

09,08

Люминесцентные свойства твердых растворов боратов, легированных редкоземельными ионами

© В.С. Левушкина^{1,2}, В.В. Михайлин^{1,3}, Д.А. Спасский^{2,3}, Б.И. Заднепровский⁴, М.С. Третьякова⁴

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт физики Тартуского университета, Тарту, Эстония

³ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцина Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴ Центральный научно-исследовательский институт химии и механики им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: bestpum@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 декабря 2013 г.
В окончательной редакции 29 апреля 2014 г.)

Изучены структурные и люминесцентные свойства серий твердых растворов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3$, легированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} . Установлено, что твердые растворы кристаллизуются в фазе ватерита при доле лютеция $x < 0.5$, при более высоких значениях x в твердых растворах появляется дополнительная фаза кальцита в концентрации не более 5 wt.%. Спектры люминесценции характеризуются интенсивным примесным свечением при возбуждении синхротронным излучением рентгеновского и ультрафиолетового диапазонов. Для твердых растворов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$ показано постепенное уменьшение интенсивности свечения при увеличении x , что связано с постепенным смещением $5d(1)$ -уровня Ce^{3+} ко дну зоны проводимости, а также с уменьшением ширины запрещенной зоны. В серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ установлено повышение эффективности передачи энергии на центры свечения для растворов с промежуточными значениями x . Эффект объясняется ограничением длины разлета электронов и дырок в твердых растворах. Показано, что кальцитовая фаза негативно влияет на люминесцентные свойства твердых растворов.

Работа проводилась при финансовой поддержке программы Mobilias ESF (грант МТТ83), Эстонского совета по исследованиям — институциональное финансирование исследований IUT02-26, гранта РФФИ № 11-02-01506-а и проекта БМБФ RUS 10/037.

1. Введение

Сложные неорганические соединения на основе оксидов находят широкое применение в разных областях. В частности, ряд соединений на основе комплекса BO_3 обладает интенсивной люминесценцией при легировании их атомами редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. Такие соединения могут использоваться в сцинтилляционных детекторах, люминесцентных лампах и плазменных дисплеях. Например, $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ используется в плазменных панелях благодаря эффективному преобразованию УФ-излучения в видимый свет [2,3]. $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ ($\text{Re} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}$) применяется в нейтронных детекторах для систем безопасности [4]. $\text{LuBO}_3:\text{Ce}$ является перспективным материалом для сцинтилляционных детекторов [5–9]. Интерес к этому соединению обусловлен совокупностью характеристик, таких как высокая плотность кристалла ($\rho \sim 7.2 \text{ g/cm}^3$), связанная с наличием лютеция, хорошая радиационная стойкость, а также высокий световой выход (до 30 000 photon/MeV) и быстрое время затухания сцинтилляций ($\tau \sim 10^{-8} \text{ s}$) [5]. Существенным недостатком бората лютеция является возможность его

кристаллизации в двух фазах (кальцит и ватерит). Переход между этими фазами при охлаждении выращенного кристалла препятствует росту монокристаллов больших размеров [6]. Тем не менее в ряде работ были предложены различные методы использования поликристаллического бората лютеция для регистрации высокоэнергетического излучения (например, в виде сцинтилляционных пленок [7–9]). Возможным методом решения проблемы роста монокристаллов боратов является частичное замещение катиона лютеция другим изовалентным катионом. Так, в работах [5,10] показано, что введение в состав бората лютеция катиона скандия позволяет получить монофазные твердые растворы $\text{Lu}_x\text{Sc}_{1-x}\text{BO}_3$ со структурным типом кальцита, которые уже могут быть выращены в виде объемных монокристаллов.

Другой интересной особенностью твердых растворов является возможность увеличения эффективности переноса энергии возбуждения на центры свечения, что приводит к увеличению выхода сцинтилляций. Увеличение светового выхода ранее наблюдалось для твердых растворов перовскитов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ [11,12], боратов $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$ [13], силикатов $(\text{Lu,Gd})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ [14] и гранатов

$Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce^{3+}$ [15]. Согласно [11,12], возможной причиной увеличения светового выхода является образование кластеров, т. е. областей с преимущественным содержанием одного из компонентов, составляющих твердый раствор. Это приводит к ограничению разлета разделенных генетических электрон-дырочных пар, возникающих в результате поглощения квантов возбуждающего излучения, если длина их диффузии соизмерима с размером такого кластера.

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование структурных и люминесцентных свойств твердых растворов боратов $Lu_xY_{1-x}BO_3$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) в зависимости от катионного состава и наличия активаторов Ce^{3+} и Eu^{3+} . Особое внимание уделено процессам переноса энергии межзонных возбуждений на центры примесного свечения и их возможной модификации в твердых растворах из-за ограничения расстояния разлета электронов и дырок.

2. Техника эксперимента

Спектроскопические исследования твердых растворов боратов $Lu_xY_{1-x}BO_3:RE^{3+}$ ($RE = Ce, Eu$) проводились на ряде экспериментальных установок, которые позволили провести измерения в широком диапазоне энергий возбуждения.

Измерения спектров люминесценции, возбуждения люминесценции, кинетики затухания и кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) при возбуждении в области энергий от 3.7 до 22 eV проводились на установке SUPERLUMI с использованием синхротронного излучения (DESY, Гамбург, Германия) [16]. Образцы помещались в гелиевый проточный оптический криостат, позволяющий проводить измерения в широком диапазоне температур от 4.2 до 400 К. Спектры люминесценции с временным разрешением измерялись во временных интервалах, которые составляли от 7 до 20 ns (П1) и от 125 до 150 ns (П2) относительно максимума импульса возбуждения синхротронного излучения. Временные интервалы были выбраны с учетом времени затухания свечения Ce^{3+} в матрице боратов с целью разделения „быстрых“ процессов, обусловленных релаксацией связанных электрон-дырочных пар (внутрицентровые переходы или перенос энергии от экситонов) на центрах Ce^{3+} , и „медленных“ процессов, связанных с появлением промежуточных этапов переноса разделенных электрон-дырочных пар на центры Ce^{3+} . Кривые ТСЛ регистрировались после облучения образцов при температуре 10 К в течение 20 min. Облучение осуществлялось синхротронным излучением вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) диапазона с энергией 14 eV. После облучения проводился нагрев образца с постоянной скоростью 10 K/min.

Измерения спектров люминесценции и возбуждения в видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях проводились на установке отдела ФПКЭ НИИЯФ МГУ,

собранный на основе спектрографа LOT-Oriel MS-257. Установка позволяет регистрировать спектры люминесценции спектры люминесценции в области 300–1050 nm и возбуждения люминесценции образцов в области 220–500 nm в диапазоне температур 80–350 К. [17]. Спектры люминесценции нормировались на функцию аппаратной чувствительности системы регистрации для всех приведенных выше установок.

Измерения при возбуждении в области мягкого рентгеновского излучения (130 eV) проводились на установке, расположенной в канале BW3 ондуляторного излучения накопителя DORIS III. Вторичный монохроматор установки оптимизирован на УФ-область, угол разворота дифракционной решетки монохроматора позволяет проводить измерения спектров люминесценции в области 110–500 nm. Плотность потока фотонов возбуждения на образце достигает 10^{12} photon/s [18]. Спектры люминесценции не нормировались на функцию аппаратной чувствительности системы регистрации установки на BW3. Измерения проводились в диапазоне температур от 10 до 300 К. Измерения спектров люминесценции $Lu_xY_{1-x}BO_3:Eu^{3+}$ с рентгеновским источником с вольфрамовым анодом при $U = 30$ keV выполнялись в лаборатории PCML Лионского университета им. Клода Бернара.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Исследования структуры твердых растворов боратов. Серии твердых растворов боратов $Lu_xY_{1-x}BO_3$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$), легированных 1 mol.% Ce^{3+} и Eu^{3+} , были синтезированы зольгель методом в ЦНИИХИМ им. Д.И. Менделеева. Синтез проводился в несколько этапов, которые включали в себя перевод водонерастворимых оксидов в раствор, приготовление реакционной смеси, содержащей ионы редкоземельных элементов и растворенную форму борной кислоты, с последующим осаждением полученного продукта. На последней стадии происходила кристаллизация полученного в ходе синтеза материала. Для этого образец был подвергнут высокотемпературному отжигу при следующих условиях: температура отжига 960°C, время выдержки 2 h, атмосфера — воздух. Подробнее процедура синтеза описана в работе [19]. По данным гранулометрического анализа преимущественный размер частиц всех составов равен ~ 500 nm.

Измерение спектров рентгеновского излучения ($\lambda = 1.5405$ Å) образцов проводилось на рентгеновском дифрактометре XRD Rigaku Ultima IV. Согласно данным проведенного рентгенофазового анализа, было получено хорошо структурированное соединение бората лютеция без присутствия промежуточных фаз, однако образцы, содержащие в составе менее 50% иттрия, включают в себя две структурно различные фазы, изоструктурные кальциту и ватериту (табл. 1). Во всех образцах преобладает фаза ватерита. Фаза кальцита

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры фаз, изоструктурных ватериту и кальциту, для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Eu}$)

x	Ватерит			Кальцит		
	a, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	c, Å	V, Å ³
Ce						
1.00	3.736	8.707	105.27	4.914	16.233	339.4
0.75	3.739	8.733	105.78	4.920	16.277	341.2
0.50	3.747	8.752	106.46	4.934	16.293	343.5
0.25	3.762	8.780	107.66	—	—	—
0	3.774	8.797	108.54	—	—	—
Eu						
1.00	3.732	8.715	105.13	4.914	16.23	339.5
0.75	3.745	8.726	105.96	4.92	16.32	342.2
0.50	3.748	8.755	106.52	—	—	—
0.25	3.761	8.778	107.52	—	—	—
0	3.777	8.804	108.80	—	—	—

появляется для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при $x \geq 0.5$, а для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при $x \geq 0.75$. Доля фазы кальцита увеличивается по мере увеличения доли лютеция в растворе, но не превышает 5 wt.% (рис. 1).

Результаты определения параметров элементарной ячейки показали, что в условиях перехода от двухфазного состава к однофазному зависимость параметров a , c и объема элементарной ячейки V от соотношения катионов лютеция и иттрия имеет излом на составе $\text{Lu}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{BO}_3$, что, возможно, указывает на то, что присутствие фазы кальцита сказывается на параметрах элементарной ячейки фазы ватерита.

3.2. Люминесцентные свойства боратов, легированных европием. Спектры люминесценции серии твердых растворов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ показаны на примере образца с $x = 0.75$ (рис. 2). С использованием селективного возбуждения были получены спектры люминесценции, характерные для всех образцов серии (рис. 2, кривая 1) и для образцов, в которых была обнаружена фаза кальцита (рис. 2, кривая 2). Люминесценция в виде узких линий типична для соединений, легированных ионами Eu^{3+} , и соответствует внутрицентровым $f-f$ -электронным переходам в ионе европия. Все наблюдаемые в спектре люминесценции полосы могут быть приписаны внутрицентровым переходам $^5D_0-^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) в Eu^{3+} . Спектр, характерный для всех образцов серии, видимо, связан со свечением Eu^{3+} в борате лютеция, кристаллизовавшемся в структурном типе ватерита, и согласуется с ранее полученными данными [19]. Структура дополнительного спектра люминесценции Eu^{3+} , наблюдавшегося в образцах с присутствием фазы кальцита, заметно отличается от характерной для фазы ватерита, что связано с разной симметрией окружения Eu^{3+} . Вероятно, при наличии фазы кальцита в образце часть ионов Eu^{3+}

попадает в узлы с симметрией окружения, искаженной наличием близлежащей фазы кальцита. При этом спектр не может быть приписан свечению Eu^{3+} , находящегося непосредственно в фазе кальцита. Согласно [19], такой спектр характеризуется наличием всего двух линий в

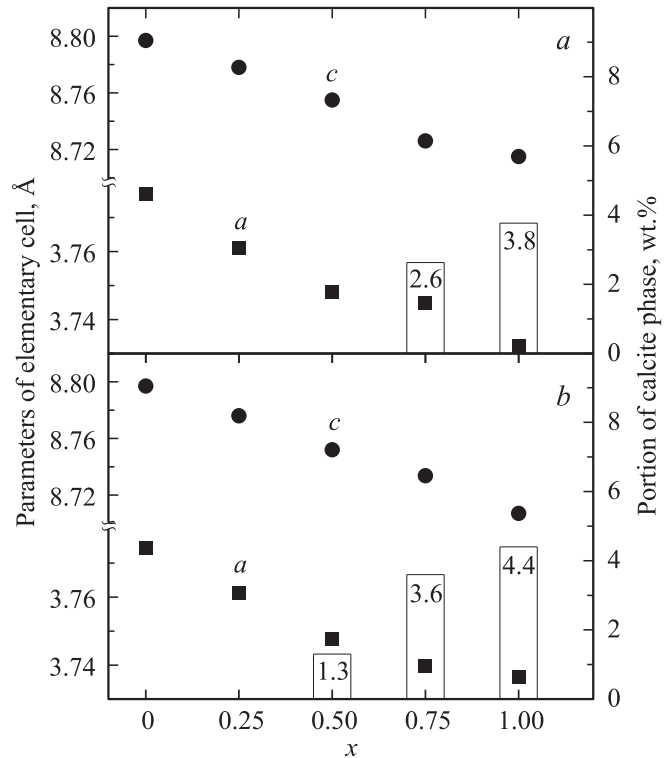


Рис. 1. Зависимость параметров кристаллической решетки a и c , а также доли фазы кальцита в $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}$ (a) и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}$ (b) от значения x .

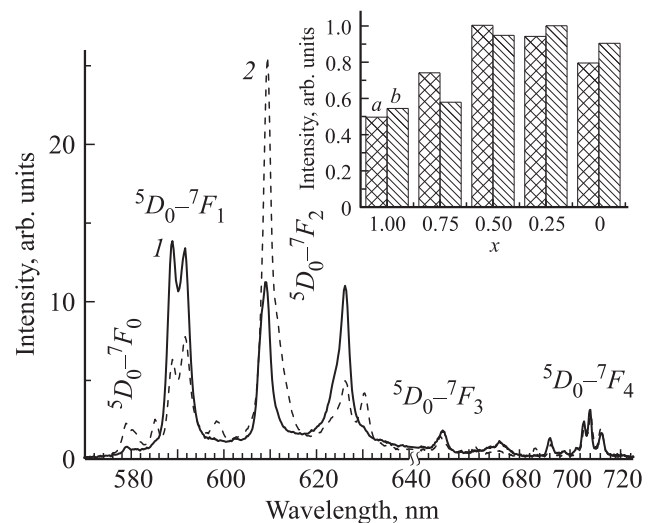


Рис. 2. Спектры люминесценции $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при $E_{\text{ex}} = 5.4$ (1) и 5.9 eV (2). $T = 300$ К. На вставке — относительная интенсивность спектров люминесценции для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при $E_{\text{ex}} = 11$ eV (a) и рентгеновском возбуждении 30 keV (b).

области 590 nm, тогда как в наблюдаемом спектре полос существенно больше.

Относительная интенсивность спектров люминесценции для серии твердых растворов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при ВУФ- и рентгеновском возбуждении получена путем интегрирования по спектру люминесценции в области 570–720 nm (рис. 2). Энергия ВУФ-возбуждения (11 eV) превышает значение запрещенной зоны данных боратов. Максимальная интенсивность наблюдалась при промежуточных относительных концентрациях катионов. Так, при ВУФ-возбуждении максимум интенсивности достигается при $x = 0.5$, тогда как при рентгеновском возбуждении при $x = 0.25$. По мере приближения к однокатионному составу бората интенсивность люминесценции постепенно уменьшается.

На рис. 3 представлены спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$. В области 2.5–4.5 eV (рис. 3, a) наблюдается ряд узких низкоинтенсивных полос, характерных для внутрицентровых $f-f$ -переходов на Eu^{3+} . Наиболее интенсивные пики приписываются переходам ${}^7F_0-{}^5D_2$, ${}^7F_0-{}^5L_6$, ${}^7F_0-{}^5D_4$, ${}^7F_0-{}^5H_j$ в ионе Eu^{3+} . Положение и относительная интенсивность пиков в этом диапазоне не зависит от конкретного образца, что является косвенным подтверждением одинаковой концентрации европия. Электронные переходы между различными термами f -оболочки запрещены в дипольном приближении, поэтому интенсивность полос относительно невелика. В области 4.5–7.0 eV наблюдается интенсивный широкий неэлементарный пик, связанный с возбуждением люминесценции в полосе с переносом заряда с кислорода на европий (рис. 3, b). Интенсивность этого пика превышает примерно на два порядка интенсивность узких полос в низкоэнергетической области.

При дальнейшем повышении энергии возбуждения наблюдаются перекрывающиеся полосы с максимумами при 7.25 и 7.76 eV. Положение пика при 7.76 eV совпадает с первым пиком в спектре возбуждения автолокализованного экситона в неактивированном борате иттрия (рис. 3, b). По этому пику можно оценить положение края области фундаментального поглощения (ФП). Полоса с максимумом при 7.25 eV находится в области до края ФП и может быть вызвана внутрицентровым $4f-5d$ -переходом на Eu^{3+} . Обычно энергия таких переходов в Eu^{3+} выше, чем энергия электронных переходов в полосе с переносом заряда. Согласно [20,21] $f-d$ -переходы Eu^{3+} наблюдаются в ряде фосфатов, а также в оксиде иттрия в области 8.2–8.5 eV. Энергетическое положение уровня $5d$ сильно зависит от матрицы, в которую введен Eu^{3+} , поэтому можно ожидать, что в боратах этот уровень будет смещен на 1 eV в низкоэнергетическую область относительно его положения в фосфатах и оксиде иттрия.

При дальнейшем повышении энергии возбуждения ($E_{\text{ex}} > 8 \text{ eV}$) начинается область межзонных переходов. Более точно область межзонных переходов установлена далее с использованием времязрешенной спектроскопии для твердых растворов, активированных Ce^{3+} .

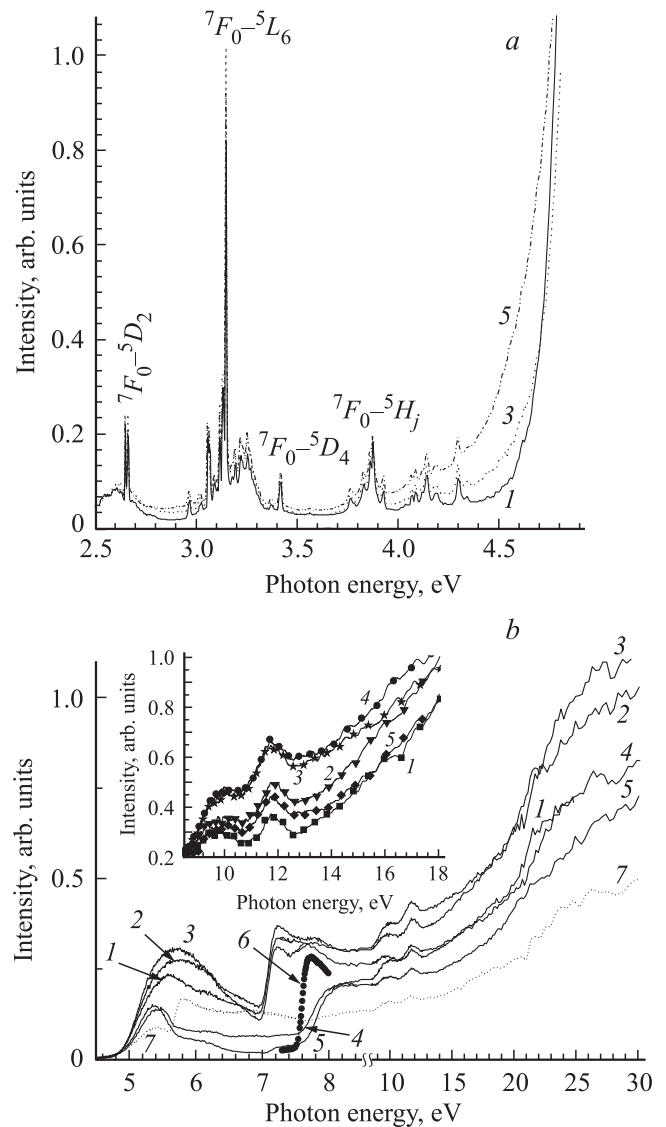


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ в областях 2.5–4.7 (a) и 4.5–30 eV (b). $\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$. Результаты представлены для образцов с $x = 0$ (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4) и 1.00 (5). Также представлены спектр возбуждения автолокализованного экситона для беспримесного YBO_3 при $\lambda_{\text{em}} = 260 \text{ nm}$, $T = 10 \text{ K}$ (6) и спектр возбуждения $\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$ (7). На вставке — спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$, нормированные по интенсивности при $E = 8.2 \text{ eV}$.

В данной энергетической области формирование спектров возбуждения возможно двумя способами: через экситонный ($e + h\text{-ex}-\text{Eu}^{3+(*)}-\text{Eu}^{3+} + h\nu$) и рекомбинационный ($\text{Eu}^{3+} + e-\text{Eu}^{2+} + h-\text{Eu}^{3+(*)}-\text{Eu}^{3+} + h\nu$) каналы [23]. В первом случае электрон и дырка соединяются и образуют экситон (ex), который попадает на центр свечения с последующим излучением кванта. Во втором случае происходит последовательный захват на центр свечения сначала электрона, а затем дырки с последу-

ющим излучением. Пик, наблюдаемый в области края ФП (~ 7.5 eV) в спектрах возбуждения люминесценции, является характерным для экситонного типа передачи энергии на центры свечения. Однако дальнейший спад интенсивности люминесценции после этого пика не наблюдается, что обычно происходит в случае передачи энергии на Eu^{3+} исключительно через экситонный канал. При дальнейшем увеличении энергии возбуждения $E_{\text{ex}} > 8$ eV наблюдается постепенный рост интенсивности, что является характерным уже для рекомбинационного переноса энергии на центры свечения. В связи этим можно предположить, что в нашем случае вклад в формирование спектра возбуждения $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$ вносят два основных канала передачи энергии на центр свечения: экситонный и рекомбинационный.

3.3. Люминесцентные свойства боратов, легированных церием.

3.3.1. Спектры люминесценции. Характерный спектр люминесценции для серии образцов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при УФ-возбуждении представлен на рис. 4. Люминесценция наблюдалась в виде двух полос с максимумами при 380 и 420 nm (основной дублет), которые вызваны излучательными переходами $5d-^7F_{5/2,7/2}$ на Ce^{3+} . Относительная интенсивность люминесценции постепенно уменьшается с увеличением значения x (рис. 4, вставка). Максимумы полос люминесценции при этом смещаются в длинноволновую область. Смещение может объясняться увеличением силы кристаллического поля в твердом растворе, которое связано с уменьшением параметров кристаллической решетки при постепенной замене катиона иттрия на катион лютеция (рис. 1). Действительно, при этом расстояние между положи-

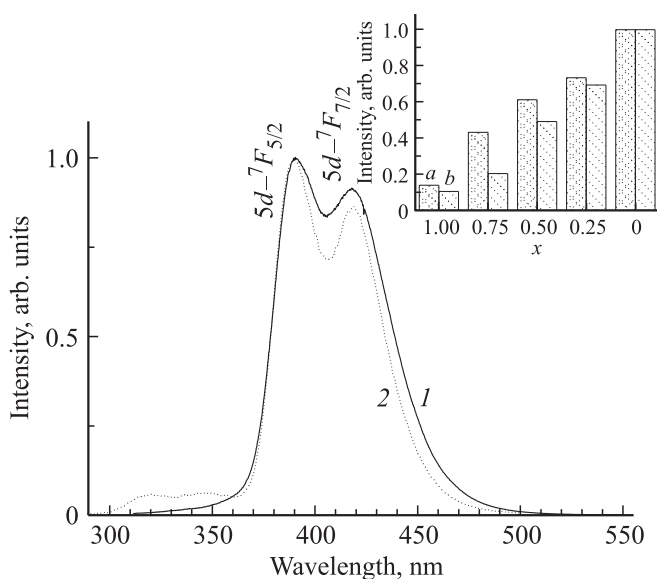


Рис. 4. Спектр люминесценции $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при $E_{\text{ex}} = 11$ (1) и 130 eV (2). $T = 300$ K. На вставке — относительная интенсивность спектров люминесценции для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при $E_{\text{ex}} = 11$ (a) и 130 eV (b).

тельно заряженным катионом и оксианионой группой VO_4^{5-} уменьшается, что обычно приводит к увеличению силы кристаллического поля [23].

В спектрах люминесценции твердых растворов при возбуждении мягким рентгеновским излучением ($E_{\text{ex}} = 130$ eV) помимо основного дублета также наблюдается дополнительный дублет с максимумами при 315 и 344 nm, интенсивность которого ниже приблизительно на порядок величины. Природа этого дублета обсуждается далее.

3.3.2. Спектры возбуждения люминесценции. Спектры возбуждения люминесценции Ce^{3+} представлены на рис. 5. В области энергий до 7 eV наблюдаются пять пиков, которые связаны с внутрицентровым возбуждением иона Ce^{3+} на уровни $5d(1)-5d(5)$. Наблюдаемое в спектрах возбуждения расщепление d -уровней Ce^{3+} на два низкоэнергетических и три высокоэнергетических уровня характерно при расположении этого иона в окружении восьми лигандов [24]. Отметим, что ранее на основе анализа спектров возбуждения люминесценции было сделано предположение о расщеплении d -уровней Ce^{3+} на три низкоэнергетических и два высокоэнергетических уровня в LuVO_3 [25]. В этом случае окружение Ce^{3+} должно находиться в симметрии, близкой к октаэдрической (координационное число 6). Точный тип пространственной группы ватерита до сих пор не определен. Координационное число катиона, на место которого встраивается Ce^{3+} , согласно различным данным, может быть 6 или 8 [26–30]. При этом в соответствии с последними данными [30] наиболее вероятной пространственной группой для ватерита является $C2c$, для нее характерно расположение катиона именно в окружении восьми лигандов. При этом происходит расщепление d -орбиталей на две низкоэнергетические и три высокоэнергетические, что и наблюдалось нами в эксперименте.

Энергии возбуждения при $E_{\text{ex}} > 7$ eV соответствуют области края ФП. В этой области могут наблюдаться как „быстрые“, так и „медленные“ процессы переноса энергии на центры свечения. Первые обусловлены созданием экситонов, вторые соответствуют возбуждению центров свечения через последовательный захват дырки и электрона. Использование времязрешенной спектроскопии позволило разделить эти процессы в области края фундаментального поглощения (рис. 5, вставка). Пик при 7.6 eV связан с созданием экситона в области края ФП. Этот пик наблюдается только во временных воротах интервалах П1 и его положение соответствует первому пику возбуждения свечения автокатализованного экситона в беспримесном образце YVO_3 .

По росту интенсивности в спектре возбуждения, измеренном во временных интервалах П2, можно определить начало межзонных переходов. В частности, для $\text{YVO}_3:\text{Ce}^{3+}$ порог наблюдается при 8.2 eV (рис. 5, вставка). Это значение является оценкой ширины запрещенной зоны (E_g). Оцененное значение E_g больше, чем полученные в результате теоретических рас-

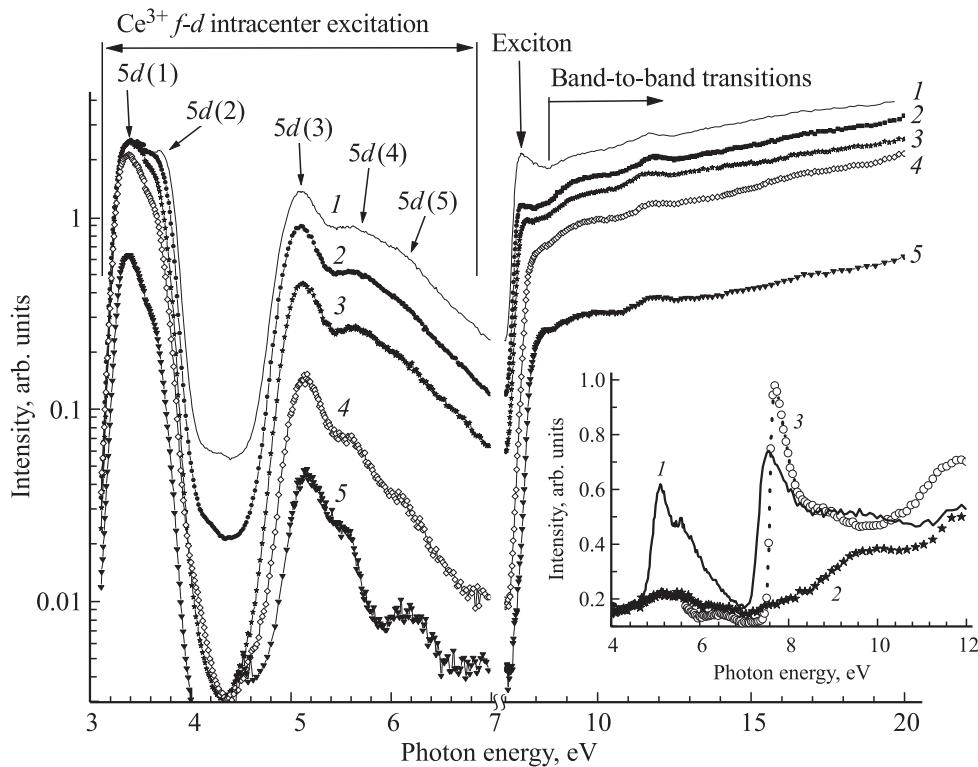


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при $x = 0$ (1), 0,25 (2), 0,50 (3), 0,75 (4), 1,00 (5), $\lambda_{\text{em}} = 420$ nm, $T = 300$ K. На вставке — времяразрешенные спектры возбуждения люминесценции $\text{YBO}_3:\text{Ce}^{3+}$, измеренные во временных интервалах П1 7–20 ns (1) и П2 125–150 ns (2), $\lambda_{\text{em}} = 420$ nm, $T = 300$ K. Также представлен спектр возбуждения автолокализованного экситона YBO_3 (3), $\lambda_{\text{em}} = 260$ nm, $T = 10$ K.

четов значения 7.0–7.1 eV [31,32]. Однако расчеты, как правило, дают заниженные значения E_g . В области межзонного возбуждения перенос энергии на центры свечения возможен двумя способами: через экситонный ($e + h - ex - \text{Ce}^{3+(*)} - \text{Ce}^{3+} + h\nu$) и рекомбинационный ($\text{Ce}^{3+} + h - \text{Ce}^{4+} + e - \text{Ce}^{3+(*)} - \text{Ce}^{3+} + h\nu$) каналы. Проанализировав спектры возбуждения люминесценции в рассматриваемой энергетической области, мы сделали вывод, что вклад в формирование спектра возбуждения $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$ вносят как экситонный, так и рекомбинационный канал аналогично системе твердых растворов боратов, легированных европием.

3.3.3. Кинетика затухания люминесценции. На рис. 6,а представлена кинетика затухания люминесценции для образца $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при трех энергиях возбуждения: 5.2 eV, что соответствует внутрицентровому возбуждению Ce^{3+} ; 8.0 eV, что отвечает области края фундаментального поглощения с возможным созданием экситонов; 11 eV, что соответствует области межзонных переходов. Характерные времена затухания свечения τ и вклад в кинетику затухания более длительных компонент u_0 для исследуемой серии твердых растворов при различных энергиях возбуждения представлены в табл. 2.

Времена затухания люминесценции при внутрицентровом возбуждении иона Ce^{3+} составляют 22–30 ns

для всех образцов, кроме $\text{LuBO}_3:\text{Ce}^{3+}$. Полученное время свечения характерно для боратов, легированных ионами церия [25]. В случае бората лютеция при возбуждении в данной области кинетика люминесценции имеет на начальном этапе быстрый и неэкспоненциальный вид. Предположительно это связано с тушением люминесценции из-за наличия кальцитовой фазы, содержание которой максимально в исследованном образце (рис. 1).

Замедление времени высвечивания люминесценции при возбуждении в области края ФП до 36–39 ns может объясняться появлением в процессе переноса энергии промежуточного этапа, связанного с созданием экситонов. Дальнейшее увеличение времен высвечивания при возбуждении в области межзонных переходов по сравнению с рассмотренными выше областями обусловлено преимущественным созданием разделенных $e-h$ -пар при таком возбуждении. Электрон или дырка могут быть последовательно захвачены на примесный центр церия или создать экситон с его последующим захватом на церий. Кроме того, компоненты пары могут попадать на ловушки, которые будут задерживать передачу возбуждения на центры свечения. С этим могут быть связаны как наблюдаемое разгорание свечения, так и повышенный уровень вклада более длительных компонент u_0 .

Кинетика затухания люминесценции при высокоэнергетическом возбуждении 130 eV представлена

Таблица 2. Параметры кинетики затухания для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при различных энергиях возбуждения (y_0 — уровень вклада в кинетику затухания более длительных компонент, τ — время затухания люминесценции в ns)

E_{ex}, eV	Параметр	x				
		0	0.25	0.50	0.75	1.00
5.2	τ	29.66	29.62	27.32	21.83	1.67/21.7*
	y_0	0.04	0.059	0.05	0.09	0.04
8.3	τ	36.53	39.45	36.06	38.16	31.57
	y_0	0.05	0.055	0.05	0.07	0.04
13.8	τ	43.65	67.09	58.29	50.42	31.29
	y_0	0.25	0.17	0.16	0.15	0.05
130	$\tau (\lambda_{\text{em}} = 380 \text{ nm})$	33.43	—	53.01	32.25	19.27
	$\tau (\lambda_{\text{em}} = 320 \text{ nm})$	3.17/33.4*	—	5.66/53.0*	6.86/32.3*	4.94/19.3*

* Разложение кинетики затухания люминесценции производилось с использованием двух экспонент.

на рис. 6, *b*. Кривые затухания люминесценции на начальном этапе в полосах дополнительного дублета ($\lambda_{\text{em}} = 320 \text{ nm}$) заметно отличаются от кривых, измеренных в полосах основного дублета ($\lambda_{\text{em}} = 380 \text{ nm}$). Для основного дублета наблюдается разгорание на начальном этапе, так же как при межзонном возбуждении в ВУФ-области. Кинетика, измеренная в полосе дополни-

тельного дублета, не имеет разгорания на начальной стадии, а времена затухания свечения заметно меньше. Отметим, что кинетика имеет неэкспоненциальный вид, и для ее аппроксимации требуются две экспоненты. При этом более длительное время затухания соответствует времени затухания свечения основного дублета.

По-видимому, дополнительный дублет также связан со свечением Ce^{3+} ; расстояние между максимумами дублета соответствует расщеплению между термами $^7F_{5/2}$ и $^7F_{7/2}$ Ce^{3+} . Отметим, что этот дублет наблюдается только при возбуждении высокоэнергетическими квантами, когда происходит образование радиационных дефектов в боратах. Так, для нелегированных образцов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ нами ранее было показано, что собственная люминесценция заметно деградирует со временем [33], что подтверждает создание дефектов в твердых растворах при $E_{\text{ex}} = 130 \text{ eV}$. Мы полагаем, что появление дополнительного дублета обусловлено модификацией симметрии окружения ионов церия, создающейся радиационными дефектами. Возможность появления дополнительных полос свечения Ce^{3+} под действием высокоэнергетического излучения была показана ранее для сульфидов [34]. При создании наведенного дефекта (например, кислородной вакансии) в окружении церия изменяется величина кристаллического поля, что вызывает смещение d -уровней и, как следствие, смещение положения полос в спектре люминесценции. В дальнейшем происходит достаточно быстрое „залечивание“ таких дефектов (например, кислород возвращается на свое место). В результате такой последовательности процессов в полосе свечения при 320 nm вначале наблюдается быстрое, нетипичное для данной серии твердых растворов свечение церия, но спустя $\sim 20 \text{ ns}$ после импульса возбуждающего излучения дефект залечивается, и тогда наблюдается характерная кинетика затухания основного дублета: $30\text{--}50 \text{ ns}$ на его коротковолновом краю.

3.3.4. Кривые термостимулированной люминесценции. Ловушки в запрещенной зоне, как правило, отрицательно сказываются на сцинтилляционных

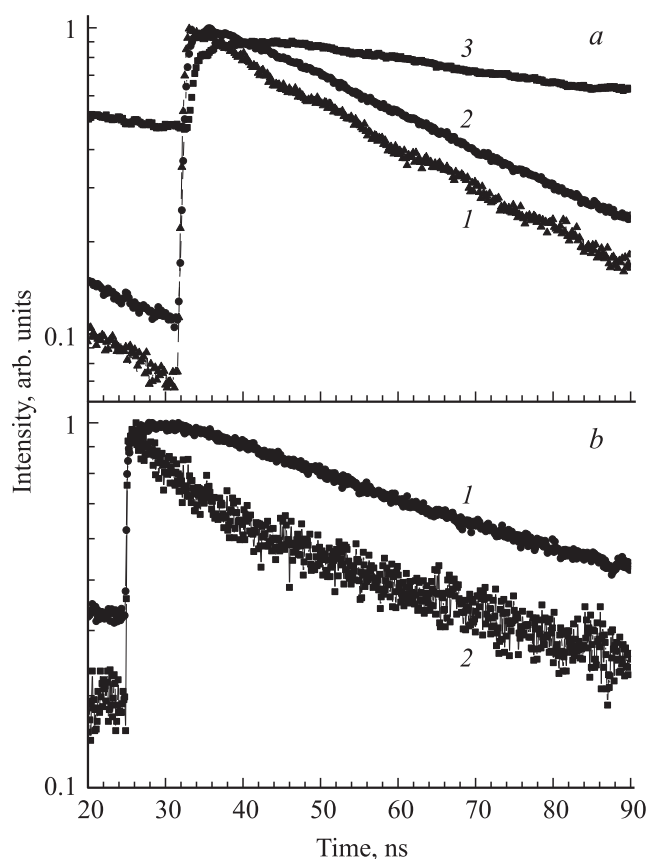


Рис. 6. Кинетика затухания люминесценции $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при $E_{\text{ex}} = 5.2$ (1), 8.0 (2) и 11 eV (3), $\lambda_{\text{em}} = 380 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$ (a) и при $E_{\text{ex}} = 130 \text{ eV}$, $\lambda_{\text{em}} = 380$ (1) и 320 nm (2), $T = 300 \text{ K}$ (b).

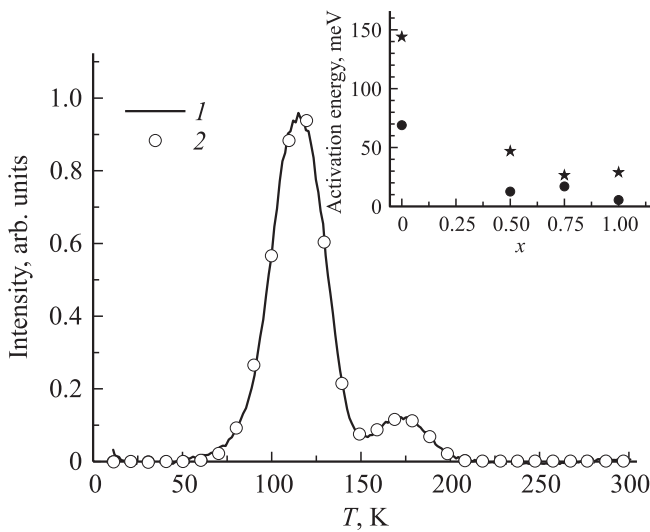


Рис. 7. Кривая ТСЛ $\text{YBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ (1) и ее аппроксимация в приближении кинетики первого порядка (2). На вставке — зависимость энергии активации ловушек в серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$ от значения x . Звездочка — энергия активации ловушки, соответствующей высокотемпературному пику кривой ТСЛ, кружок — низкотемпературному пику кривой ТСЛ.

свойствах кристаллов образцов. При этом их изучение для серий твердых растворов позволяет получить важную информацию о смещении электронных состояний энергетических зон в области дна зоны проводимости или потолка валентной зоны [35]. Характерная кривая ТСЛ представлена для $\text{YBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ на рис. 7. В процессе нагрева наблюдались два пика ТСЛ с максимумами при 115 и 174 К. Для остальных образцов серии также наблюдались две широкие полосы, интенсивность которых уменьшалась с увеличением значения x , при этом пики ТСЛ смещались в низкотемпературную область.

Аппроксимация кривых ТСЛ была проведена в приближении кинетики первого порядка, предполагающей, что свободные носители заряда с большей вероятностью связываются в экситон, чем попадают на ловушку. Элементарный пик в таком приближении описывается формулой

$$I_1 = n(0)\omega_0 \times \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T(t)} - \frac{\omega_0 k_B T^2(t)}{E_A T'(t)} \exp(-E_A/k_B T(t))\right),$$

где $n(0)$ — концентрация ловушек, ω_0 — частотный фактор, E_A — энергия активации, $T(t)$ — температура образца, $T'(t)$ — скорость нагрева (в данном случае скорость нагрева была постоянной и составляла 10 К/мин) [22]. Экспериментальные кривые ТСЛ характеризуются наличием двух выраженных пиков, поэтому результат аппроксимации представляет собой сумму двух элементарных пиков. Как следует из рис. 7, аппроксимация в приближении кинетики первого порядка в предположении существования двух типов ловушек

с разной энергией активации хорошо описывает экспериментальную кривую ТСЛ. Проведенная аппроксимация не учитывает возможное взаимодействие между ловушками разного типа. Профиль каждого из экспериментальных пиков может быть удовлетворительно аппроксимирован с использованием только одной совокупности параметров, включающих энергию активации ловушек E_A . Зависимость энергии активации ловушек от значения x в твердом растворе представлена на вставке к рис. 7.

3.4. Анализ изменения эффективности переноса энергии на центры свечения в сериях $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$.

3.4.1. Серия твердых растворов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Обнаруженный эффект увеличения интенсивности люминесценции в серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ для промежуточных значений x может быть объяснен ограничением расстояния разлета между генетическими электронами и дырками. Это приводит к увеличению вероятности их попадания на центры свечения путем последовательного захвата или через предварительное формирование экситона. Такое ограничение может быть связано, например, с кластеризацией твердого раствора, как это предполагалось ранее в [11,12]. Однако при анализе результатов необходимо учитывать эффект от появления фазы кальцита в твердых растворах. Наличие фазы кальцита приводит к созданию конкурирующего излучательного канала релаксации. Спектры возбуждения люминесценции Eu^{3+} , характерной для фазы ватерита, и Eu^{3+} , находящегося в узлах с симметрией окружения, искаженной наличием близлежащей фазы кальцита (рис. 3, *b*, кривая 7), свидетельствуют о конкуренции между этими центрами свечения. Так, пики при 7.25 и 7.76 eV практически пропадают именно в тех образцах, в которых присутствует фаза кальцита (рис. 3, *b*). При этом свечение Eu^{3+} в узлах с симметрией окружения, искаженной наличием близлежащей кальцитовой фазы, эффективно возбуждается в области 5.5–8.0 eV. Наличие фазы кальцита может приводить не только к созданию конкурирующего излучательного но также и к созданию безызлучательного канала релаксации энергии. Поэтому необходимо учитывать, что уменьшение интенсивности интегральной люминесценции в образцах с $x = 0.75$ и 1.00 может быть связано не только с проявлением эффекта ограничения длины разлета электронов и дырок, но и с негативным влиянием от присутствия фазы кальцита в образцах. Тем не менее результаты, представленные далее, позволяют утверждать, что эффективность переноса энергии увеличивается в образцах с промежуточными значениями x .

Для получения дополнительной информации и удобства анализа процессов переноса энергии на центры свечения все спектры возбуждения исследуемых твердых растворов были приведены к одному значению при 8.2 eV, что соответствует области начала межзонных переходов (рис. 3, *b*, вставка). По наклону спектров можно судить об эффективности переноса энергии межзон-

ного возбуждения на центры свечения. Видно, что для образцов твердых растворов ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) происходит повышение эффективности передачи энергии при межзонном возбуждении по сравнению с крайними составами ($x = 0$ и 1). Обнаруженный эффект подтверждает предположение об ограничении длины разлета генетических электронов и дырок в твердых растворах. Отметим, что наиболее сильный рост наблюдается для образца с $x = 0.75$ и именно для этого образца можно было ожидать наибольшей интенсивности люминесценции. Однако наличие кальцитовой фазы приводит к появлению дополнительных каналов релаксации энергии, из-за чего не наблюдается увеличения интенсивности в области межзонных переходов для этих образцов по сравнению с $x = 0.25, 0.50$.

3.4.2. Серия твердых растворов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$. В $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ происходит постепенное уменьшение интенсивности люминесценции по мере увеличения x при всех энергиях возбуждения, за исключением $E_{\text{ex}} = 3.4 \text{ eV}$, что соответствует внутрицентровому возбуждению Ce^{3+} через уровень $5d(1)$. Интенсивность при $E_{\text{ex}} = 3.4 \text{ eV}$ остается постоянной при $x = 0, 0.25$ и 0.50 и уменьшается начиная с $x = 0.75$ (рис. 5). Такое поведение может быть также объяснено влиянием фазы кальцита, формирующей конкурирующие каналы релаксации энергии. Однако в случае $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ конкурирующая роль фазы кальцита не очевидна. Интенсивность первой полосы изменяется, только начиная с $x = 0.75$, тогда как фаза кальцита появляется уже для $x = 0.5$. Кроме того, не наблюдаются дополнительные полосы люминесценции Ce^{3+} , расположенного в узлах с симметрией окружения, искаженной наличием близлежащей кальцитовой фазы, как это было в случае $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Другим предположением, которое может объяснить наблюдаемый эффект, является постепенное смещение d -уровней Ce^{3+} ко дну зоны проводимости при постепенном увеличении значения x . Такое смещение может обуславливаться как сужением ширины запрещенной зоны, так и смещением d -уровней в область высоких энергий. Полученные экспериментальные данные по ТСЛ и времяразрешенным спектрам возбуждения люминесценции свидетельствуют в пользу сужения запрещенной зоны при увеличении x .

Пики ТСЛ смещаются в низкотемпературную область, что приводит к уменьшению энергии активации ловушек с увеличением значения x (рис. 7, вставка). Известно, что цериевый центр свечения захватывает сначала дырку и только затем электрон, поэтому анализ кривых ТСЛ в полосах свечения Ce^{3+} несет информацию об изменении параметров именно электронных ловушек [35]. Наблюдаемое уменьшение энергии активации ловушек с увеличением x свидетельствует о смещении дна зоны проводимости в низкоэнергетическую область.

Из времяразрешенных спектров возбуждения люминесценции также следует уменьшение ширины E_g с

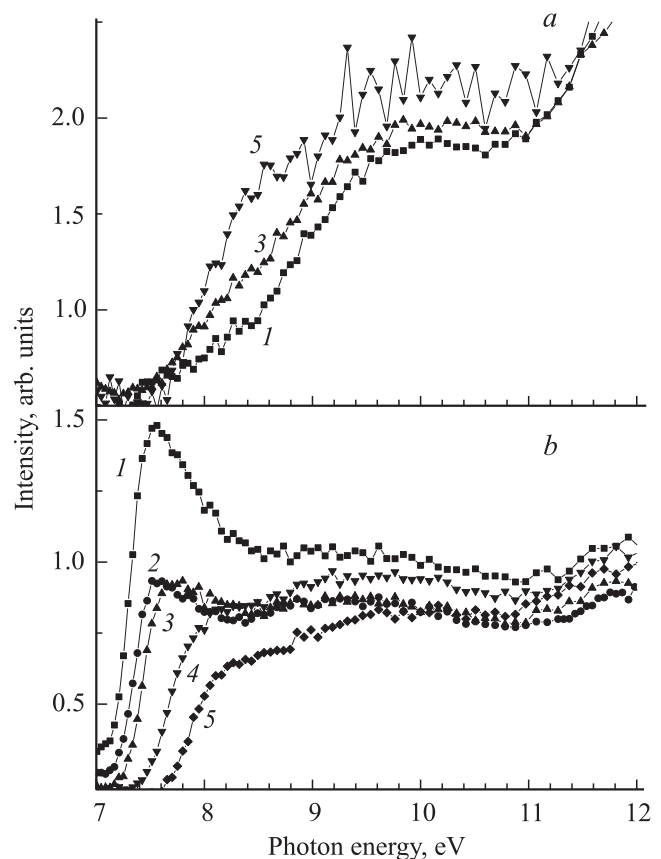


Рис. 8. Времяразрешенные спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3:\text{Ce}^{3+}$ при $x = 0$ (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4), 1.00 (5), измеренные во временных интервалах П2 125–150 ns (a) и П1 7–20 ns (b), $\lambda_{\text{em}} = 420 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$.

увеличением значения x . Изменение ширины запрещенной зоны может быть получено из анализа спектров возбуждения, измеренных во временных интервалах П2. На рис. 8 представлены времяразрешенные спектры для серии твердых растворов, активированных ионами Ce^{3+} . Наблюдается смещение края ФП в область низких энергий с увеличением концентрации Lu, что указывает на постепенное уменьшение ширины запрещенной зоны (рис. 8, a). Отметим, что попытка анализа смещения края ФП в спектрах возбуждения, измеренных во временных интервалах П1, может приводить к противоположному выводу (рис. 8, b). Действительно, в этом случае порог смещается в область высоких энергий с увеличением x . Спектры, полученные во временных интервалах П1, позволяют зарегистрировать экситонный пик на краю области ФП. Таким образом, можно сделать вывод о том, что создание экситонов постепенно подавляется с увеличением x . Ранее для беспримесных боратов было показано, что в боратах с фазой ватерита экситон создается с участием катионных состояний, формирующих дно зоны проводимости [33]. Постепенное замещение катиона иттрия, состояния которого формируют отдельную узкую подзону в области дна зоны проводимости

катионом лютеция с существенно большей дисперсией состояний в области дна зоны проводимости [31] может уменьшать вероятность создания экситонов. Этот вывод согласуется с уменьшением интенсивности свечения автолокализованного экситона в беспримесных боратах по мере увеличения x [33]. Начиная с образца серии с $x = 0.75$ вклад быстрой компоненты существенно уменьшается в области экситонного пика при 7.5 eV и полностью пропадает для LuVO_3 , что может быть связано с дополнительным негативным влиянием на создание экситона фазы кальцита. Как показывают результаты расчетов [31], в кальцитовой фазе дно зоны проводимости сформировано состояниями бора, которые оказывают негативное влияние на локализацию горячих электронов.

Отметим, что, несмотря на отсутствие проявления возможного эффекта кластеризации твердого раствора в спектрах люминесценции, были получены косвенные доказательства его проявления в серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$. Согласно данным, приведенным в табл. 2, происходит увеличение времен затухания для промежуточных значений x в твердых растворах при межзонном возбуждении. Действительно, границы кластеров характеризуются повышенной концентрацией дефектов, которые ограничивают скорость переноса возбуждения на ионы Ce^{3+} . Это должно приводить к увеличению времени затухания люминесценции, что и наблюдалось в эксперименте.

4. Заключение

Проведены исследования люминесцентных свойств серий твердых растворов $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$), легированных ионами Ce^{3+} или Eu^{3+} . Установлено постепенное уменьшение параметров кристаллической решетки при увеличении доли катиона лютеция в твердом растворе. Обнаружено появление дополнительной кальцитовой фазы начиная с $x = 0.50$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$ и с $x = 0.75$ для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}$. Максимальное содержание кальцитовой фазы при этом составляет менее 5 wt.%.

Пики в спектрах люминесценции твердых растворов связаны с излучательной рекомбинацией на примесных ионах. Обнаружено увеличение интенсивности излучения при межзонном возбуждении для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ для промежуточных значений x , что связано с увеличением эффективности передачи энергии на центры свечения Eu^{3+} . Эффект подтверждает ограничение длины разлета генетических электронов и дырок в твердом растворе. Появление кальцитовой фазы в твердых растворах приводит к существенному снижению эффективности передачи энергии на центры свечения как Eu^{3+} , так и Ce^{3+} . Для серии $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$ обнаружено, что при высокоэнергетическом возбуждении 130 eV в спектре люминесценции помимо основного дублета свечения Ce^{3+} при 380 и 420 nm, который наблюдается также при УФ- и ВУФ-возбуждении, по-

является дополнительный дублет при 315 и 344 nm. Показано, что дополнительный дублет связан с образованием радиационных дефектов в окружении излучающего иона Ce^{3+} . Обнаружено постепенное уменьшение интенсивности излучения для $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$ с увеличением x . Эффект связан с модификацией зонной структуры в области дна зоны проводимости, в частности с уменьшением ширины запрещенной зоны за счет низкоэнергетического смещения дна зоны проводимости. Положение уровня церия $5d(1)$ при этом постепенно смещается в область зоны проводимости, что приводит к возможности ионизации возбужденного состояния Ce^{3+} и, как следствие, к уменьшению интенсивности люминесценции Ce^{3+} .

Авторы выражают благодарность А.В. Котлову за помощь в проведении экспериментов на установке SUPERLUMI и А.Н. Бельскому за предоставление возможности и помощь при измерении спектров люминесценции $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ при рентгеновском возбуждении.

Список литературы

- [1] Б.В. Гринев, М.Ф. Дубовик, А.В. Толмачев. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений. Ин-т монокристаллов, Харьков (2002). 265 с.
- [2] С.Н. Kim, I.E. Kwon, С.Н. Park, Y.J. Hwang, H.S. Bae, Y.B. Yu, С.Н. Pyun, G.Y. Hong. *J. Alloys Comp.* **311**, 33 (2000).
- [3] Л.В. Иваненко. Автореф. канд. дис. Ставрополь. ун-т, Ставрополь (2004). 20 с.
- [4] F. Yang, S. Pan, D. Ding. Abstracts of the 11th Int. Conf. on inorganic scintillators and their applications. Germany (2011). O 4.22.
- [5] Y. Wu, D. Ding, S. Pan, F. Yang, G. Ren. *J. Alloys Comp.* **509**, 366 (2010).
- [6] W.W. Moses, M.J. Weber, S.E. Derenzo, D. Perry, P. Berdahl, L. Schwarz, U. Sasum, L.A. Boatner. Proc. of the 4th Int. Conf. on inorganic scintillators and their applications. Shanghai, China (1997). P. 358.
- [7] Б.И. Заднепровский, В.В. Сосновцев, Д.Г. Перменов, А.А. Меотишвили, Г.И. Воронова. Письма в ЖТФ **35**, 17, 64 (2009).
- [8] C. Mansuy, E. Tomasella, R. Mahiou, L. Gengembre, J. Grimblot, J.M. Nedelec. *Thin Solid Films* **515**, 666 (2006).
- [9] S. Hatamoto, T. Yamazaki, J. Hasegawa, Y. Anzai, M. Katsurayama, M. Oshika. *J. Cryst. Growth* **311**, 530 (2009).
- [10] G. Chadeyron-Bertrand, D. Boyer, C. Dujardin, C. Mansuy, R. Mahiou. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **229**, 232 (2005).
- [11] A.N. Belsky, C. Dujardin, C. Pedrini, A. Petrosyan, W. Blanc, J.C. Gacon, E. Auffray, P. Lecoq. Proc. of the 5th Int. Conf. on inorganic scintillators and their applications. M. (1999). P. 363.
- [12] A.N. Belsky, C. Dujardin, C. Pedrini, A. Petrosyan, W. Blanc, J.C. Gacon, E. Auffray, P. Lecoq, N. Garnier, H. Canibano. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **48**, 1095 (2001).

- [13] Y.T. Wu, D.Z. Ding, S.K. Pan, F. Yang, G.H. Ren. *Cryst. Res. Technol.* **46**, 1, 48 (2011).
- [14] O. Sidletskiy, A. Belsky, A. Gektin, S. Neicheva, D. Kurtsev, V. Kononets, C. Dujardin, K. Lebbou, O. Zelenskaya, V. Tarasov, K. Belikov, B. Grinyov. *Cryst. Growth Design* **12**, 4411 (2012).
- [15] O. Sidletskiy, V. Kononets, K. Lebbou, S. Neicheva, O. Voloshina, V. Bondar, V. Baumer, K. Belikov, A. Gektin, B. Grinyov, M. Joubert. *Mater. Res. Bull.* **47**, 3249 (2012).
- [16] G. Zimmerer. *Rad. Measurements* **42**, 859 (2007).
- [17] А.Е. Савон. Автореф. канд. дис. МГУ им. М.В. Ломоносова, М. (2012). 27 с.
- [18] C.U.S. Larsson, A. Beutler, O. Björneholm, F. Federmann, U. Hahn, A. Rieck, S. Verbin, T. Möller. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **337**, 603 (1994).
- [19] J. Holsa. *Inorg. Chim. Acta* **139**, 257 (1987).
- [20] G. Blasse, B.C. Grabmaier. *Luminescent materials*. Springer, Berlin–Heidelberg (1994). P. 233.
- [21] S. Hachani, B. Moine, A. El-Akrmi, M. Ferid. *J. Lumin.* **130**, 1774 (2010).
- [22] В.В. Михайлин, А.Н. Васильев. Введение в спектроскопию твердого тела. Изд-во МГУ, М. (2010). 237 с.
- [23] Д. Шрайвер, П. Эткинс. Теория кристаллического поля. Неорганическая химия. Мир, М. Т. 1. С. 359–679.
- [24] M. Randic. *J. Chem. Phys.* **36**, 2094 (1962).
- [25] L. Zhang, C. Madej, C. Pedrini, C. Dujardin, J.C. Gacon, B. Moine, I. Kamenskikh, A. Belsky, D.A. Shaw, M.A. Mac Donald. *Rad. Eff. Def. Solids* **150**, 47 (1999).
- [26] R.E. Newnham, M.J. Redman, R.S. Roth. *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 253 (1963).
- [27] W.F. Bradley, D.L. Graf, R.S. Roth. *Acta Cryst.* **20**, 283 (1966).
- [28] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, J.C. Cousseins. *J. Solid State Chem.* **128**, 261 (1997).
- [29] M. Ren, J.H. Lin, Y. Dong, L.Q. Yang, M.Z. Su, L.P. You. *Chem. Mater.* **11**, 1576 (1999).
- [30] J.H. Lin, D. Sheptyakov, Y.X. Wang, P. Allenspach. *Chem. Mater.* **16**, 2418 (2004).
- [31] K.C. Mishra, B.G. DeBoer, P.C. Schmidt, I. Osterloh, M. Stephan, V. Eyert, K.H. Johnson. *Phys. Chem.* **102**, 1772 (1998).
- [32] M. Balcerzyk, Z. Gontarz, M. Moszynski, M. Kapusta. *J. Lumin.* **87–89**, 963 (2000).
- [33] Д.А. Спасский, В.С. Левушкина, В.В. Михайлин, Б.И. Заднепровский, М.С. Третьякова. *ФТТ* **55**, 134 (2013).
- [34] A.N. Belsky, O. Krachni, V.V. Mikhailin. *J. Phys.: Cond. Mater.* **5**, 9417 (1993).
- [35] M. Fasoli, A. Vedda, M. Nikl, C. Jiang, B.P. Uberuaga, D.A. Andersson, K.J. McClellan, C.R. Stanek. *Phys. Rev. B* **84**, 081 102 (2011).