

09.1

## Аномально быстрая люминесценция тиосиликата CsCeSi<sub>4</sub>

© В.А. Пустоваров<sup>1</sup>, Д.А. Таврунов<sup>1</sup>, М.С. Тарасенко<sup>2</sup>, Н.Г. Наумов<sup>2</sup><sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия<sup>2</sup> Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

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

Поступило в Редакцию 30 августа 2023 г.

В окончательной редакции 1 ноября 2023 г.

Принято к публикации 2 ноября 2023 г.

Монокристаллы тиосиликата CsCeSi<sub>4</sub> получены методом высокотемпературного флюсового синтеза. Спектр поглощения в области 450 nm формируется переходами  $f \rightarrow d$  в ионе Ce<sup>3+</sup>. В спектрах фото- и рентгенолюминесценции в области 520 nm при температурах 5–330 K наблюдается неэлементарная полоса  $5d \rightarrow 4f$  излучения ионов Ce<sup>3+</sup>. Безынерционная кинетика затухания люминесценции при возбуждении синхротронным излучением рентгеновского диапазона характеризуется доминирующей компонентой с временем затухания  $\tau = 0.88$  ns. Люминесценция ионов Ce<sup>3+</sup> эффективно возбуждается внутрицентровым путем или за счет рекомбинации зонных носителей заряда.

**Ключевые слова:** ион Ce<sup>3+</sup>, кинетика люминесценции, межконфигурационные переходы, синхротронное излучение.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.03.57035.19714

Для задач радиационного мониторинга, ядерной медицины, компьютерной диагностики актуальным является поиск новых материалов — быстрых и эффективных конверторов различных видов ионизирующих излучений. Подходящими для этого свойствами обладают неорганические диэлектрики или широкощелевые полупроводники, в которых наблюдается кросс-люминесценция [1], внутризонная люминесценция [2], люминесценция нерелаксированных экситонов [3] или межконфигурационная  $d-f$ -люминесценция редкоземельных ионов (РЗИ). Наибольшим световыходом и наносекундной кинетикой затухания люминесценции характеризуются материалы, допированные ионами Pr<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>. Именно эти ионы-допанты используются в современных сцинтилляционных материалах [4–9].

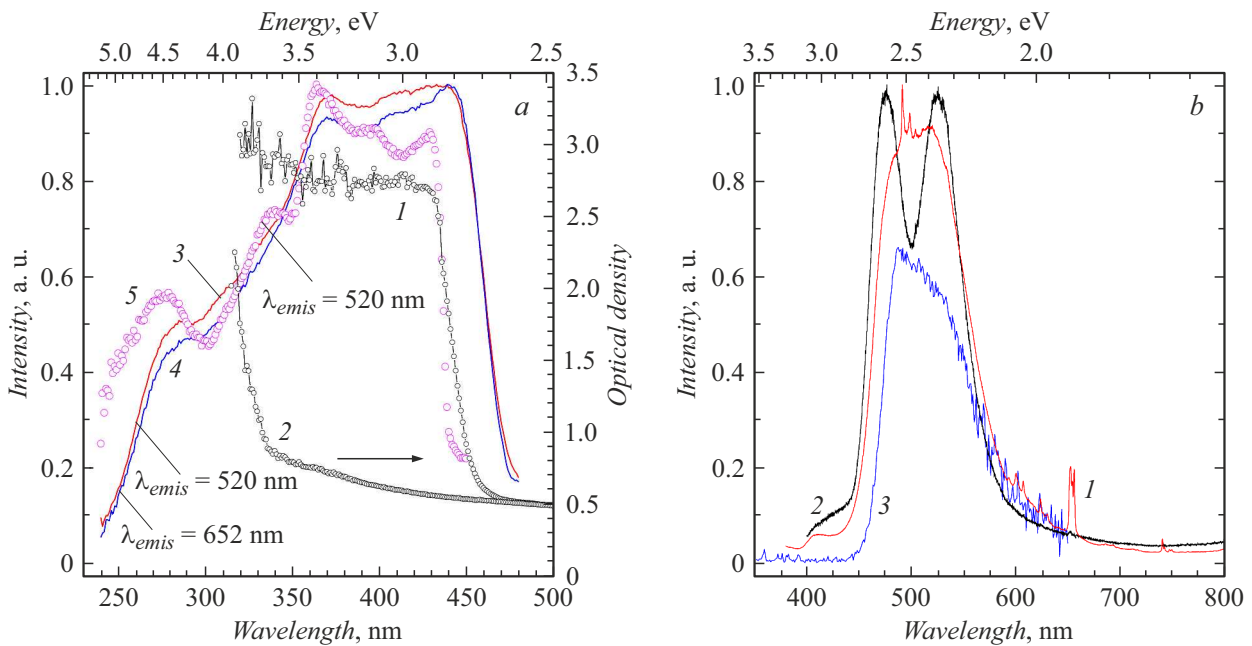
Люминесцентные материалы на основе сульфидов привлекают к себе внимание, так как обладают эффективной широкополосной эмиссией, что находит применение в разработке светодиодов разного спектрального состава [10]. Кроме того, областью применения сульфидов являются плоские дисплеи, использующие тонкопленочную электролюминесценцию, эмиссионные дисплеи, в частности, на основе ZnS. Допирование сульфидов ионами Ce<sup>3+</sup> или Eu<sup>2+</sup> позволяет рассматривать их в качестве перспективных быстродействующих конверторов различных видов излучений [10,11].

Среди материалов на основе сульфидов можно выделить класс тиосиликатов (см., например, [11–13]). Приставка „тио“ означает замену кислорода на серу. Этот класс соединений изучен очень поверхностно, основное внимание уделялось исследованию кристаллической структуры и нелинейно-оптических свойств. В настоящей работе исследуются монокристаллы CsCeSi<sub>4</sub> методом абсорбционной спектроскопии и в диапазоне тем-

ператур 5–330 K методом фотолюминесцентной спектроскопии. Для проведения спектрально-кинетических исследований применяется импульсное синхротронное излучение рентгеновского диапазона.

Кристаллы были синтезированы по методике, описанной в работах [12,14], и представляли собой пластинки желтоватого цвета размером в несколько миллиметров. Рентгеновский дифракционный анализ показал, что на дифрактограмме наблюдаются рефлексы, исключительно соответствующие кристаллической структуре CsLaSi<sub>4</sub> в орторомбической пространственной группе *Pnma*, без наличия других фаз (см. подробнее [14]). Параметры кристаллической решетки синтезированных CsCeSi<sub>4</sub> следующие:  $a = 17.852(2)$  Å,  $b = 6.732(1)$  Å,  $c = 6.460(1)$  Å, объем элементарной ячейки  $776.36$  Å<sup>3</sup>, число формульных единиц в элементарной ячейке  $z = 4$ , расчетная плотность  $3.67$  g/cm<sup>3</sup>. Эффективный атомный номер  $Z_{eff} = 53$ .

Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Heios-Alpha. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись на спектрометре HORIBA iXR320 Fluorolog по методике, описанной в работе [14]. Спектры и кинетика затухания рентгенолюминесценции (РЛ) измерялись в канале синхротронного излучения (SR) № 6 на накопителе ВЭПП-3 в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН. Параметры SR-импульса: энергия 3–60 keV, длительность (FWHM)  $\sim 1$  ns, частота 8 MHz. Использовался стробоскопический метод электронно-оптической хронографии с субнаносекундным временным разрешением с применением диссектора ЛИ-602. Представленные в работе спектры ФЛ и РЛ скорректированы на спектральную чувствительность системы детектирования.



**Рис. 1.** *a* — спектры поглощения кристаллов CsCeSi<sub>4</sub> (1) и CsLa<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Si<sub>4</sub> ( $x = 0.005$ ) (2) при  $T = 295$  К и спектры возбуждения ФЛ CsCeSi<sub>4</sub> для различных полос эмиссии при  $T = 295$  (3, 4) и 5 К (5); *b* — спектры ФЛ CsCeSi<sub>4</sub> при  $T = 295$  (1) и 5 К (2) ( $\lambda_{exc} = 280$  нм) и спектр РЛ при  $T = 295$  К (3).

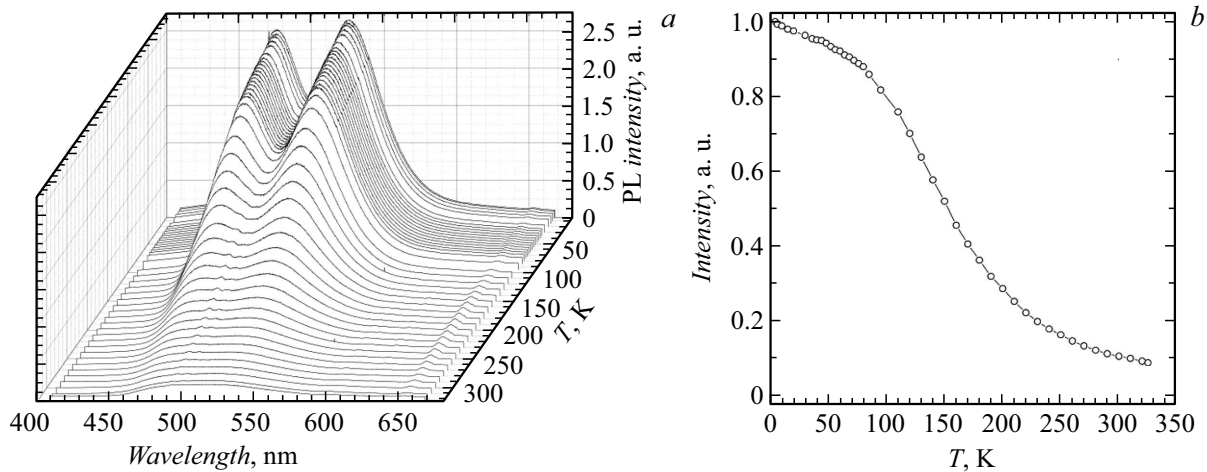
Спектр поглощения CsCeSi<sub>4</sub> представлен на рис. 1, *a*. Для сравнения показан также спектр поглощения кристалла с низким содержанием церия CsLa<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Si<sub>4</sub> ( $x = 0.005$ ). Кристалл с низкой концентрацией церия прозрачен в области 350–800 нм, оптическая плотность минимальна и не превышает 0.5. Резкое увеличение оптической плотности наблюдается при длинах волн ниже 340 нм, в области 340–400 нм заметно лишь слабое плечо. Напротив, в CsCeSi<sub>4</sub> резкий рост оптической плотности наблюдается уже при 450 нм, что определяет желтоватый цвет кристалла. В работе [14] с применением метода Тауца в ходе исследования CsLaSi<sub>4</sub>, допированного ионами Ce<sup>3+</sup>, была определена энергия межзонных переходов  $E_g = 3.75$  eV. Из сравнения следует, что резкий рост оптической плотности в CsCeSi<sub>4</sub> в области 450 нм связан с электронными переходами  $4f \rightarrow 5d$  в ионе Ce<sup>3+</sup>.

На рис. 1, *b* представлены нормированные спектры ФЛ CsCeSi<sub>4</sub> при возбуждении фотонами с длиной волны  $\lambda_{exc} = 280$  нм при разных температурах и спектр РЛ. При  $T = 295$  К в спектрах ФЛ наблюдается широкая неэлементарная полоса в области 520 нм, положение и форма этой полосы остаются неизменными независимо от энергии возбуждающих фотонов в диапазоне 250–450 нм. На ее фоне, а также в области 600–650 нм наблюдаются слабые узкие линии  $f-f$ -переходов в неконтролируемой примеси РЗИ, вероятно присутствующей в прекурсорах. При  $T = 5$  К в спектре ФЛ неэлементарная полоса расщепляется на две компоненты: 475 и 525 нм, которые соответствуют излучательным переходам с нижайшего возбужденного  $5d$ -уровня на

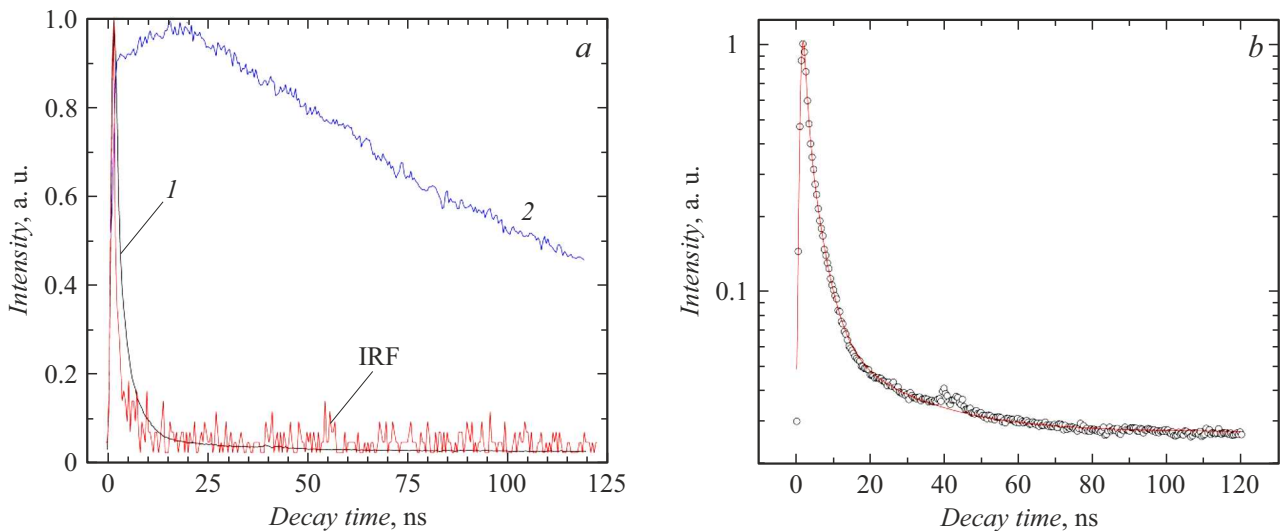
два подуровня спин-орбитально расщепленного основного  $4f$ -состояния  ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  и  ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  в ионах Ce<sup>3+</sup>.

Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) CsCeSi<sub>4</sub> для различных полос эмиссии при  $T = 295$  и 5 К в сравнении со спектрами поглощения представлены на рис. 1, *a*. В СВЛ наблюдается группа полос в диапазоне 310–440 нм, которая попадает как в область прозрачности кристалла CsLa<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Si<sub>4</sub> ( $x = 0.005$ ), так и в область поглощения CsCeSi<sub>4</sub>. Из этого следует, что данная группа полос соответствует электронным переходам из основного  $4f$ -состояния на различные подуровни возбужденной  $5d$ -конфигурации  ${}^2F_{5/2,7/2} \rightarrow {}^2D_{3/2,5/2}$  в ионах Ce<sup>3+</sup>. Широкая коротковолновая полоса ниже 310 нм в СВЛ соответствует краю фундаментального поглощения и области межзонных переходов кристалла CsLaSi<sub>4</sub> [14], т.е. возбуждение эмиссии ионов Ce<sup>3+</sup> в CsCeSi<sub>4</sub> может происходить как внутрицентровым путем, так и за счет рекомбинации зонных носителей заряда на центрах Ce<sup>3+</sup>. Высокий выход РЛ (рис. 1, *b*) подтверждает эффективность рекомбинационного канала возбуждения люминесценции Ce<sup>3+</sup>. Далее, совпадение спектра возбуждения полосы 520 нм, соответствующей переходу  ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  в Ce<sup>3+</sup>, и спектра возбуждения линии 652 нм, соответствующей  $f-f$ -эмиссии неконтролируемой примеси РЗИ, указывает на резонансный излучательный механизм переноса энергии Ce<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  РЗИ.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ CsCeSi<sub>4</sub> при различных температурах (*a*) и температурная зависимость интегрального (в диапазоне 450–650 нм) выхода ФЛ центров Ce<sup>3+</sup> (*b*). Измерения проведены при длине вол-



**Рис. 2.** *a* — спектры ФЛ CsCeSi<sub>4</sub> при различных температурах ( $\lambda_{exc} = 300$  nm); *b* — температурная зависимость интегрального выхода ФЛ центров Ce<sup>3+</sup>.



**Рис. 3.** *a* — кинетика затухания ПЛ CsCeSi<sub>4</sub> (1) и CsLa<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Si<sub>4</sub> ( $x = 0.005$ ) (2) в полосе 520 nm,  $T = 295$  K, IRF — профиль возбуждающего SR-импульса; *b* — кинетика затухания ПЛ CsCeSi<sub>4</sub> (точки) и ее аппроксимация расчетом свертки (линия).

ны возбуждающих фотонов  $\lambda_{exc} = 300$  nm, соответствующей созданию зонных носителей заряда в CsCeSi<sub>4</sub>. Видно, что с ростом температуры от 5 K расщепление термов основного состояния  $^2F_{5/2}$  и  $^2F_{7/2}$  перестает проявляться из-за температурного уширения обеих полос. Температурная зависимость выхода ФЛ не подчиняется классической для внутрицентрового тушения формуле Мотта и может быть охарактеризована температурой  $T_q = 160$  K, при которой выход ФЛ уменьшается вдвое. Это определяется тем, что при междузонном возбуждении  $\lambda_{exc} = 300$  nm выход ФЛ обусловлен не только внутрицентровым тушением, но и вероятностью захвата и рекомбинации зонных носителей заряда на примесном центре.

Кинетика затухания ПЛ CsCeSi<sub>4</sub> в полосе 520 nm представлена на рис. 3, *a*. Видно, что она лишь

незначительно отличается от профиля возбуждающего SR-импульса, при этом следует отметить, что рассеянный свет при рентгеновском SR-возбуждении отсутствует. Параметры кинетики затухания ПЛ определялись в предположении, что экспериментальная кривая затухания представляет собой свертку функции возбуждения (импульс возбуждения имеет гауссову форму с параметром  $\sigma = 0.49$  ns) и функции флуоресценции. Экспоненциальная кинетика затухания и ее параметры определялись из лучшего соответствия экспериментальных данных и расчета свертки. Наилучшая корреляция была достигнута при использовании двухэкспоненциальной кривой затухания ПЛ с параметрами  $\tau_1 = 0.88 \pm 0.04$  ns,  $\tau_2 = 3.4 \pm 0.1$  ns, отношение амплитуд компонент  $A_1/A_2 = 2.12/1$ . На рис. 3, *b* показан результат аппроксимации расчетом свертки.

Время затухания доминирующей компоненты  $\tau_1 = 0.88$  ns является аномально малым относительно типичного времени затухания радиолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в различных матрицах, которое составляет 30–60 ns и более, причем зависит от концентрации примесных центров [4,8,9]. Можно полагать, что в  $\text{CsCeSi}_4$  это связано с концентрационным тушением: взаимодействие близких центров  $\text{Ce}^{3+}$  сокращает время жизни электронов в возбужденном излучательном состоянии  ${}^2D_{3/2}$  [9]. Для подтверждения этого на рис. 3, а приведена также кинетика РЛ кристалла  $\text{CsLa}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Si}_4$  ( $x = 0.005$ ) с низкой концентрацией ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Кинетика характеризуется стадией разгорания (16 ns) и значительно большим временем затухания (132 ns). Наличие разгорания свидетельствует о промежуточной локализации носителей заряда на мелких ловушках и отражает процессы миграции электронных возбуждений в кристаллической решетке.

### Благодарности

В экспериментах с применением синхротронного излучения использовалось оборудование ЦКП „СЦСТИ“ на базе УНУ „Комплекс ВЭПП-4–ВЭПП-2000“ в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН.

### Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проекты № FEUZ-2023-0013 и 121031700315-2) и Программы стратегического академического лидерства „Приоритет-2030“ Уральского федерального университета.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Ю.М. Александров, В.Н. Махов, Т.И. Сырейщикова, П.А. Родный, М.Н. Якименко, ФТТ, **26** (9), 2865 (1984).
- [2] S.I. Omelkov, V. Nagirnyi, S. Gundacker, D.A. Spassky, E. Auffray, P. Lecoq, M. Kirm, J. Lumin., **198**, 260 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.02.027
- [3] И.Д. Веневцев, А.Э. Муслимов, Письма в ЖТФ, **49** (17), 32 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.17.56085.19641 [I.D. Venevtsev, A.E. Muslimov, Tech. Phys. Lett., **49** (9), 30 (2023). DOI: 10.61011/TPL.2023.09.56704.19641].
- [4] J. Glodo, W.W. Moses, W.M. Higgins, E.V.D. van Loef, P. Wong, S.E. Derenzo, M.J. Weber, K. Shah, IEEE Trans. Nucl. Sci., **52**, 1805 (2005). DOI: 10.1109/TNS.2005.856906
- [5] A.M. Srivastava, J. Lumin., **169** (B), 445 (2016). DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.07.001
- [6] A. Zych, M. de Lange, C. de Mello Donegá, A. Meijerink, J. Appl. Phys., **112** (1), 013536 (2012). DOI: 10.1063/1.4731735
- [7] V.A. Pustovarov, I.N. Ogorodnikov, A.A. Golosumova, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, Opt. Mater., **34** (5), 926 (2012). DOI: 10.1016/j.optmat.2011.12.012
- [8] P. Lecoq, A. Gektin, M. Korzhik, *Inorganic scintillators for detector systems* (Springer, Cham, 2017). DOI: 10.1007/978-3-319-45522-8
- [9] C.W.E. van Eijk, J. Andriessen, P. Dorenbos, R. Visser, Nucl. Instr. Meth. A, **348** (2-3), 546 (1994). DOI: 10.1016/0168-9002(94)90798-6
- [10] P.F. Smet, I. Moreels, Z. Hens, D. Poelman, Materials, **3** (4), 2834 (2010). DOI: 10.3390/ma3042834
- [11] Y. Nanai, H. Kamioka, T. Okuno, J. Phys. D: Appl. Phys., **51** (13), 135103 (2018). DOI: 10.1088/1361-6463/aaaf5e
- [12] М.С. Тарасенко, Р.В. Дурицин, Д.А. Потапов, Н.В. Куратьева, А.А. Рядун, Н.Г. Наумов, ЖСХ, **63** (12), 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** (12), 1988 (2022). DOI: 10.1134/S0022476622120101].
- [13] M. Usman, M.D. Smith, G. Morrison, V.V. Klepov, W. Zhang, P.S. Halasyamani, H.-C. zur Loye, Inorg. Chem., **58** (13), 8541 (2019). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00849
- [14] V.A. Pustovarov, M.S. Tarasenko, D.A. Tavrunov, N.G. Naumov, J. Lumin., **265**, 120229 (2024). DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.120229