$), 3.50 ($CsLaGeS_4$), 3.18 ($CsLaSiSe_4$), 2.75 eV ($CsCeSiS_4$). То есть энергия E_g зависит от формульной замены РЗИ, замены катиона или аниона.

Эти экспериментальные результаты согласуются с расчетами зонной электронной структуры, выполненными в работах [8,9] с применением теории функционала плотности (DFT). Действительно, для $CsLaSiS_4$ получены расчетные значения $E_g = 3.71$ eV [8] и 3.88 eV [9]. Кроме того, из DFT-расчетов можно сделать следующие выводы, которые будут использованы в дальнейшем обсуждении: (1) потолок валентной зоны формируется *p*-состояниями серы, и ее ширина не более 2.5 eV,

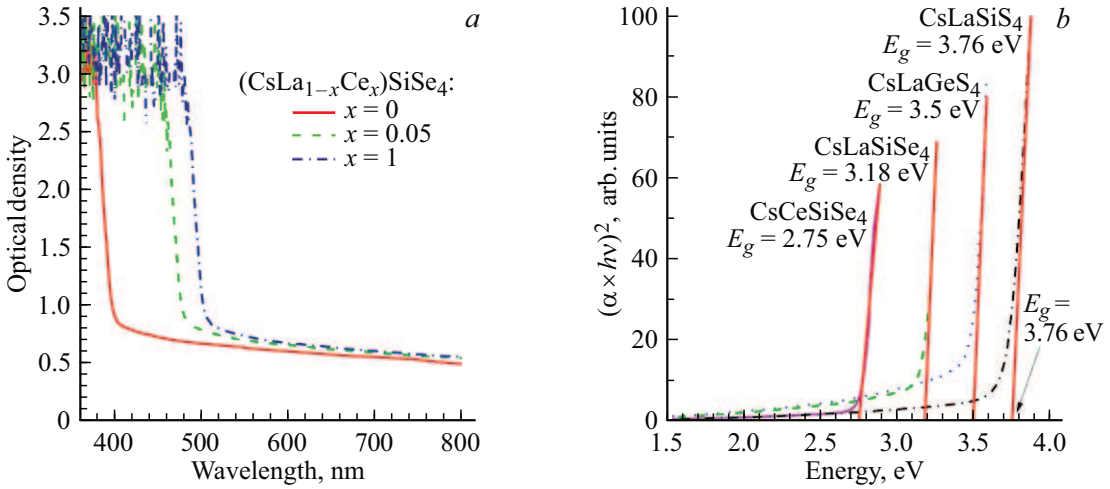


Рис. 2. *a* — спектры поглощения $CsLa_{1-x}Ce_xSiSe_4$ при разных значениях параметра x и *b* — спектры поглощения исследуемых кристаллов в координатах Тауца.

что указывает на большую эффективную массу зонных дырок, (2) дно зоны проводимости формируется *d*-состояниями лантана, (3) ион Ce^{3+} формирует основное $4f^2$-состояние в запрещенной зоне, а его возбужденное $4f5d$-состояние лежит ниже зоны проводимости, это позволяет предполагать, что безызлучательные электронные переходы в ионе Ce^{3+} при комнатной температуре будут минимальны.

3.2. Низкотемпературная люминесцентная спектроскопия

Твердый раствор $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$. Люминесцентные свойства твердого раствора $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$ детально изучены в работах [7–9]. При комнатной температуре наблюдается только $5d\rightarrow4f$-люминесценция ионов Ce^{3+} с характерной *ns*-кинетикой затухания ФЛ и высоким квантовым выходом. Максимальный выход ФЛ достигается при значении $x = 0.12$, а при $x = 1$ наблюдается концентрационное тушение [10]. Сделан обоснованный вывод о перспективах применения этого тиосиликата в качестве эффективного конвертора рентгеновского излучения для медицинской визуализации [8].

Однако, чтобы проследить влияние замещения катиона или аниона, целесообразно рассмотреть результаты низкотемпературной люминесцентной спектроскопии, так как при $T = 5$ K наряду со свечением Ce^{3+} проявляется ФЛ АЛЭ и дефектов [7,9]. На рис. 3 показаны спектры ФЛ и возбуждения ФЛ, измеренные при $T = 5$ K в номинально чистом $CsLaSiS_4$. Помимо следов Ce^{3+} ($^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$- и $^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$-переходы в области ~ 500 nm) проявляются интенсивные полосы свечения АЛЭ (408 nm) и дефектов (688 nm). Отметим, что свечение АЛЭ возбуждается исключительно в области края фундаментального поглощения и межзонных переходов (максимум в спектре при 295 nm). Спектр возбуждения длинноволновой полосы 688 nm значительно отличается. Согласно его интерпретации, рассмотренной в [9], ФЛ дефектов может возбуждаться как внутрицентровым путем (полоса 350 nm в спектре возбуждения ФЛ), так и путем создания экситонов, связанных на дефекте (defect bound exciton — DBE) — им соответствует селективная полоса 303 nm в спектре возбуждения ФЛ.

Замена аниона S→Se: твердый раствор $CsLa_{1-x}Ce_xSiSe_4$. В твердом растворе $CsLa_{1-x}Ce_xSiSe_4$ при комнатной температуре наблюдается исключительно межконфигурационная $5d\rightarrow4f$-люминесценция ионов Ce^{3+}, максимальный выход радио-фотолюминесценции достигается при значении параметра $x = 0.1$, но он меньше, чем в тиосиликате $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$ при практически той же концентрации Ce^{3+}. В $CsCeSiSe_4$ ($x = 1$) наблюдается концентрационное тушение — выход ФЛ Ce^{3+} резко падает.

На рис. 4 показаны спектры ФЛ и возбуждения ФЛ, измеренные при $T = 5$ K в номинально чистом $CsLaSiSe_4$. Нелегированный кристалл ($x = 0$) выбран для того, чтобы была возможность наблюдать полосу ФЛ АЛЭ. Действительно, свечение АЛЭ формирует полосу 410 nm, но с меньшим выходом ФЛ, чем в $CsLaSiS_4$, далее наблюдаются следы Ce^{3+} (область 500–560 nm), линии $f-f$-переходов неконтролируемых примесных РЗИ, присутствующих в прекурсорах материалов синтеза, и широкая длинноволновая полоса дефектов (750 nm). Свечение АЛЭ возбуждается исключительно в области края фундаментального поглощения и межзонных переходов, пик 360 nm в спектре возбуждения ФЛ сдвинут в длинноволновую область относительно спектра возбуждения ФЛ АЛЭ в $CsLaSiS_4$ в соответствии с уменьшением энергии E_g. Также, но в меньшей степени, проявляется плечо в области 380 nm, соответствующее созданию связанных экситонов DBE.

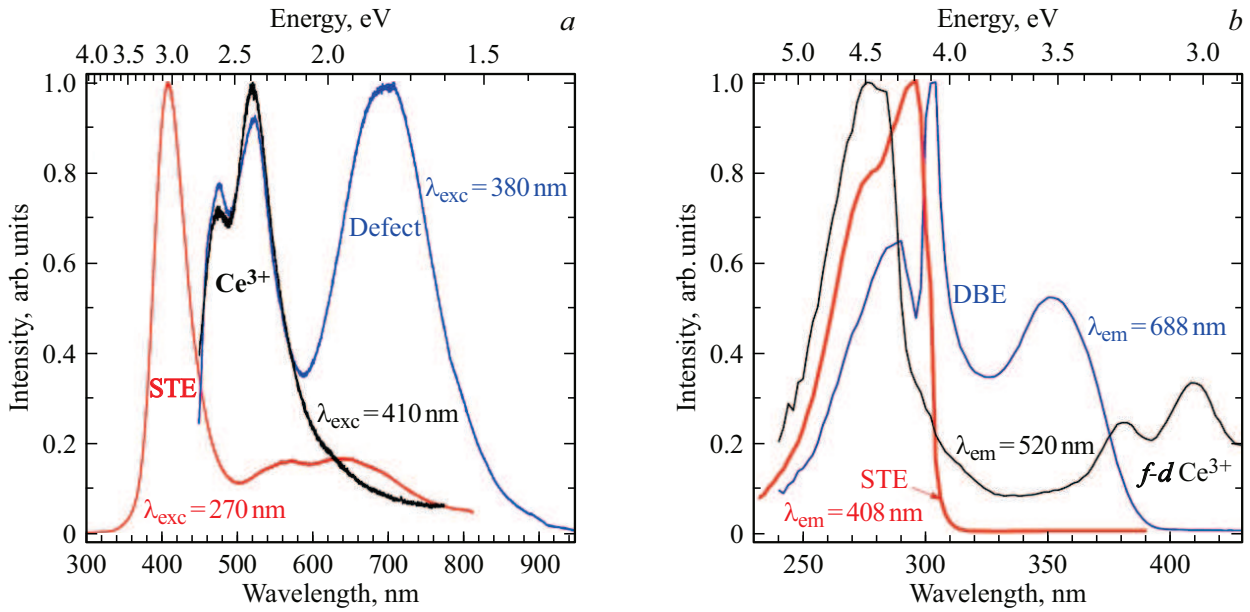


Рис. 3. *a* — спектры ФЛ номинально чистого $CsLaSiS_4$ при различных длинах волн возбуждающих фотонов (λ_{exc}); *b* — спектры возбуждения ФЛ для различных полос излучения (λ_{emis}). $T = 5$ K.

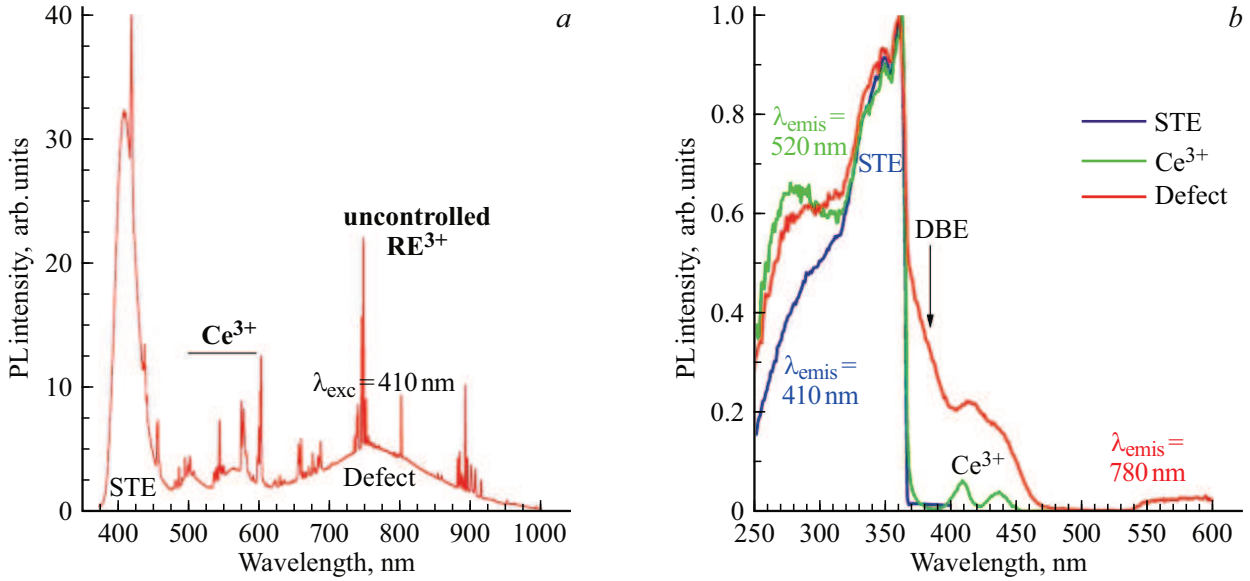


Рис. 4. *a* — спектры ФЛ номинально чистого $CsLaSiSe_4$ при $\lambda_{exc} = 360$ nm; *b* — спектры возбуждения ФЛ для различных полос излучения. $T = 5$ K.

Замена катиона Si→Ge: твердый раствор $CsLa_{1-x}Ce_xGeS_4$. При комнатной температуре выход ФЛ ионов Ce^{3+} в твердом растворе $CsLa_{1-x}Ce_xGeS_4$ оказался неожиданно очень низким при любых значениях параметра x в диапазоне 0.05–0.1, интенсивность полосы Ce^{3+} даже сравнима с интенсивностью $f-f$-переходов неконтролируемых примесей РЗИ (рис. 5, кривая *1*). Кроме того, спектр ФЛ Ce^{3+} при возбуждении в области $f-d$-переходов представлен очень широкой полосой от 470 до 850 nm, что не характерно для ионов Ce^{3+}, занимающих одну кристаллографическую позицию.

Рис. 5 показывает спектры ФЛ и возбуждения ФЛ, измеренные при $T = 5$ K в номинально чистом $CsLaGeS_4$. Следует отметить следующие особенности: (1) полоса ФЛ АЛЭ с большим стоксовым сдвигом сильно сдвинута в длинноволновую область (максимум 652 nm, рис. 5, *a*, кривая *2*), ее спектр возбуждения (STE) не содержит полос в области прозрачности кристалла, и его максимум коррелирует с изменением энергии E_g при замене

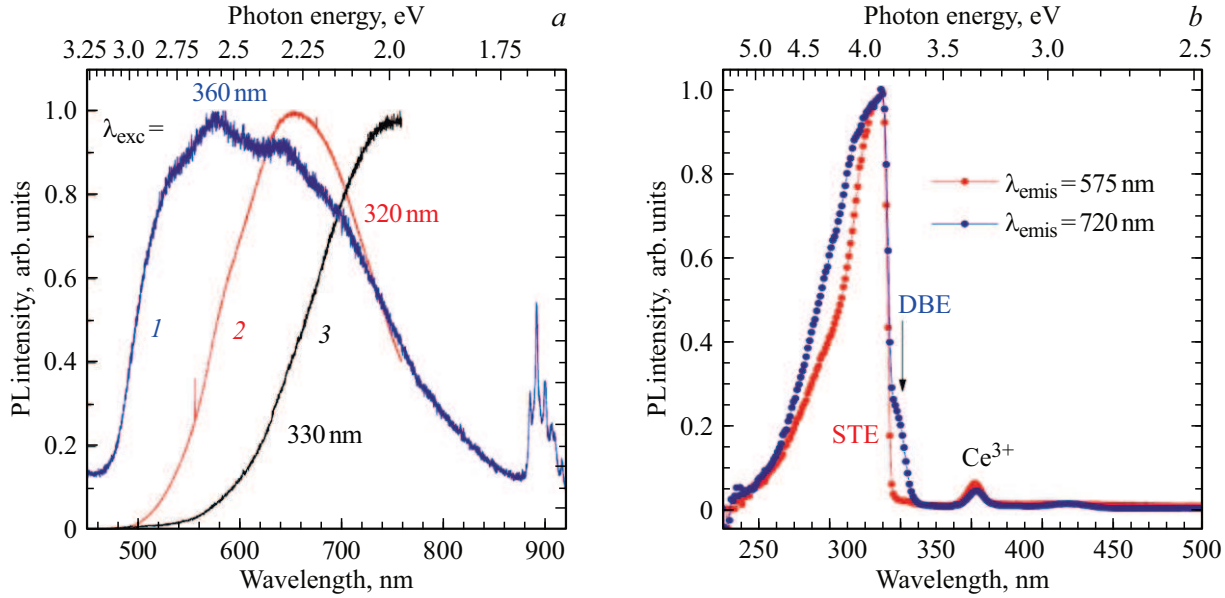


Рис. 5. *a* — спектры ФЛ $CsLa_{0.9}Ce_{0.1}GeS_4$ при $T = 295$ K (*1*) и $CsLaGeS_4$ при $T = 5$ K (*2, 3*); *b* — спектры возбуждения ФЛ $CsLaGeS_4$ для различных полос излучения (λ_{emis}). $T = 5$ K.

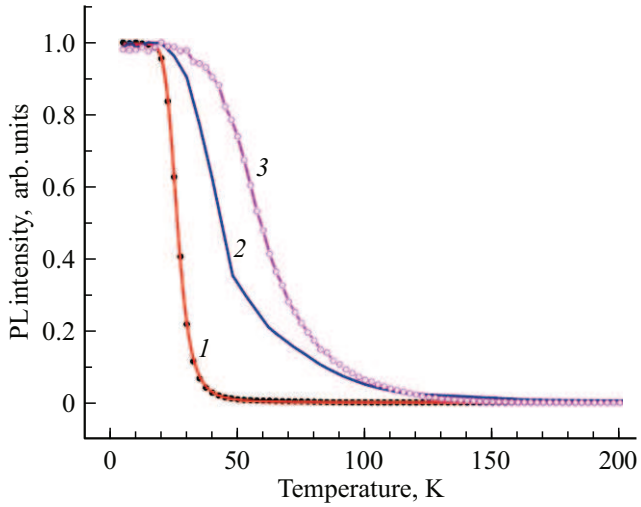


Рис. 6. Температурные зависимости выхода ФЛ АЛЭ в $CsLaSiS_4$ (*1*), $CsLaSiSe_4$ (*2*), $CsLaGeS_4$ (*3*) и их аппроксимации по формуле Мотта.

Si→Ge; (2) наблюдается широкая длинноволновая полоса дефектов 760 nm (1.63 eV); (3) как и в предыдущих спектрах возбуждения ФЛ дефектов проявляется, но в меньшей степени, особенность в области 330 nm, соответствующая созданию связанных экситонов DBE.

На рис. 6 представлены температурные зависимости выхода ФЛ АЛЭ в номинально чистых кристаллах при возбуждении фотонами в области края фундаментального поглощения (в максимум спектра возбуждения). Выход ФЛ АЛЭ резко падает при нагреве выше 25 K. Для всех трех кристаллов представленные температурные зависимости прекрасно аппроксимируются известной формулой Мотта. В результате аппроксимации были определены энергии активации тушения ФЛ АЛЭ: $\Delta E = 20 \pm 0.4$ meV для полосы 408 nm в $CsLaSiS_4$, $\Delta E = 23$ meV для полосы 410 nm в $CsLaSiSe_4$ и $\Delta E = 32$ meV для полосы 652 nm в $CsLaGeS_4$.

3.3. Кинетика фото-радиолюминесценции

Изменение кинетики люминесценции твердого раствора $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$ при вариации параметра x при импульсном возбуждении электронным пучком и рентгеновским синхротронным излучением (SR-X-ray) детально проанализировано в работе [7]. В кинетике затухания при SR-X-ray-возбуждении доминирует *ns*-составляющая, с ростом концентрации Ce^{3+} от 0.5 до ~ 12 mol.% время затухания сокращается от 132 до 45 ns, при этом также сокращается (от 16 ns) и исчезает стадия разгорания. При $x = 1$ ($CsCeSiS_4$) наблюдается концентрационное тушение, и время затухания сокращается до аномально малого значения $\tau = 0.88$ ns [10].

На рис. 7, *a* показана кинетика затухания импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) $CsLa_{1-x}Ce_xSiSe_4$ при различной концентрации Ce^{3+}. Как и для твердого раствора тиосиликата $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$ время затухания ИКЛ сокращается с ростом концентрации Ce^{3+} от 70 ns ($x = 0.05-0.1$) до 50 ns ($x = 1$). То есть резкого концентрационного тушения ИКЛ не наблюдается.

На рис. 8 представлена кинетика затухания ФЛ $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$ и $CsLa_{1-x}Ce_xSiSe_4$ при внутрицентровом $f-d$-возбуждении ионов Ce^{3+} лазерным светодиодом. В $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$ при $x = 0-0.12$ время затухания $\tau = 31.4 \pm 0.2$ ns, что типично для ионов Ce^{3+} в разных

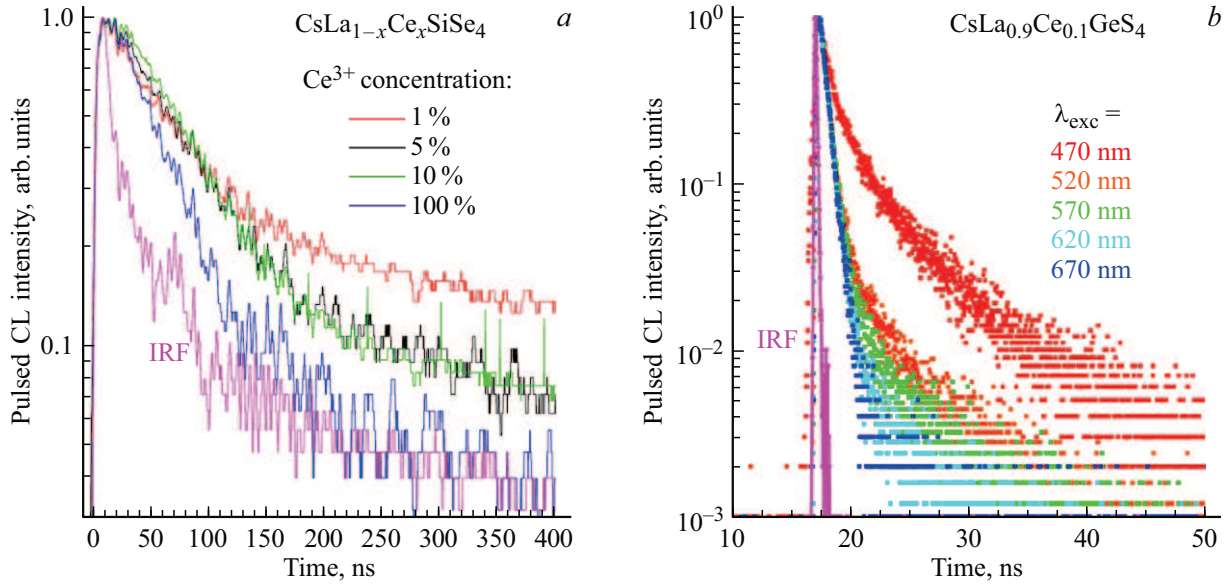


Рис. 7. *a* — кинетика ИКЛ $CsLa_{1-x}Ce_xSiSe_4$; *b* — кинетика затухания ФЛ $CsLa_{0.9}Ce_{0.1}GeS_4$ при возбуждении лазерным светодиодом $\lambda_{exc} = 372$ nm. IRF — форма импульса возбуждения, $T = 295$ K.

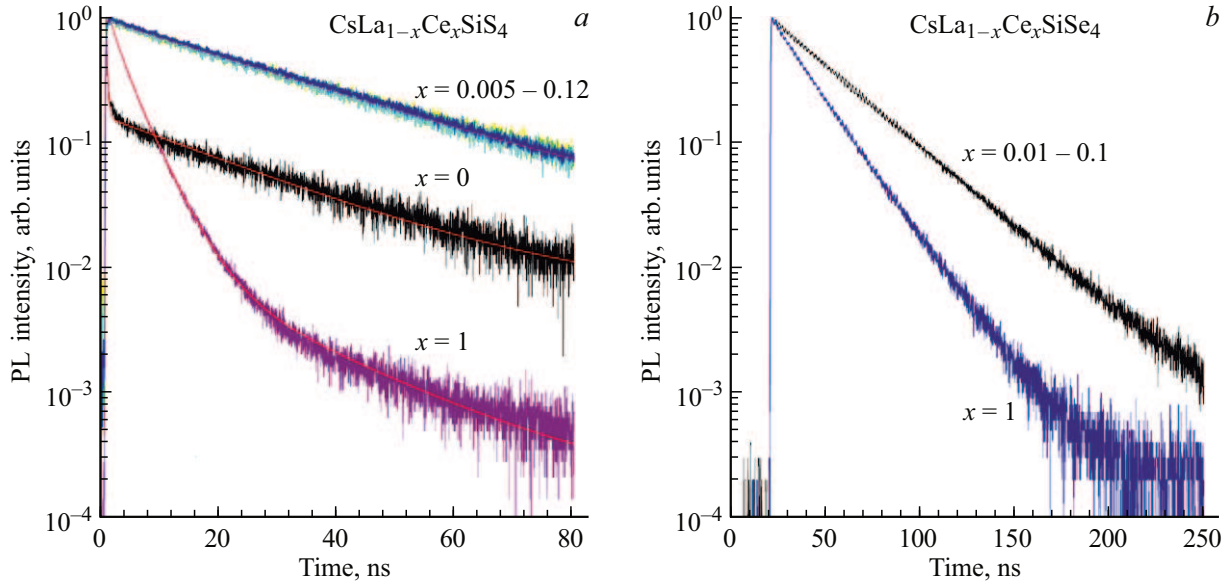


Рис. 8. Кинетика затухания ФЛ $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$ (*a*) и $CsLa_{1-x}Ce_xSiSe_4$ (*b*), $\lambda_{exc} = 372$ nm, $T = 295$ K.

матрицах, однако при $x = 1$ время затухания резко сокращается до 1.60 ± 0.03 ns, что свидетельствует о концентрационном тушении ФЛ. В $CsLa_{1-x}Ce_xSiSe_4$ тенденция похожа: при $x = 0.01-0.1$ время затухания $\tau = 34.2$ ns, при $x = 1$ время затухания сокращается лишь до 20.2 ns, что свидетельствует о значительно меньшем концентрационном тушении ФЛ. То есть тенденции в изменении кинетики затухания ИКЛ и ФЛ при вариации параметра x (% Ce^{3+}) в $CsLa_{1-x}Ce_xSiSe_4$ коррелируют.

Однако в кристаллах тиогерманата $CsLa_{0.9}Ce_{0.1}GeS_4$ наряду с аномальным для Ce^{3+} спектром ФЛ, представленным на рис. 5, *a*, наблюдается и аномально быстрая кинетика затухания. На рис. 7, *b* показана кинетика ФЛ при $f-d$-возбуждении Ce^{3+}, измеренная в разных точках спектра широкой полосы ФЛ. Если в коротковолновой части спектра кинетика аппроксимируется мультиэкспоненциальным законом с временами затухания $\tau_1 = 1.45$ ns (вклад 88 %), $\tau_2 = 7.6$ ns (12 %), то при продвижении в длинноволновую область кинетика трансформируется в моноэкспоненциальную с $\tau = 0.65$ ns. Это указывает на неэлементарность наблюдаемой широкой полосы ФЛ.

Энергия E_g, определенная по методу Тауца, параметры ФЛ АЛЭ, время затухания ИКЛ и ФЛ при внутрицентровом возбуждении Ce^{3+} в исследуемых кристаллах

Параметр	Кристалл		
	$CsLaSiS_4$	$CsLaSiSe_4$	$CsLaGeS_4$
E_g, eV при $T = 295$ K	3.76	3.18	3.50
Полоса ФЛ АЛЭ при $T = 5$ K, eV	3.04	3.02	1.90
Стоксов сдвиг ФЛ АЛЭ, eV	1.18	0.42	2.0
FWHM полосы АЛЭ, eV	0.38	0.25	0.48
Энергия активации тушения АЛЭ (энергия связи экситонов), meV	20	23	32
Время затухания Ce^{3+} (τ) ИКЛ/ФЛ при $x = 0.1$, ns	45 / 31.4	70 / 34.2	$-/(0.65-1.45)$

4. Обсуждение результатов

Для начала обсудим поведение АЛЭ в исследуемых матрицах. Характерным атрибутом спектра возбуждения ФЛ АЛЭ в широкощелевых кристаллах является отсутствие селективных полос в области прозрачности — ФЛ возбуждается исключительно в области края фундаментального поглощения и межзонных переходов [14–16]. Это ярко проявляется как в $CsLaSiS_4$, так и при замене S→Se, Si→Ge. При этом стоксов сдвиг и FWHM полосы ФЛ АЛЭ зависят от состава матрицы. В общем случае эти параметры определяются экситон-фононным взаимодействием, степень которого можно выразить через параметр Хуана-Риса S. Для тиосиликата, кристаллическая структура которого характеризуется орторомбической пространственной группой $Pnma$, параметр $S = 5.97$ [8] и его большое значение указывает на сильную дисторсию решетки при АЛЭ. Узкая валентная зона, формируемая p-состояниями аниона, свидетельствует о большой эффективной массе зонных дырок, из чего можно предполагать, что АЛЭ происходит за счет автолокализации дырок. Отсутствие краевого свечения свободных экситонов указывает, что в отличие от высокосимметричных кристаллов халькогенидов (типа CdS, CdSe [17,18]) в исследуемых кристаллах со сложной кристаллической структурой пробеги экситонов ограничены и процесс автолокализации эффективен. Однако выход ФЛ АЛЭ резко падает при повышении температуры выше 25–30 K. Логично полагать, что энергия активации тушения ФЛ АЛЭ определяется энергией связи экситонов, тогда температурное тушение ФЛ АЛЭ связано с автоионизацией экситонных состояний. Параметры люминесценции АЛЭ представлены в таблице.

Введение примесных ионов или дефектов создает альтернативный канал релаксации зонных электронов, дырок, экситонных состояний [19]. Действительно, введение Ce^{3+} тушит ФЛ АЛЭ, и, как следует из представленных спектров поглощения и возбуждения ФЛ, при $T = 5$ K наблюдается резонансная передача энергии АЛЭ→Ce^{3+}. При комнатной температуре экситонные состояния испытывают автоионизацию, и ФЛ Ce^{3+} возбуждается внутрицентровым путем или за счет электронно-дырочной рекомбинации, как это на примере $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$ рассмотрено в [7].

Относительно люминесценции Ce^{3+} следует отметить следующее. Максимальный выход фото-радиолюминесценции достигается в тиосиликате $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$ при $x \sim 0.1$: квантовый выход ФЛ при внутрицентровом $f-d$-возбуждении достигает 98 %, что указывает на малые безызлучательные потери [8]. При замене аниона в твердом растворе $CsLa_{1-x}Ce_xSiSe_4$ выход фото-радиолюминесценции Ce^{3+} уменьшается. Наряду с уменьшением также и выхода низкотемпературной ФЛ АЛЭ, это следует связать с более высокой концентрацией дефектов, формирующих центры безызлучательной релаксации. С другой стороны, как показывают данные рентгеновской дифракции, замена S→Se изменяет симметрию кристаллической решетки ($Pnma \rightarrow P2_12_12_1$), меняется координационное число атома лантана, позицию которого в твердом растворе занимает атом церия. Поскольку ФЛ Ce^{3+} формируется межконфигурационными $5d \rightarrow 4f$-переходами, их энергетика сильно зависит от окружения примесного центра. В результате зона возбужденных $5d4f$-состояний может частично перекрываться с зоной проводимости, приводя к падению выхода ФЛ. Многократный рост выхода ФЛ при понижении температуры от 295 K (в статье не показано) может служить подтверждением этого.

При замене катиона Si→Ge в твердом растворе $CsLa_{1-x}Ce_xGeS_4$ выход ФЛ Ce^{3+} катастрофически падает, при этом спектр и кинетика ФЛ не характерны для одиночных ионов Ce^{3+} (рис. 5, *a* и 7, *b*). В то же время XRD-картина и спектры поглощения показывают, что при увеличении параметра x ионы церия в состоянии Ce^{3+} замещают ионы La^{3+}. Можно полагать, что указанное выше изменение симметрии кристаллической решетки оказывает еще большее влияние на энергетику электронных состояний Ce^{3+} в тиогерманате, и выход ФЛ Ce^{3+} не возрастает даже при охлаждении до 5 K. Прослеживается полная аналогия с кристаллами оксисульфида гадолиния Gd_2O_2S, легированного РЗИ. Как показано в [20], в этом соединении ФЛ ионов Ce^{3+} практически отсутствует, так как возбужденные состояния смешанной $4f5d$-конфигурации Ce^{3+} лежат в

зоне проводимости Gd_2O_2S. Заметим, что обзор $5d \rightarrow 4f$-люминесценции ионов Ce^{3+}, Eu^{2+} в широкощелевых сульфидах, применяемых в светодиодах и электролюминесцентных дисплеях, показывает отсутствие люминесценции тиогерманатов при комнатной температуре вследствие перекрытия возбужденных $5d4f$-состояний и состояний зоны проводимости [3].

Выдвинутая гипотеза, аналогия с оксисульфидом гадолиния и классом тиогерманатов [3] полностью объясняют наблюдаемые экспериментальные данные, однако для ее подтверждения требуются расчеты энергетики электронных состояний РЗИ в зонной схеме $CsLaSiSe_4$ и $CsLaGeS_4$.

5. Заключение

Синтезированы и исследованы методом абсорбционной спектроскопии, низкотемпературной ФЛ-спектроскопии с привлечением спектрально-кинетических импульсных методик, три серии монокристаллов твердого раствора $CsLa_{1-x}Ce_xTQ_4$ (T = Si, Ge; Q = S, Se, $x = 0, 0.005, 0.01, 0.1, 1$). Использование этих методов позволило изучить не только примесное свечение ионов Ce^{3+} и дефектов, но и впервые для широкощелевых халькогенидов люминесценцию АЛЭ. При низкой температуре ярко проявляется свечение АЛЭ, наибольший выход достигается в $CsLaSiS_4$. Введение Ce^{3+} тушит ФЛ АЛЭ за счет переноса энергии АЛЭ$\rightarrow Ce^{3+}$. Полоса эмиссии АЛЭ и ее стоксов сдвиг, а также энергия связи экситонов, температурная область их автоионизации зависят от состава матрицы.

Максимальный выход фото-радиолюминесценции достигается в тиосиликате $CsLa_{1-x}Ce_xSiS_4$ при $x \sim 0.1$. При замене аниона S$\rightarrow$Se в твердом растворе $CsLa_{1-x}Ce_xSiSe_4$ выход фото-радиолюминесценции Ce^{3+} уменьшается, а при замене катиона Si$\rightarrow$Ge ФЛ Ce^{3+} практически не наблюдается. Основная причина этого — изменение симметрии кристаллической решетки ($Pnma \rightarrow P2_12_12_1$), координационного окружения атома лантана, что оказывает влияние на энергетику электронных состояний ионов Ce^{3+}.

Монокристаллы $CsLaSiS_4$, легированные ионами Ce^{3+}, перспективны в качестве эффективных конверторов ионизирующих излучений.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FEUZ-2026-0010 и № FWUZ-2025-0002).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] P. Lecoq, A. Gektin, M. Korzhik. *Inorganic Scintillators for Detector Systems* (Springer, Cham, 2017). DOI: 10.1007/978-3-319-45522-8
[2] *Scintillation and Inorganic Scintillators*. In: *Inorganic Scintillators for Detector Systems* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2006). DOI: 10.1007/3-540-27768-4_1
[3] P.F. Smet, I. Moreels, Z. Hens, D. Poelman. Materials, **3** (4), 2834 (2010). DOI: 10.3390/ma3042834
[4] Y. Nanai, H. Kamioka, T. Okuno. J. Phys. D: Appl. Phys., **51** (13), 135103 (2018). DOI: 10.1088/1361-6463/aaaf5e
[5] M. Usman, M.D. Smith, G. Morrison, V.V. Klepov, W. Zhang, P. Shiv Halasyamani, H.-C. zur Loye. Inorg. Chem., **58** (13), 8541 (2019). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00849
[6] М.С. Тарасенко, Р.В. Дурицин, Д.А. Потапов, Н.В. Куратьева, А.А. Рядун, Н.Г. Наумов. Журнал структурной химии, **63**, 103278 (2022). DOI: 10.26902/JSC_id103278 [M.S. Tarasenko, R.V. Duritsyn, D.A. Potapov, N.V. Kuratieva, A.A. Ryadun, N.G. Naumov. J. Struct. Chem., **63**, 1988 (2022). DOI: 10.1134/S0022476622120101].
[7] V.A. Pustovarov, M.S. Tarasenko, D.A. Tavrunov, N.G. Naumov. J. Lumin., **265**, 120229 (2024). DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.120229
[8] Liangwei Yang, Zhenyu Li, Linwei He et al. Angew. Chem. Int. Edition, **62**, e202306465 (2023). DOI: 10.1002/anie.202306465
[9] V.A. Pustovarov, D.A. Tavrunov, M.R. Ryzhikov, M.S. Tarasenko, N.G. Naumov. J. Lumin., **273**, 120677 (2024). DOI: 10.1016/j.jlumin.2024.120677
[10] В.А. Пустоваров, Д.А. Таврунов, М.С. Тарасенко, Н.Г. Наумов. Письма в ЖТФ, **50** (3), 3 (2024). [V.A. Pustovarov, D.A. Tavrunov, M.S. Tarasenko, N.G. Naumov. Technical Phys. Lett., **50** (2), 1 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.03.57035.19714].
[11] Bruker AXS Inc., APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions (Madison, Wisconsin, USA, 2004).
[12] I. Hartenbach, T. Schleid. J. Alloys Compd., **418** (1–2), 95–100 (2006). DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.09.088
[13] J. Tauc. Materials Research Bulletin, **3**, 37 (1968).
[14] K.S. Song, R.T. Williams. *Self-Trapped Excitons. Springer Series in Solid-State Sciences* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996), vol. 105. DOI: 10.1007/978-3-642-85236-7
[15] *Excitons*, ed. by E.I. Rashba, M.D. Sturge (North-Holland, Amsterdam, 1982), p. 505–541.
[16] A. Lushchik, M. Kirm, Ch. Lushchik, I. Martinson, G. Zimmerer. J. Lumin., **87–89**, 232 (2000). DOI: 10.1016/S0022-2313(99)00271-9
[17] J. Conradi, R.R. Haering. Phys. Rev., **185**, 1088 (1969). DOI: 10.1103/PhysRev.185.1088
[18] Е.Ф. Гросс, С.А. Пермогоров, Б.С. Разбирин. УФН, **103** (3), 431 (1971). DOI: 10.3367/UFNr.0103.197103b.0431
[19] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах* (Наука, М., 1989).
[20] П.А. Родный. Опт. и спектр., **107**, 270 (2009). [P.A. Rodnyi. Opt. Spectrosc., **107**, 270 (2009). DOI: 10.1134/S0030400X09080177].