02

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 LaF_3-Sm^{2+} обнаружена широкополосная бесструктурная полоса люминесценции с максимумом около 1230 nm при возбуждении в область $4f$-$5d$-переходов в ионах самария. По близкой аналогии с оптическими спектрами красного свечения в LaF_3-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 $5d$-$4f$-люминесценции в большинстве материалов Eu^{2+} и Yb^{2+} в некоторых кристаллах демонстрируют „аномальнуюgrqq 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 $5d$-$4f$-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 CaF_2-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 радиофотолюминесцентной 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 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 многоствольном графитовом тигле в вакууме, что обусловливало 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 LaF_3-Sm^{3+} и LaF_3-Sm^{2+} соответственно). Цвет кристаллов LaF_3-Sm^{2+} изменялся от светло- до темно-зеленого с ростом концентрации Sm^{2+}. Кристаллы LaF_3-Sm^{3+}, содержащие только трехвалентный самарий, были бесцветными. При добавлении двухвалентных редких земель в кристаллы LaF_3 для электрической нейтральности в решетке образуются зарядокомпенсирующие 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 LaF_3-0.01 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

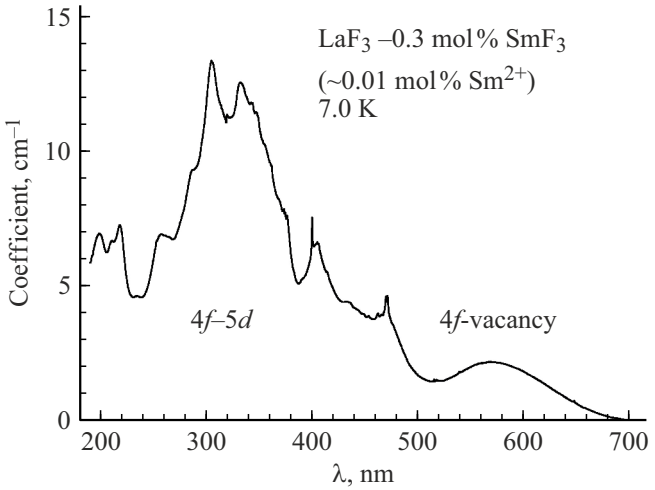

Рис. 1. Спектр поглощения LaF_3-0.3 mol% SmF_3 при 7.0 K. Оценочная концентрация Sm^{2+} 0.01 mol%. Узкая линия поглощения около 400 nm принадлежит ионам Sm^{3+}, остальные полосы принадлежат Sm^{2+}. Полоса в длинноволновой области принадлежит переходам с Sm^{2+} на соседнюю анионную вакансию. Спектр в коротковолновой области при длинах волн менее 500 nm обусловлен $4f$-$5d$-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 ($\mathrm{tg}\,\delta$) контролировался измерителем иммитанса Е7–20 (МНИПИ) в частотном диапазоне 25 Hz–1 MHz при температурах 77–400 K.

Результаты

Оптические спектры

В спектре поглощения LaF_3-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 обусловливают длинноволновую полосу поглощения с максимумом около 580-600 nm, а переходы на уровни $5d$-оболочки самария обусловливают коротковолновые полосы поглощения [5,12].

При возбуждении в области $4f$-$5d$-переходов Sm^{2+} наблюдался линейчатый спектр свечения 560-960 nm, обусловленный переходами $4f$-$4f$ в ионах Sm^{2+} $^5D_{0,1,2}-^7F_j$ [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 $4f$-$5d$-переходов в Sm^{2+}). Излучением более длинноволновых лазеров (650, 808, 980 nm) инфракрасная полоса не возбуждалась.

Интенсивность $4f$-$4f$-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 $4f$-$4f$-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 LaF_3-0.1 Sm^{2+} и LaF_3-0.01 Sm^{2+} в интервале 980–1070 nm описывается двумя экспонентами

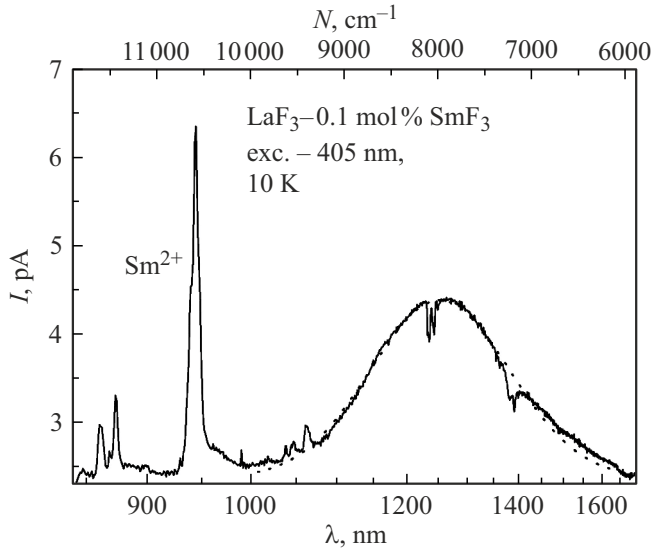

Рис. 2. Спектр свечения LaF_3-0.1 mol% SmF_3 при 10 K. Широкая полоса около 1230 nm хорошо аппроксимируется гауссовой кривой с параметрами $N_{\max} = 7980\,\mathrm{cm}^{-1}$ и полушириной $H = 1750\,\mathrm{cm}^{-1}$ (пунктирная кривая). Для правильного отображения гауссовой кривой спектр показан в энергетических величинах (cm^{-1} — верхняя шкала), вследствие этого нижняя шкала в nm оказывается нелинейной. Пики при длинах волн менее 1100 nm обусловлены f-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 LaF_3-Sm^{2+} при длинах волн менее 850 nm с расшифровкой переходов был опубликован ранее [21].

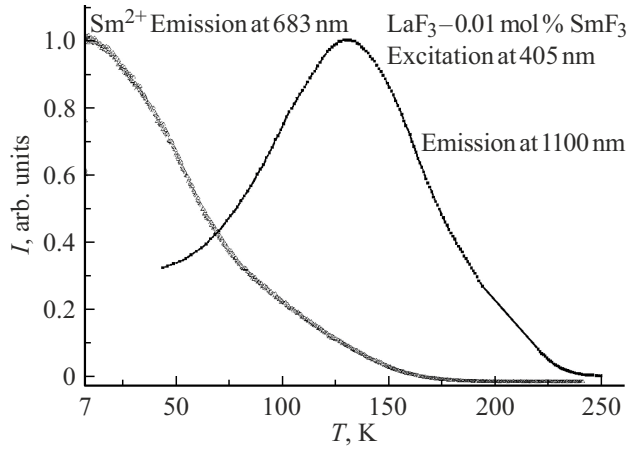

Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности свечения линии 683 nm Sm^{2+} и широкополосной люминесценции при 1230 nm (измерено при 1100 nm) в LaF_3-0.01 mol% SmF_3 при возбуждении 405 nm. Подобные кривые наблюдались как при нагревании, так и при охлаждении, что исключает влияние термостимулированных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

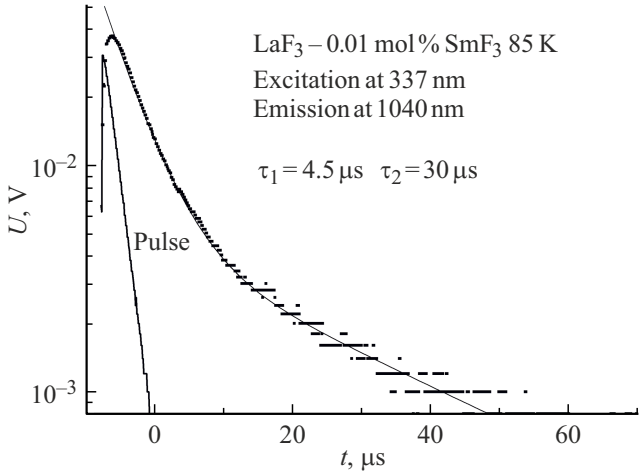

Рис. 4. Затухание широкополосного свечения 1230 nm в LaF_3-0.01 mol% SmF_3 при возбуждении светом азотного лазера 337 nm при 85 K.

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 обнаружена 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.

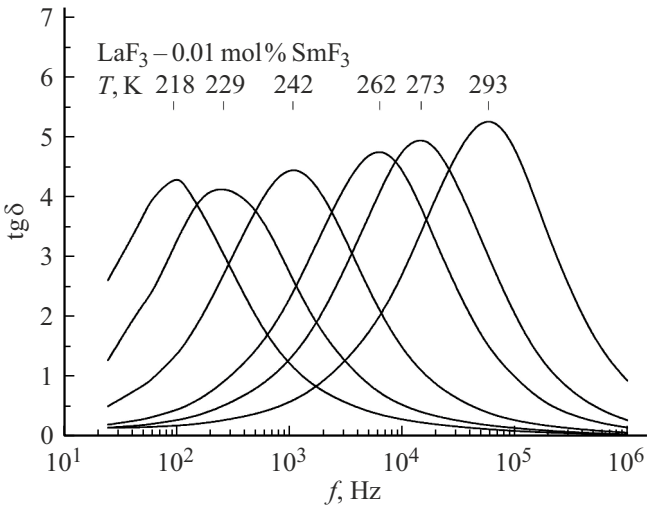

Рис. 5. Кривые частотной зависимости тангенса потерь ($\mathrm{tg}\,\delta$) кристалла LaF_3-0.01 mol% SmF_3 в интервале температур 218–293 K.

Сравнение полос поглощения (λ_{abs}), свечения (λ_{emis}), времени затухания свечения (τ) и стоксова сдвига (ΔS) аномальной широкополосной люминесценции в кристаллах LaF_3-Eu^{2+} [5] и в LaF_3-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 $4f$-$5d$-переходов, большой стоксовый сдвиг (около 1.6 eV), широкая бесструктурная полоса, затухание в микросекундном диапазоне времени, наблюдаемых нами в LaF_3-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 $4f$-$4f$, что необычно, так как оба типа переходов должны конкурировать друг с другом. Интенсивность аномальной люминесценции LaF_3-Sm^{2+} при нагревании увеличивается в диапазоне температур 10–130 K, а затем уменьшается и исчезает при 220–250 K. Рост аномальной люминесценции сопровождается температурным тушением f-f-люминесценции, что указывает на конкуренцию в заселении их возбужденных состояний. Очевидно, термически активированный перенос с возбужденных $4f(^5D_j)$-состояний Sm^{2+} в зону проводимости обусловливает температурный рост интенсивности аномальной люминесценции.

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

Абсолютный стоксов сдвиг для аномальной люминесценции одинаков в LaF_3-Eu^{2+} и LaF_3-Sm^{2+} (таблица).

Заключение

Инфракрасная полоса свечения при 1230 nm в кристаллах LaF_3-Sm^{2+} обусловлена аномальной люминесценцией, переходами с локальных релаксированных зонных состояний ближайших ионов лантана на основное $4f$-состояние ионов самария Sm^{2+}. В кристаллах CeF_3-Sm^{2+} подобной полосы свечения не обнаружено.

Впервые аномальная люминесценция обнаружена для лантаноида Sm^{2+}, для которого одновременно наблюдаются излучательные f-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 [E.A. 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