

## Спектроскопия двухвалентного самария в монокристаллах йодида цезия

© Д.О. Софич, Р.Ю. Шендрик

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,  
664033 Иркутск, Россия  
e-mail: sofich@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

В окончательной редакции 24.12.2022 г.

Принята к публикации 21.03.2023 г.

В статье описывается процесс и параметры выращивания монокристаллов CsI:Sm<sup>2+</sup> методом Чохральского. Проведены спектроскопические исследования монокристалла CsI:Sm<sup>2+</sup>, установлено, что ионы самария входят в монокристалл йодида цезия в двухвалентном состоянии. При комнатной температуре наблюдается люминесценция, соответствующая переходам  $4f^5d^1-4f^6$  двухвалентного самария, при охлаждении до 80 К наблюдаются только излучательные переходы  $4f^6-4f^6$ . Определена температурная зависимость люминесценции, определена энергия барьера, измерены времена затухания люминесценции.

**Ключевые слова:** люминесценция, галоиды, самарий, сцинтилляторы, монокристаллы.

DOI: 10.21883/OS.2023.05.55712.59-22

### Введение

Двухвалентные ионы самария с недавних пор стали рассматриваться в качестве активатора для сцинтилляционных кристаллов и люминофоров, что, в основном, связано с их способностью демонстрировать излучательные переходы  $5d-4f$  в красной области спектра. Переходы  $5d-4f$ , в отличие от переходов  $4f-4f$ , квантовомеханически разрешены, следовательно имеют меньшее время затухания и большую силу осциллятора [1]. Однако в отличие от  $4f$  оболочка  $5d$  не экранирована от воздействия поля лигандов, поэтому свойства переходов  $5d-4f$  сильно зависят от используемой кристаллической матрицы. В данном контексте одним из перспективных направлений является разработка сцинтилляторов на основе галоидных кристаллов, содержащих двухвалентные ионы самария, свечение которого находится в красной области спектра, что делает перспективным его использование в качестве сцинтиллятора, совместимого с лавинными фотодиодами [2–7] в люминесцентной термометрии [8,9], а также в качестве красного люминофора [10].

Основной темой данной работы является исследование спектральных характеристик монокристалла йодида цезия, активированного двухвалентным самарием. Мы рассматриваем йодид цезия как потенциально перспективную матрицу для двухвалентного самария, где будут наблюдаться излучательные переходы  $5d-4f$ .

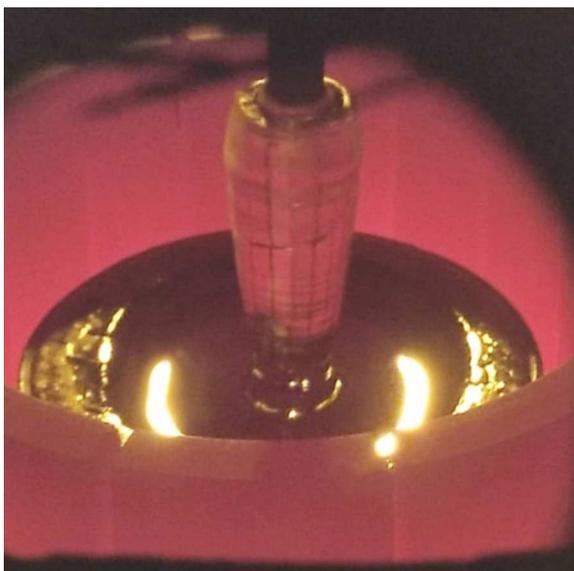
Йодид цезия — известный и хорошо изученный кристалл–сцинтиллятор, обладает высокой плотностью и прозрачностью в видимом диапазоне [11]. Известны работы по соактивации ионами Sm<sup>2+</sup> кристаллов CsI:Тl [12,13], где авторы пытались улучшить характеристики известного сцинтиллятора. Однако исследование

спектральных свойств ионов Sm<sup>2+</sup> в кристаллах CsI проводится впервые.

### Выращивание кристаллов

В качестве исходных компонентов был использован CsI(I) кристаллический (Lanhit), чистотой 99.998% (по металлическим примесям), а также SmI<sub>2</sub> чистотой 99.99% (Lanhit). Содержание SmI<sub>2</sub> в шихте составляло 1 mol%. Монокристаллы CsI:Sm<sup>2+</sup> были выращены из расплава методом Чохральского в ростовой установке УВК [14]. Ростовая установка представляет собой вакуумируемую камеру, изготовленную из нержавеющей стали с охлаждаемым подвижным штоком. Установка оборудована графитовым тепловым узлом, возможностью напуска инертного газа и автоматизированным управлением. Сырье массой 150 г загружалось в предварительно отожженный стеклоуглеродный тигель и высушивалось непосредственно в ростовой установке. В процессе сушки сырье выдерживалось пять часов в вакууме при температуре 400°C. На заключительном этапе сушки давление остаточных паров в камере составляло менее 0.01 Па. После сушки в камеру напускался аргон высокой чистоты до достижения давления 10 кПа. Затравление производилось после полного расплавления сырья на кварцевый капилляр (рис. 1). Скорость перемещения затравки составила 2.6 mm/h, скорость вращения затравки 3.5 min<sup>-1</sup>.

По окончании роста монокристалл охлаждался со скоростью 5 K/min до достижения комнатной температуры. Таким образом, был выращен прозрачный бесцветный монокристалл диаметром 12 mm и длиной 80 mm. Для спектроскопических исследований были приготовлены



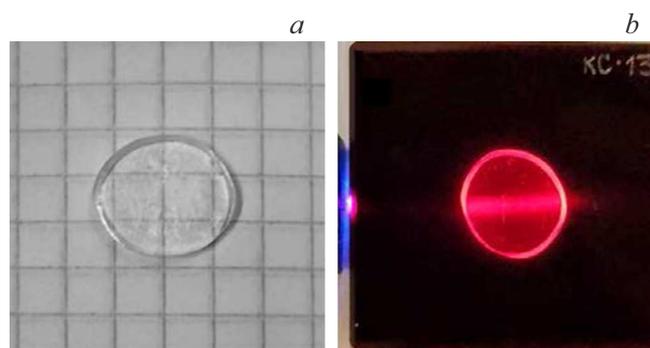
**Рис. 1.** Выращивание монокристалла CsI:Sm<sup>2+</sup> методом Чохральского.

образцы кристаллов в виде плоских полированных пластинок толщиной 2 mm.

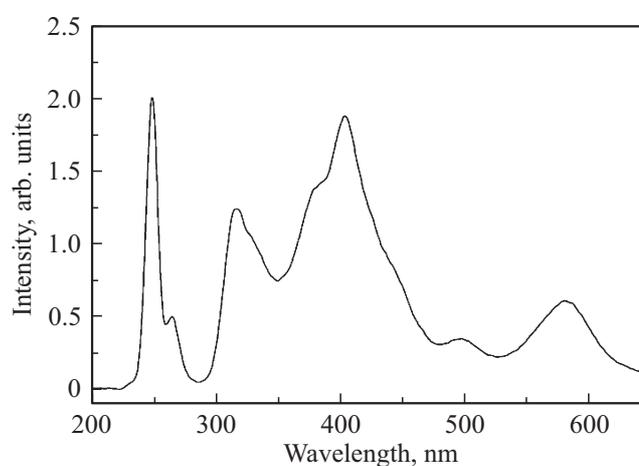
Полученный монокристалл не окрашен. Это может свидетельствовать о значительно более низкой концентрации Sm<sup>2+</sup> в кристалле по сравнению с исходной шихтой. Это объясняется тем, что при нагревании шихты до температуры плавления происходит гидролиз SmI<sub>2</sub> с образованием оксида самария. В настоящее время ведутся исследования, направленные на уменьшение вклада этого процесса, которое позволит увеличить концентрацию ионов Sm<sup>2+</sup> в кристалле. Тем не менее в выращенном кристалле наблюдается интенсивная люминесценция в красной области спектра при лазерном возбуждении с длиной волны 405 nm (рис. 2).

## Методы исследований

Спектры поглощения в инфракрасной области записаны с использованием инфракрасного фурье-спектрометра FT-801 (Simex). Спектры люминесценции были измерены при помощи двойного монохроматора СДЛ-1 с решетками 600 nm<sup>-1</sup> и фотомодуля Hamamatsu H10721-04. Спектральный диапазон измерений прибора 400–800 nm, величина обратной линейной дисперсии 1.6 nm/mm. Возбуждение производилось при помощи полупроводникового лазера с длиной волны 405 nm мощностью 40 mW. Установка оборудована вакуумным заливным криостатом с возможностью охлаждения до температуры кипения жидкого азота. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары хромель-алюмель. Спектр возбуждения был получен с помощью люминесцентного спектрофлуориметра Perkin-Elmer LS55. Кривые затухания люминесценции при



**Рис. 2.** Снимки кристалла Cs:Sm<sup>2+</sup> под дневным светом (а) и через фильтр KC-13 при лазерном возбуждении с длиной волны 405 nm (b).



**Рис. 3.** Спектр возбуждения CsI:Sm<sup>2+</sup> при комнатной температуре. Длина волны регистрации люминесценции 680 nm.

фотовозбуждении импульсным азотным лазером (длина волны 337 nm, длительность импульса 10 ns) были получены с помощью монохроматора МДР-2, фотомодуля Hamamatsu 6780-04 и осциллографа Rigol DS2202E с полосой пропускания 200 MHz.

## Обсуждение результатов

Спектр возбуждения (рис. 3) был измерен при комнатной температуре, длина волны регистрации 680 nm. Спектр состоит из набора полос, находящихся в области 200–650 nm. Данные полосы соответствуют разрешенным переходам  $4f^6-4f^55d^1$  двухвалентного самария. Большое количество полос объясняется смешиванием состояний  $5d^1$  и  $4f^5$ , при этом эти состояния дополнительно расщепляются воздействием кристаллического поля лигандов [15–18].

Спектры свечения CsI:Sm<sup>2+</sup> при комнатной температуре и при охлаждении до 80 K показаны на рис. 4. Набор полос в спектре свечения при 80 K указывает на то, что ионы самария входят в кристаллическую матрицу

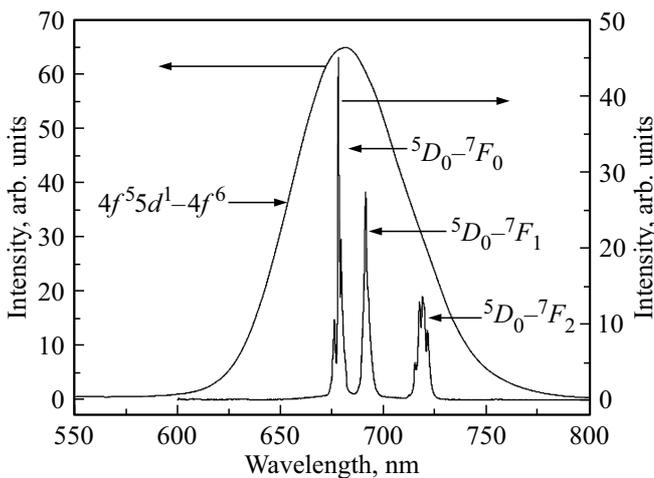


Рис. 4. Спектры свечения CsI:Sm<sup>2+</sup> при комнатной температуре (левая ось ординат) и при 80 К (правая ось ординат). Возбуждение лазером с длиной волны 405 nm.

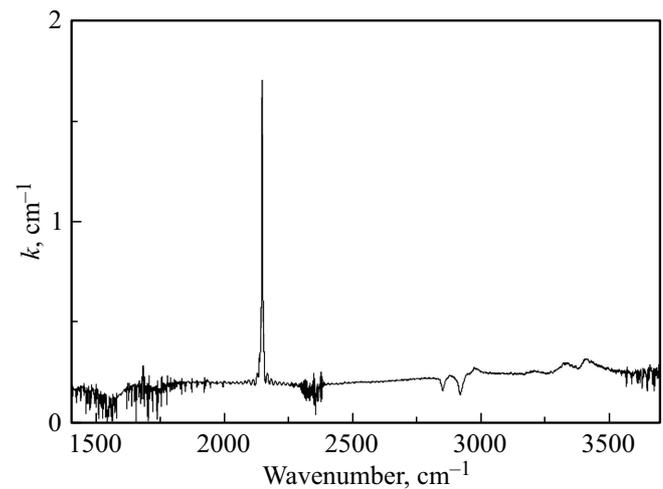


Рис. 6. Спектр поглощения кристалла CsI:Sm<sup>2+</sup> в инфракрасной области.

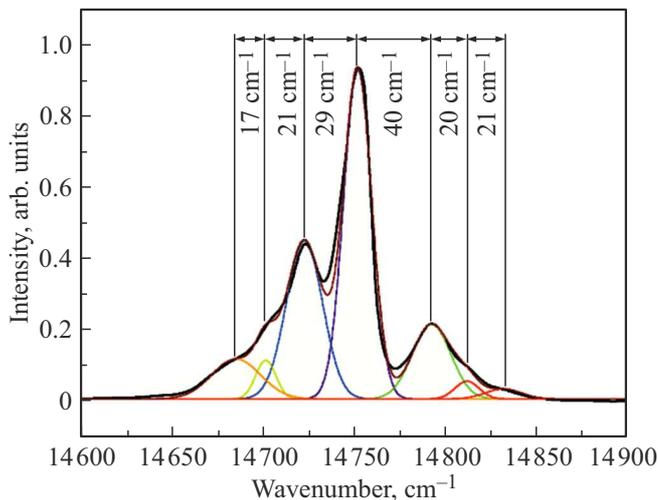


Рис. 5. Аппроксимация функциями Гаусса участка спектра в области перехода  ${}^5D_0-{}^7F_0$ .

в двухвалентном состоянии. Наблюдаются  $4f^6-4f^6$  переходы с нижнего возбужденного уровня  ${}^5D_0$  на группу уровней  ${}^7F_n$ , где  $n = 0, 1, 2$ . Полос, характерных для трехвалентных ионов самария, не обнаружено [19]. При комнатной температуре наблюдается полоса люминесценции в области 600–775 nm с максимумом на 680 nm и шириной на половине высоты в 65 nm. Данная полоса относится к переходам  $4f^55d^1-4f^6$  двухвалентного самария, в то время как полосы  $4f^6-4f^6$  полностью пропадают.

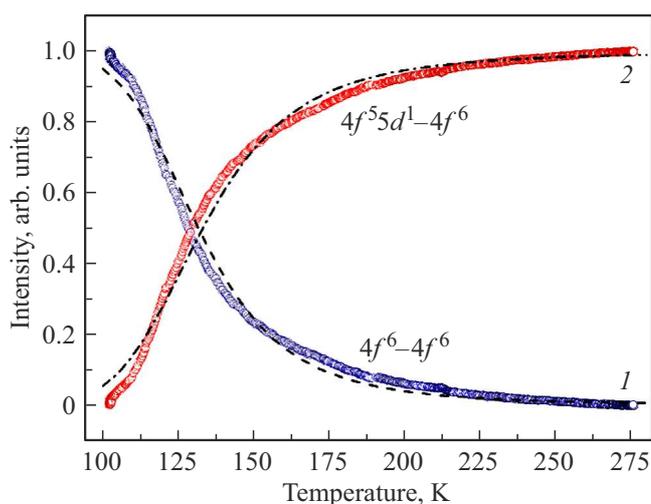
Преобладание в спектре свечения при 80 К магнитного дипольного перехода  ${}^5D_0-{}^7F_0$  говорит о том, что кристаллическое окружение самария относится скорее к низшей группе симметрии, что объясняется наличием рядом с ионом самария компенсатора заряда, искажающего кубическую решетку йодида цезия [20].

Количество штарковских полос в переходах  ${}^5D_0-{}^7F_1$  и  ${}^5D_0-{}^7F_2$  составляет 3 и 5 соответственно. Суммируя вышеизложенное, мы можем заключить, что кристаллическое окружение ионов двухвалентного самария имеет одну поворотную ось симметрии первого порядка ( $C_1$ ) либо одну плоскость симметрии ( $C_s$ ) [21].

Однако следует объяснить большое количество полос в переходе  ${}^5D_0-{}^7F_0$ , который имеет одно вырожденное состояние. На рис. 5 показана аппроксимация функциями Гаусса полосы перехода  ${}^5D_0-{}^7F_0$ . Вертикальные линии соответствуют максимуму каждой полосы, стрелками указано различие в энергии между соседними полосами. Расщепление данной полосы характерно для сложных соединений, где возможны несколько центров свечения двухвалентного самария с разной симметрией, однако, в нашем случае переходы  ${}^5D_0-{}^7F_1$  и  ${}^5D_0-{}^7F_2$  имеют довольно упорядоченную структуру. К тому же сложно предположить существование в кристалле CsI семи различных конфигураций центров самария (как видно из рисунка, переход описывается семью функциями Гаусса).

Из литературы известны [22] значения рамановских сдвигов для йодида цезия, которые хорошо соотносятся с указанными на рисунке различиями энергии между пиками. Исходя из вышеизложенного, мы объясняем расщепление спектральной полосы  ${}^5D_0-{}^7F_0$  наличием электрон-колебательного взаимодействия с кристаллической решеткой йодида цезия.

Ионы двухвалентного самария в кристалле CsI замещают одновалентные ионы цезия, компенсатором заряда в этом случае может служить катионная вакансия, междоузельный ион йода либо примесный кислород [23]. Однако кислородные центры в кристаллах CsI ранее обнаружены не были. В выращенных на воздухе кристаллах наблюдалось интенсивное поглощение в инфракрасной области спектра, связанное с гидроксильными анионами OH<sup>-</sup> [24]. В спектре поглощения в инфракрасной области (рис. 6) наблюдается полоса с максимумом в области



**Рис. 7.** Температурные зависимости интенсивности люминесценции в переходах  $4f^6-4f^6$  (1) и  $4f^55d^1-4f^6$  (2) ионов  $\text{Sm}^{2+}$ . Интенсивности нормированы на единицу. Штриховая и штрихпунктирная линии — аппроксимации функцией Мотта.

Параметры аппроксимации температурных зависимостей

Полоса люминесценции	Энергия барьера, $\text{cm}^{-1}$	Коэффициент детерминации $R^2$
$4f^6-4f^6$	$840 \pm 6$	0.9934
$4f^55d^1-4f^6$	$785 \pm 5$	0.9925

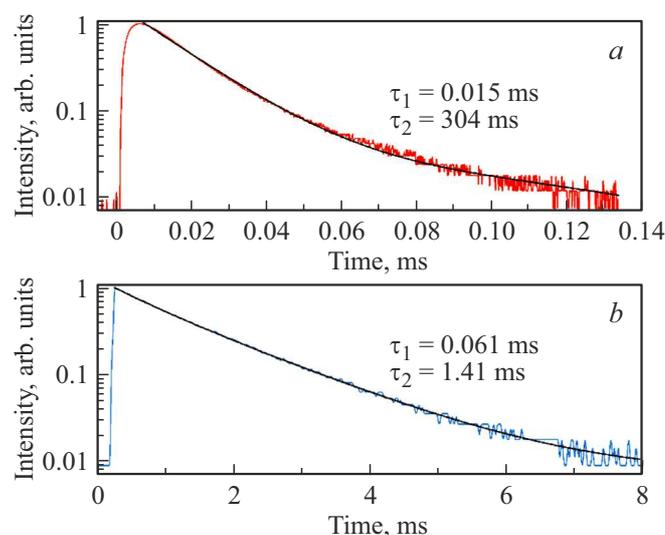
$2143 \text{ cm}^{-1}$ , которая связана с валентными колебаниями С–О в молекуле СО. Это может свидетельствовать о восстановительных условиях при выращивании кристалла [25]. Поглощения, связанного с ионами гидроксила, не обнаружено. Небольшие полосы поглощения в области  $3400 \text{ cm}^{-1}$  связаны с адсорбированной водой на поверхности кристалла.

Для определения энергетического барьера между уровнями оболочек  $4f$  и  $5d$  оболочек иона самария мы измерили температурные зависимости интенсивности люминесценции  $4f^6-4f^6$  и  $4f^55d^1-4f^6$  (рис. 7). На рисунке прослеживается антикорреляция между температурными зависимостями.

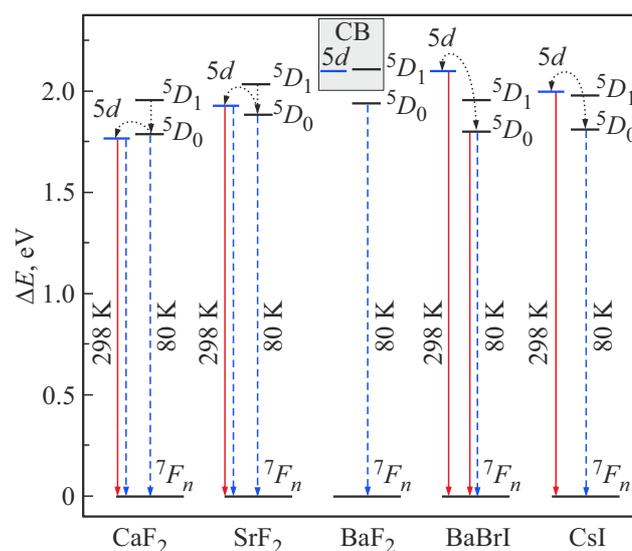
Для того, чтобы оценить значение интервала между двумя взаимодействующими возбужденными состояниями  $4f^6(^5D_0)$  и  $4f^55d^1$ , температурные зависимости аппроксимировались при помощи функции Мотта [26]. Полученные значения сведены в таблицу.

Сравнительно небольшая энергия барьера между возбужденными уровнями  $4f$  и  $5d$  двухвалентного самария объясняет тушение люминесценции  $4f^55d^1-4f^6$  при охлаждении кристалла. С другой стороны, при температурах выше 130 К, начинает преобладать фонов-стимулированный процесс переноса электрона на возбужденные уровни оболочки  $5d$  ионов самария.

На рис. 8 показаны измеренные кривые затухания люминесценции, интенсивность приведена в логарифмическом масштабе, возбуждение производилось импульсным азотным лазером. Время затухания люминесценции измерялось в максимуме полос свечения  $4f^55d^1-4f^6$  (680 nm) и  $4f^6-4f^6$  (678 nm) при 293 К и 80 К соответственно. Аппроксимация кривых показала, что в обоих случаях кинетика затухания люминесценции может быть аппроксимирована суммой двух экспоненциальных функций. При комнатной температуре быстрая компонента имеет время затухания  $15 \mu\text{s}$ , а медленная — 304 ms.



**Рис. 8.** Осциллограммы затухания люминесценции полосы  $4f^55d^1-4f^6$  (680 nm) при комнатной температуре (a) и полосы  $^5D_0-^7F_0$  (678 nm) при температуре 80 К (b).



**Рис. 9.** Диаграмма энергетических переходов ионов  $\text{Sm}^{2+}$  в ряду галоидных соединений. Вертикальными стрелками показаны наблюдаемые излучательные переходы при 298 К и 80 К (пунктир).

При охлаждении до 80 К в полосе  ${}^5D_0-{}^7F_0$  также имеется длинная компонента с характерной для переходов  $4f^6-4f^6$  длительностью 1.41 ms, а также быстрая люминесценция со временем затухания 61  $\mu$ s.

Мы объясняем наблюдение нескольких компонент затухания наличием смешанных состояний  $4f$  и  $5d$ , в которых реализуются конкурирующие процессы при фотовозбуждении ионов двухвалентного самария.

На основе полученных данных, а также данных из работ [27,28], была построена диаграмма энергетических переходов для ряда кристаллов галоидов, содержащих двухвалентный самарий (рис. 9). Диаграмма показывает взаимное расположение состояний  $4f$  и  $5d$  ионов самария, а также наблюдаемые излучательные переходы. За ноль было принято основное состояние  ${}^7F_0$ .

## Выводы

Был выращен и исследован спектроскопическими методами монокристалл йодида цезия с примесью двухвалентного самария. Измерены и интерпретированы спектры возбуждения и люминесценции, определена температурная зависимость и энергия барьера между оболочками  $4f$  и  $5d$  ионов самария, измерено время затухания люминесценции при различных температурах.

Показано, что ионы самария входят в кристалл в двухвалентном состоянии и имеют низкосимметричное поле лигандов из-за наличия компенсатора заряда. Полученный кристалл продемонстрировал интенсивную люминесценцию  $4f^55d^1-4f^6$  при комнатной температуре и свечение  $4f^6-4f^6$  при температуре 80 К, измерения температурной зависимости показали антикорреляцию между интенсивностью свечения данных переходов. Была определена энергия барьера между уровнями  $4f$  и  $5d$  оболочек иона самария.

Кристалл CsI:Sm<sup>2+</sup> показал себя перспективным с точки зрения люминесцентной термометрии из-за небольшой энергии барьера между оболочками  $4f$  и  $5d$  ионов самария. В дальнейших исследованиях необходимо будет сделать упор на увеличение концентрации ионов самария в кристалле, что предполагает изучение природы компенсатора заряда двухвалентного самария и варьирование условиями роста монокристаллов. Если рассматривать данный кристалл как сцинтиллятор, то необходимо будет вести исследования, направленные на уменьшение времени затухания люминесценции  $4f^55d^1-4f^6$  ионов самария.

## Финансирование работы

Выращивание и спектроскопические исследования кристаллов выполнены в рамках государственного задания № 0350-2016-0024 „Кристаллические и аморфные функциональные материалы с прогнозируемыми свойствами“.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M. Suta, C. Wickleder. *J. Luminescence*, **210**, 210 (2019). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.02.031.
- [2] P. Dorenbos. *Optical Materials*: X, **1**, 100021 (2019). DOI: 10.1016/j.omx.2019.100021
- [3] A.A. Шалаев, А.И. Русаков, Р.Ю. Шендрик, А.К. Субанакоев, Ю.В. Сокольников, А.С. Мясникова. *ФТТ*, **61** (5), 892 (2019). DOI: 10.21883/ФТТ.2019.05.47588.20F [A.A. Shalaev, R.Y. Shendrik, A.I. Rusakov, Y.V. Sokol'nikova, A.S. Myasnikova. *Physic. Solid State*, **61** (12), 2403 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419120497].
- [4] D. Sofich, R. Shendrik, A. Rusakov, A. Shalaev, A. Myasnikova. *AIP Conference Proceedings*, **2392**, 040004 (2021). DOI: 10.1063/5.0061794
- [5] A. Shalaev, R. Shendrik, A. Rusakov, A. Bogdanov, V. Pankratov, K. Chernenko, A. Myasnikova. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **467**, 17 (2020). DOI: 10.1016/j.nimb.2020.01.023
- [6] W. Wolszczak, K.W. Krämer, P. Dorenbos. *J. Luminescence*, **222**, 117101 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117101
- [7] A. Tuomela, M. Zhang, M. Huttula, S. Sakirzanovas, A. Kareiva, A.I. Popov, A.P. Kozlova, S. Assa Aravindh, W. Cao, V. Pankratov. *J. Alloys and Compounds*, **826**, 154205 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154205
- [8] M. Runowski, P. Woźny, V. Lavin, S. Lis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **273**, 585 (2018). DOI: 10.1016/j.snb.2018.06.089
- [9] Z. Cao, X. Wei, L. Zhao, Y. Chen, M. Yin. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8** (50), 34546 (2016). DOI: 10.1021/acsami.6b10917
- [10] T.H. Quang Minh, N. H. Khanh Nhan, N.D. Quoc Anh, H.Y. Lee. *J. Chinese Institute of Engineers*, **40** (4), 313 (2017). DOI: 10.1080/02533839.2017.1318720
- [11] W. Cheng, P.S. Liu, M.J. Ying, F.S. Zhang. *Nuclear Science and Techniques*, **33** (3), 1 (2022). DOI: 10.1007/s41365-022-01020-2
- [12] V.V. Nagarkar, S.C. Thacker, V. Gaysinskiy, L.E. Ovechkina, S.R. Miller, S. Cool, C. Brecher. *IEEE transactions on nuclear science*, **56** (3), 565 (2009). DOI: 10.1109/TNS.2009.2016198
- [13] R.H. Bartram, L.A. Kappers, D.S. Hamilton, A. Lempicki, C. Brecher, V. Gaysinskiy, V.V. Nagarkar. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, **55** (3), 1232 (2008). DOI: 10.1109/TNS.2008.922833
- [14] A. Rupasov, A. Shalaev, R. Shendrik. *Crystal Growth & Design*, **20** (4), 2547 (2020). DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01678.
- [15] M. Guzzi, G. Baldini. *J. Luminescence*, **6** (4), 270 (1973). DOI: 10.1016/0022-2313(73)90023-9
- [16] M.N. Sundberg, H.V. Lauer, F.K. Fong. *J. Chem. Phys.*, **62** (5), 1853 (1975). DOI: 10.1063/1.430669
- [17] M. Karbowski, P. Solarz, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski. *J. Luminescence*, **195**, 159 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.11.012
- [18] A. Meijerink, G.J. Dirksen. *J. Luminescence*, **63** (4), 189 (1995). DOI: 10.1016/0022-2313(94)00064J
- [19] S.L. Walker, C.H. Drozdowski, J. Gharavi-Naeini, N.A. Stump. *Appl. Spectrosc.*, **73** (5), 550 (2019).

- DOI: 10.1177/0003702818815180
- [20] C.H. Drozdowski, J. Gharavi-Naeini, N.A. Stump. *Appl. Spectrosc.*, **71** (7), 1684 (2017).  
DOI: 10.1177/0003702817694900
- [21] P.A. Tanner. *Chemical Society Reviews*, **42** (12), 5090 (2013).  
DOI: 10.1039/C3CS60033E
- [22] H.H. Lal, V.P. Verma. *J. Physics C: Solid State Physics*, **5** (10), 1038 (1972). DOI: 10.1088/0022-3719/5/10/008
- [23] H. Vrielinck, D.G. Zverev, P. Leblans, J.P. Tahon, P. Matthys, F. Callens. *Phys. Rev. B*, **85** (14), 144119 (2012).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.144119
- [24] A. Gektin, N. Shiran, S. Vasyukov, A. Belsky, D. Sofronov. *Opt. Mater.*, **35** (12), 2613 (2013).  
DOI: 10.1016/j.optmat.2013.07.029
- [25] L.P. Smol'skaya, V.V. Dorokhova. *J. Applied Spectroscopy*, **52** (1), 29 (1990). DOI: 10.1007/BF00664775
- [26] Н. Морт, Р. Герни. *УФН*, **44** (3), 482 (1951).
- [27] E. A. Radzhabov. *Opt. Mater.*, **85**, 127 (2018).  
DOI: 10.1016/j.optmat.2018.08.044
- [28] A.A. Shalaev, R. Shendrik, A.S. Myasnikova, A. Bogdanov, A. Rusakov, A. Vasilkovskiy. *Opt. Mater.*, **79**, 84 (2018).  
DOI: 10.1016/j.optmat.2018.03.017