

УФ-люминесценция и перенос энергии в процессе ап-конверсии в широкозонных кристаллах, легированных ионами Pr^{3+}

© В.А. Пустоваров, Д.А. Таврунов

Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 05.05.2025 г.

В окончательной редакции 31.10.2025 г.

Принята к публикации 13.03.2026 г.

Приведены результаты исследования межконфигурационной $d-f$ -люминесценции в ультрафиолетовой (УФ) области спектра и переноса энергии между редкоземельными ионами в процессе ап-конверсии в широкозонных соединениях, легированных ионами празеодима. Исследованы соединения с различной кристаллической и электронной структурой, стокова $d-f$ - и $f-f$ -люминесценция которых была изучена ранее. Ап-конверсионная УФ-люминесценция ионов Pr^{3+} при возбуждении лазерным диодом в видимой области спектра была обнаружена в легированных Pr^{3+} кристаллах со структурами граната (нанокристаллы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$, четверная керамика $\text{Gd}_1\text{Y}_2\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$), силикат-апатита ($\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$), ортосиликата (Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5) и бериллата лантана ($\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$). Кроме того, в гадолиний-содержащих матрицах (керамике $\text{Gd}_1\text{Y}_2\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ и CsGd_2F_7) при лазерном двухфотонном возбуждении (450 или 488 nm) наблюдался резонансный перенос энергии между возбужденными состояниями редкоземельных ионов $4f^15d^1(\text{Pr}^{3+}) \rightarrow {}^6P_{7/2}(\text{Gd}^{3+})$ с последующим УФ-излучением 314 nm (переход ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в Gd^{3+}). Такой резонансный перенос энергии $4f^15d^1(\text{Pr}^{3+}) \rightarrow {}^6P_{7/2}(\text{Gd}^{3+})$, межконфигурационная $d-f$ -эмиссия и многофононная релаксация возбужденных состояний $4f^15d^1 \rightarrow {}^3P_J$ с последующим стоковым $f-f$ -излучением в видимом диапазоне являются конкурирующими каналами релаксации электронов из зоны $4f^15d^1(\text{Pr}^{3+})$ возбужденных состояний. Необходимым условием наблюдения ап-конверсионной люминесценции является энергетическое положение зоны возбужденных состояний $4f^15d^1(\text{Pr}^{3+})$ ниже зоны проводимости, не превышающее двукратной энергии переходов ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_J(\text{Pr}^{3+})$, а также низкие эффективности многофононной $4f^15d^1 \rightarrow {}^3P_J$ -релаксации и передачи энергии дефектам кристаллической структуры.

Ключевые слова: ион Pr^{3+} , ион Gd^{3+} , ап-конверсия, межконфигурационная $d-f$ -люминесценция, перенос энергии, широкозонные кристаллы.

DOI: 10.61011/OS.2026.04.63015.8043-25

1. Введение

Ап-конверсионная (антистокова) люминесценция (up-conversion luminescence — UCL) может наблюдаться, когда поглощение двух или более низкоэнергетических фотонов приводит к эмиссии фотона более высокой энергии [1,2]. Такое преобразование поглощенной энергии имеет потенциальное применение в светотехнике, создании скрытых меток, визуализации инфракрасного лазерного излучения, повышении эффективности солнечных батарей, оптической термометрии и т. д. [3]. Для регистрации UCL эффективным является использование примесных ионов Er^{3+} благодаря наличию у них развитой структуры возбужденных электронных состояний и большому времени жизни возбужденного состояния ${}^4I_{11/2}$. Электронные переходы из различных возбужденных состояний формируют UCL преимущественно в зеленой или красной спектральных областях. В то же время использование пары ионов $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ позволяет повысить выход UCL за счет механизма последовательной сенсбилизации, который предполагает поглощение инфракрасного излучения ионом Yb^{3+} и

последующий перенос энергии между ионами Yb^{3+} и Er^{3+} . На эффективность переноса энергии существенное влияние оказывают дефекты кристаллической решетки, выступающие как центры безызлучательной релаксации. Эффективность переноса энергии определяется рядом факторов, связанных как с материалом матрицы (кристаллическая структура, дефектность, размерность, поверхностные эффекты), так и со свойствами примесных ионов (качественный и количественный составы донорно-акцепторных пар, сечение поглощения, квантовый выход и кинетика затухания люминесценции). Синтез различных матриц, определение оптимальных концентраций легирующих примесей, установление роли дефектов кристаллической структуры являются основными задачами для достижения максимальной эффективности переноса энергии, увеличения эффективности UCL.

Подавляющее большинство публикаций последних лет в журналах по оптической и люминесцентной тематике посвящено изучению UCL в видимом спектральном диапазоне, используя в качестве источника возбуждения инфракрасные лазерные диоды, как правило, с длиной

волны 850 или 980 nm. Основная цель этих исследований состоит в повышении эффективности процесса ап-конверсии, что достигается синтезом новых матриц или созданием наилучших условий для повышения эффективности переноса энергии между редкоземельными (РЗ) ионами [4,5]. В то же время работ об изучении возможности наблюдения ап-конверсионной люминесценции в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне (UV-UCL) при облучении материалов фотонами видимого диапазона крайне мало, и вопрос актуален.

Ион Pr^{3+} представляет интерес из-за специфики энергетического положения возбужденных $4f^n$ -состояний и $4f^15d^1$ -зоны смешанной электронной конфигурации. В широкощелевых диэлектрических материалах, допированных ионами Pr^{3+} , возможно наблюдение как яркой стоксовой $f-f$ -люминесценции с 3P_J -, 1D_2 -уровней или каскадной эмиссии фотонов с 1S_0 -уровня с квантовым выходом до двух, так и быстрой ($\tau = 12-20$ ns) межконфигурационной $d-f$ -люминесценции в УФ-диапазоне. Все эти виды люминесценции определяются как относительным расположением 1S_0 -уровня и $4f^15d^1$ -зоны смешанной электронной конфигурации, так и эффективностью переноса энергии с возбужденных состояний ионов Pr^{3+} на центры безызлучательной релаксации [4]. Заселение $4f^15d^1$ -зоны смешанной электронной конфигурации различных РЗ ионов при двухфотонном лазерном возбуждении показывает возможность процесса ап-конверсии [5]. Однако наиболее перспективным в этом плане оказывается использование именно ионов Pr^{3+} [6–15]. Более того, использование ионов Pr^{3+} в процессе ап-конверсии позволило продемонстрировать применение UV-UCL для многочисленных приложений, включая прототипы современных солнечных элементов, биовизуализацию, фотодинамическую терапию и, особенно, микробную инактивацию и ингибирование бактерий [9–11].

В настоящей работе проведен поиск и исследование UV-UCL при лазерном возбуждении кристаллов с различной кристаллической и электронной структурой, легированных ионами Pr^{3+} . В качестве объектов исследования выбраны широкозонные кристаллы и Gd-содержащие соединения, легированные ионами Pr^{3+} , стоксова люминесценция которых ранее была подробно изучена нашей научной группой. Эти материалы являются эффективными быстрыми детекторами и конверторами различных видов ионизирующих излучений.

2. Техника эксперимента

Спектры поглощения регистрировались при комнатной температуре на спектрофотометре Helios-Alpha с программным обеспечением μ Vision 32. Спектры стоксовой фотолюминесценции (ФЛ) в диапазоне 260–900 nm и спектры возбуждения ФЛ (ВФЛ) в диапазоне 230–550 nm измерялись на спектрофлуориметре HORIBA iXR320 FLUOROLOG, оснащенном охла-

ждаемой ПЗС-камерой в качестве детектора и беззодной Хе-лампой 450 W в качестве источника света. Представленные спектры ВФЛ были скорректированы на равное число возбуждающих фотонов с помощью калиброванного фотодиода. На этом же спектрометре регистрировали ап-конверсионную люминесценцию в УФ-диапазоне (230–400 nm). Типичное спектральное разрешение при измерении UV-UCL составляло 1–3 nm, при измерении стоксовой ФЛ не более 1 nm. В качестве источников возбуждения использовали лазерные диоды ($\lambda_{\text{exc}} = 405, 450, 490, 505$ nm, $W \sim 100-300$ mW) в сочетании со светофильтром KV400 (область пропускания выше 400 nm). Мощность лазерного излучения контролировалась измерителем средней мощности и энергии лазерного излучения ИМО-2Н. Для устранения вклада рассеянного света перед входной щелью регистрирующего монохроматора устанавливали светофильтр UFS-1 (область пропускания 220–400 nm). Все спектры UV-UCL, за исключением бериллата лантана, измерены при комнатной температуре. Для измерений при низких температурах использовалась криогенная система замкнутого цикла и высоковакуумный He-криостат производства компании „Trade Engineering“ (Россия) с криоголовкой RDK-205D2 (Япония) под управлением терморегулятора LakeShore 335. Рабочий безмасляный вакуум 10^{-4} Pa поддерживали с помощью турбомолекулярного вакуумного насоса.

3. Результаты экспериментов и обсуждение

3.1. Межконфигурационная $d-f$ (Pr^{3+}) UV-UCL

Монокристаллы бериллата лантана $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5:\text{Pr}^{3+}$ (1%) Значительный интерес к бериллату лантана возник после получения яркого эффекта стимулированного излучения в $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5:\text{Nd}^{3+}$ [16], а также после применения этого кристалла в твердотельной дозиметрии ионизирующих излучений и в качестве быстрого неорганического сцинтиллятора [17]. Были исследованы кристаллы, выращенные методом Чохральского. Данные оптической и люминесцентной спектроскопии $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5:\text{Pr}^{3+}$ суммированы в работе [18]. Ширина запрещенной зоны $E_g = 6.8$ eV. Состояние 1S_0 (Pr^{3+}) расположено на 1.5 eV выше зоны $4f^15d^1$ -состояний. В связи с этим гипотетический переход на уровень 1S_0 полностью подавлен гораздо более интенсивными межконфигурационными переходами $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$.

На рис. 1 представлены спектры поглощения $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5:\text{Pr}^{3+}$ в сравнении с чистым кристаллом, спектры стоксовой ФЛ и UV-UCL, а также спектры возбуждения стоксовой ФЛ. В спектре поглощения проявляются как $f-f$ -, так и межконфигурационные $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ -переходы в ионах Pr^{3+} . Урбаховский край фундаментального поглощения в чистом кристалле лежит ниже 230 nm. В спектрах стоксовой ФЛ ярко

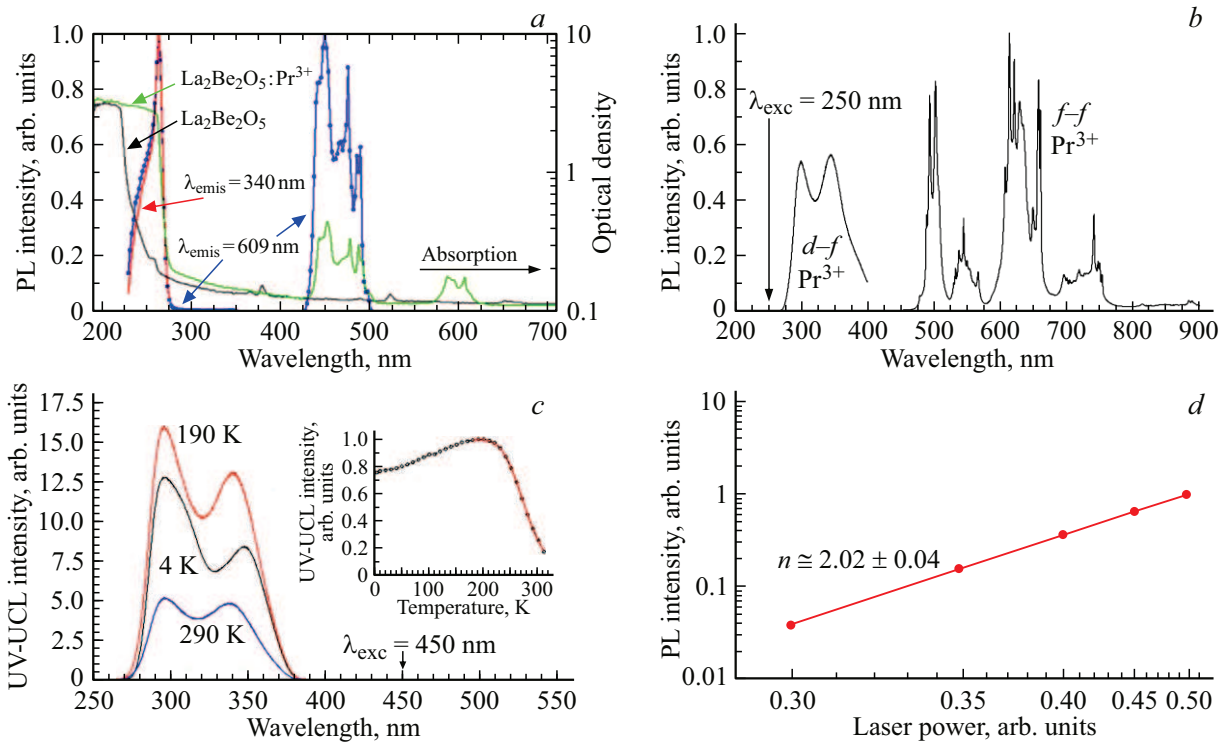


Рис. 1. Монокристалл $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5:\text{Pr}^{3+}$: (a) спектры поглощения и возбуждения стоксовой ФЛ, (b) спектры стоксовой ФЛ при $\lambda_{\text{exc}} = 250 \text{ nm}$, (c) спектры UV-UCL при разных температурах при $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ (на вставке — температурная зависимость интегральной UV-UCL и ее аппроксимация в области тушения формулой Мотта), (d) зависимость выхода UV-UCL от плотности возбуждения.

проявляются излучательные $f-f$ -переходы и широкие полосы $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ -эмиссии в Pr^{3+} . Спектр возбуждения стоксовой ФЛ показывает, что $f-f$ -ФЛ эффективно возбуждается при заселении как 3P_J -состояний (область 440–490 nm), так и $4f^15d^1$ -состояний (область 230–270 nm). Из рис. 1 следует, что лазерное 450 nm-возбуждение обеспечивает переходы с уровней 3H_4 основного состояния на терм 3P_2 возбужденного состояния иона Pr^{3+} . Далее, существуют два процесса двухфотонного заселения $4f^15d^1$ -состояний, механизмы которых рассмотрены, например, в работах [7,10]. При поглощении возбужденного состояния (так называемый the excited state absorption — ESA-механизм) ион Pr^{3+} в состоянии 3P_J поглощает другой фотон и возбуждается в зону $4f^15d^1$ -состояний. Таким образом, наблюдаются две последовательные стадии возбуждения на одном ионе Pr^{3+} : $^3H_4 \rightarrow ^3P_J \rightarrow 4f^15d^1$. При передаче энергии в процессе ап-конверсии (the energy transfer up-conversion — ETU-механизм) два соседних иона Pr^{3+} поглощают возбуждающее излучение и переходят в возбужденные состояния 3P_J . Затем один из этих ионов безызлучательно возвращается в основное состояние и передает энергию соседнему иону Pr^{3+} , который возбуждается в более высокое $4f^15d^1$ -состояние. Спектрально-кинетические эксперименты позволяют установить механизм заселения $4f^15d^1$ -состояний [8–13]. ESA является доминирующим процессом ап-конверсии для низкой

концентрации Pr^{3+} , а ETU является доминирующим механизмом для более высокой концентрации Pr^{3+} -ионов. Так как концентрация ионов Pr^{3+} низка, мы полагаем, что в $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5:\text{Pr}^{3+}$ реализуется ESA-механизм. Как результат, UV-UCL наблюдается в виде широких полос, полностью соответствующих спектру стоксовой $4f^15d^1-4f^2$ -ФЛ (рис. 1).

Зависимость выхода UV-UCL от мощности возбуждения важна при изучении процесса ап-конверсии. На рис. 1, d показана зависимость выхода 340 nm UV-UCL от плотности возбуждения лазерного диода с $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$. Известно, что интенсивность UV-UCL (I) пропорциональна n -й степени мощности накачки (W), где n — число фотонов, необходимых для получения одного фотона ап-конверсии. Значение n можно определить из наклона линейного графика зависимости $I = f(W)$ в двойных lg-координатах. Рассчитанное значение наклона составляет 2.02 ± 0.04 ($R^2 = 0.999$), что указывает на то, что в процессе ап-конверсии участвуют два возбуждающих фотона видимого диапазона.

Спектры UV-UCL при разных температурах при возбуждении лазером с $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ показаны на рис. 1, c. При понижении температуры ниже 190 K максимум длинноволновой полосы смещается в длинноволновую область и наблюдается $\sim 25\%$ -падение интегрального выхода UV-UCL. При температурах выше 200 K интегральный выход UV-UCL падает. Температурная зависи-

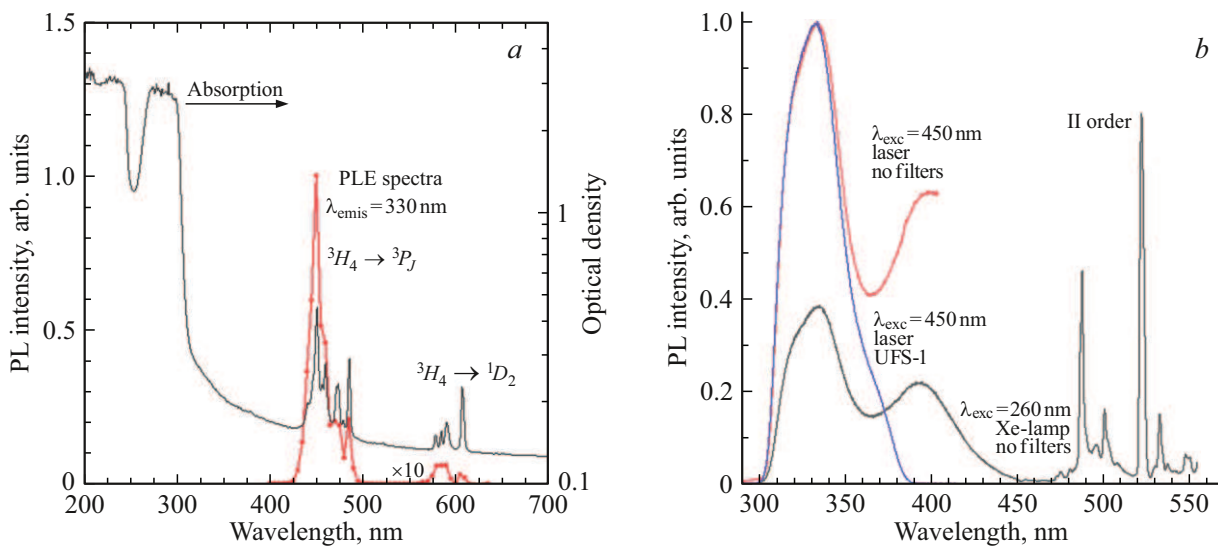


Рис. 2. Монокристалл $Y_3Al_5O_{12}:Pr^{3+}$: (a) спектры поглощения и возбуждения UV-UCL, (b) спектры стоксовой ФЛ (280–560 nm) при $\lambda_{exc} = 260$ nm и UV-UCL (laser, $\lambda_{exc} = 450$ nm).

мость выхода UV-UCL на этом участке прекрасно аппроксимируется известной формулой Мотта с энергией активации 314 meV, описывающей конкуренцию излучательных и безызлучательных электронных переходов (рис. 1, с, вставка, красная линия). На этом основании можно полагать, что при повышении температуры выше 200 K тушение UV-UCL вызвано ростом вероятности переноса энергии с состояний $4f^15d^1$ (Pr^{3+}) на дефекты — центры безызлучательной релаксации, или, второй вариант, этот эффект является следствием конкуренции между UV-UCL и релаксацией метастабильного возбужденного состояния 3P_0 путем радиационных и безызлучательных переходов [19].

Кристаллы со структурой граната Кристаллы со структурой граната, допированные Pr^{3+} , были одними из первых, в которых была зарегистрирована UV-UCL [6]. Поэтому в наших экспериментах в качестве эталона служил коммерческий иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}:Pr^{3+}$, легированный 1% Pr. На рис. 2 представлены спектры поглощения, стоксовой ФЛ, UV-UCL, а также спектр возбуждения UV-UCL, измеренный с помощью Хе-лампы. В спектре поглощения ярко проявляются как $f-f$, так и межконфигурационные $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ -переходы. В спектрах стоксовой ФЛ наблюдаются излучательные $f-f$ -переходы и широкие полосы эмиссии $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ (Pr^{3+}). Спектр UV-UCL в области 270–410 nm при лазерном возбуждении $\lambda_{exc} = 450$ nm полностью соответствует спектру стоксовой ФЛ. Выход UV-UCL достаточно высок, что позволило нам наблюдать UV-UCL даже при использовании Хе-лампы в качестве источника возбуждения и выполнить измерение спектра возбуждения UV-UCL. Отметим, что в литературе подобные спектры возбуждения UCL с применением газоразрядных источников

света не представлены. Этот спектр показан на рис. 2, a в сравнении со спектром поглощения. Видна четкая корреляция пиков в спектре возбуждения UCL и положения возбужденных 3P_J - и 1D_2 -уровней иона Pr^{3+} в спектре поглощения. Длина волны 450 nm соответствует заселению возбужденных 3P_2 -состояний. Последующие быстрая релаксация на уровень 3P_0 и двухфотонное поглощение обеспечивают реализацию ESA-механизма для заселения зоны $4f^15d^1(Pr^{3+})$ -состояний. В то же время при возбуждении 1D_2 -состояния мы наблюдали очень слабую UV-UCL (на уровне не более $\sim 1\%$ от интенсивности UV-UCL при возбуждении состояний 3P_J). Это свидетельствует, что в $Y_3Al_5O_{12}:Pr^{3+}$ двухфотонное возбуждение уровня 1D_2 обеспечивает заселение $4f^15d^1(Pr^{3+})$ -состояний. Возможность реализации такого процесса определяется положением зоны смешанной $4f^15d^1(Pr^{3+})$ -конфигурации. Детальное обсуждение участия уровня 1D_2 в ап-конверсионном процессе в различных матрицах рассмотрено в работе [15].

Антистоксова $d-f$ -ФЛ в кристаллах $Lu_3Al_5O_{12}:Pr^{3+}$ (1% Pr) со структурой граната детально была исследована в диапазоне температур 80–500 K в работе [20]. На основе этих данных мы исследовали UV-UCL в микропорошках $Lu_3Al_2Ga_3O_{12}:Pr^{3+}$. На рис. 3 показаны спектры стоксовой ФЛ в области переходов $f-f$ (450–720 nm) и $d-f$ (250–400 nm), для сравнения показан спектр UV-UCL при лазерном возбуждении ($\lambda_{exc} = 450$ nm). Спектры измерены на одной и той же установке с одинаковым спектральным разрешением. Видно, что в области $d-f$ -переходов они хорошо коррелируют. В то же время форма спектра UV-UCL отличается в длинноволновой области. Отсюда следует, что межконфигурационные переходы из $4f^15d^1$ -зоны смешанной электронной конфигурации на уровни основного состояния 3H_J , формирующие стоксову люминес-

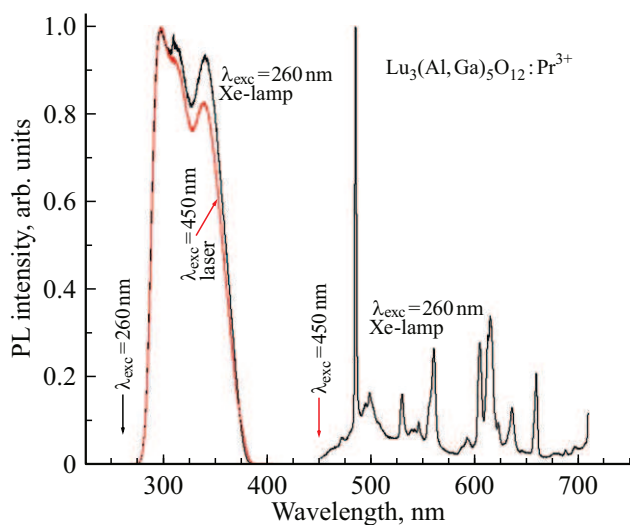


Рис. 3. Монокристалл $\text{Lu}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$: спектры стоксовой ФЛ при $\lambda_{\text{exc}} = 260 \text{ nm}$ и UV-UCL при возбуждении лазером $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$.

ценцию и UV-UCL, происходят с разной вероятностью или наблюдаются из различных $4f^15d^1$ -состояний зоны смешанной электронной конфигурации.

Кристаллы со структурой ортосиликата Кристаллы $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ со структурой ортосиликата были одними из первых, где UV-UCL была обнаружена с применением Ar^+ -лазера ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$) в качестве источника возбуждения [7]. В этой работе для кристаллов с разной концентрацией Pr^{3+} были измерены зависимости выхода UV-UCL от мощности накачки, сделан вывод, что при низкой концентрации ESA-механизм является доминирующим в процессе ап-конверсии, а механизм с переносом энергии (ETU) актуален при более высокой концентрации Pr^{3+} (1 mol.% и более). Спектроскопия с временным разрешением использовалась для различения ETU и ESA. Кинетика UV-UCL при импульсном возбуждении лазером 488 nm содержит экспоненциальное наносекундное затухание, но без стадии нарастания. Это позволило исключить ETU-механизм в процессе ап-конверсии в $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ (1% Pr) [7,10].

На основе этих данных для исследования UV-UCL в кристаллах со структурой ортосиликата был выбран нанокристаллический $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ (1% Pr), синтезированный золь-гель-методом. Нанокристаллический $\text{X}_2\text{LSO}:\text{Pr}^{3+}$ относится к новому классу наноразмерных оптических материалов с потенциальными применениями в сцинтилляторах и рентгеновских люминофорах. Спектроскопические данные, характеристики этого нанокристалла (средний размер зерна $\sim 45 \text{ nm}$) подробно описаны в работе [21]. На рис. 4, а представлены спектры стоксовой ФЛ в области $d-f$ - и $f-f$ -переходов, а также спектры UV-UCL Pr^{3+} -иона. Интенсивная UV-UCL наблюдается при лазерном возбуждении с $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$.

Спектр стоксовой $d-f$ -ФЛ и спектр UV-UCL охватывают одну спектральную область, однако форма спектров в длинноволновой части несколько отличается. Как и в кристаллах со структурой граната, этот факт может указывать, что $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ -переходы, формирующие стоксовую люминесценцию и UV-UCL, происходят из различных состояний $4f^15d^1$ -зоны смешанной электронной конфигурации. Другая возможная причина длинноволнового смещения спектра — влияние реабсорбции (перепоглощение ионами Pr^{3+}), на возможность которой указывалось при исследовании UV-UCL в кристаллах со структурой граната [20].

Кристаллы со структурой апатита В качестве примера соединения с кристаллической структурой апатита был выбран $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (LLSO), легированный 1% Pr. Подробные данные об люминесцентной спектроскопии и характеристики кристаллической структуры описаны в нашей работе [22]. LLSO относится к семейству щелочных/щелочно-земельных двойных силикатов, содержащих трехвалентные PЗ-ионы, и характеризуется кристаллической структурой апатита и общей формулой $\text{ARE}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (A — щелочной металл) или $\text{AE}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (AE — щелочно-земельный металл). Одна из наиболее привлекательных особенностей LLSO и других PЗ-оксиапатитов, делающая их перспективными для различных приложений, связана с возможностью включения трехвалентных примесных PЗ-ионов без необходимости компенсации заряда. Это позволяет выращивать большие объемные кристаллы, легированные оптически активными PЗ-ионами, при высокой концентрации легирования. Структура апатита LLSO характеризуется наличием двух координационных геометрий для катионных позиций. Первая позиция занята исключительно La^{3+} , координированным семью ионами кислорода, образуя искаженную пентагональную бипирамиду (позиции $6h$), в то время как вторая — занята частично ионами La^{3+} (75%) и Li^+ (25%) в случайном распределении и является девятикоординированной (позиции $4f$) [22]. Этот частичный структурный беспорядок создает возмущение кристаллического поля вокруг PЗ-ионов, замещающих La^{3+} в обеих позициях, и приводит к заметному уширению спектральных линий $f-f$ -переходов даже при низкой температуре.

В подобных кристаллах со структурой апатита UV-UCL $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ ранее была исследована в порошках $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Pr}^{3+}$, синтезированных с помощью золь-гель-техники с различными концентрациями Pr^{3+} (0–2%) [14]. Действительно, были идентифицированы два различных типа центров ФЛ Pr^{3+} , которые замещают ионы Y в двух различных узлах решетки: $4f$ и $6h$. Ионы Pr^{3+} в узле $4f$ проявляют только $f-f$ -излучение, тогда как ионы в узле $6h$ имеют ФЛ преимущественно в УФ-диапазоне. Механизмы ап-конверсии были проанализированы с учетом концентраций Pr^{3+} и режима возбуждения. Было обнаружено, что

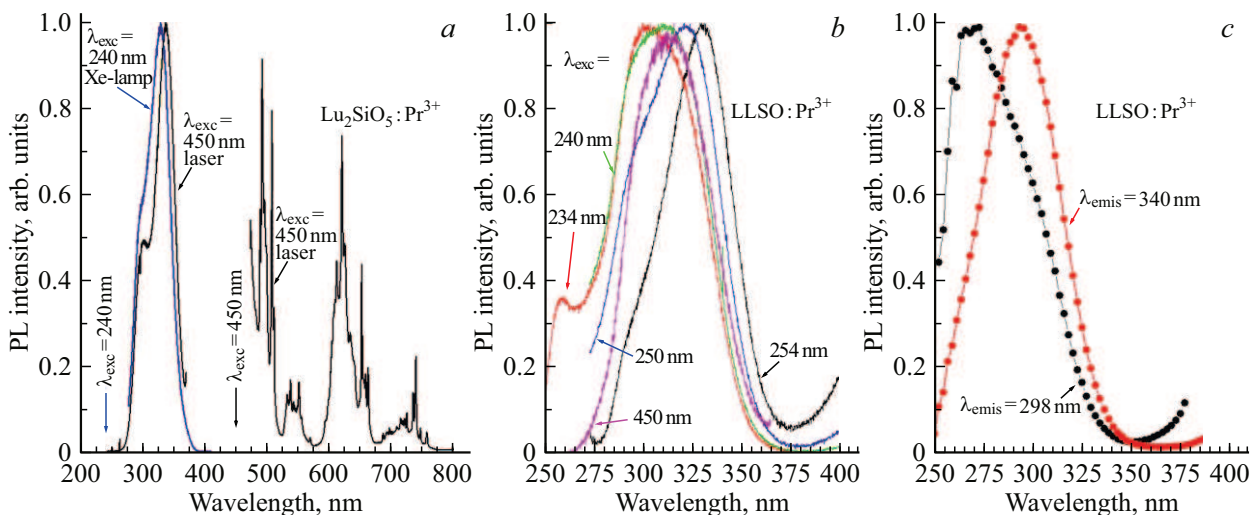


Рис. 4. (а) Нанокристалл $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ (1 mol.%): спектр стоксовой ФЛ (280–420 nm) при $\lambda_{\text{exc}} = 240$ nm, спектры UV-UCL и $f-f$ -эмиссии при лазерном возбуждении $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm; (b) $\text{LLSO}:\text{Pr}^{3+}$ (1% Pr): спектры стоксовой ФЛ при возбуждении фотонами с разной длиной волны (λ_{exc}) и спектр UV-UCL при $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm, (c) спектры возбуждения ФЛ.

в $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Pr}^{3+}$ ESA-механизм является основным в процессе ап-конверсии [14].

Спектры стоксовой ФЛ и спектры возбуждения $d-f$ -люминесценции $\text{LLSO}:\text{Pr}^{3+}$ (1% Pr) представлены на рис. 4, b и 4, c соответственно. Спектр стоксовой ФЛ содержит группу широких полос в УФ-области, соответствующих межконфигурационной $d-f$ -люминесценции Pr^{3+} , и набор интенсивных линий в видимой области, соответствующих внутриконтинуальным $f-f$ -переходам (на рисунке не показаны). Как указывалось выше [22], позиция возбужденных $4f^15d^1$ -состояний Pr^{3+} -ионов в $\text{LLSO}:\text{Pr}^{3+}$ сильно зависит от локального координационного окружения, в результате чего в спектре ФЛ наблюдается проявление ионов Pr^{3+} , занимающих две неэквивалентные кристаллографические позиции вместо ионов La^{3+} . Длинноволновые перекрывающиеся полосы, центрированные на 330 и 305 nm, соответствуют ФЛ ионов Pr^{3+} , занимающих $4f$ -позицию вместо ионов La^{3+} . Коротковолновые полосы 300 и 260 nm соответствуют ФЛ ионов Pr^{3+} , занимающих $6h$ -позицию. Подобная картина наблюдается и в кристаллах $\text{LLSO}:\text{Pr}^{3+}$ с меньшей концентрацией активатора (0.1% Pr). Спектры возбуждения ФЛ для каждой пары УФ-полос заметно отличаются (рис. 4, c). Как следует из спектров возбуждения $d-f$ -люминесценции, двухфотонное возбуждение UV-UCL лазером с $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm обеспечивает заселение возбужденных $4f^15d^1$ -состояний ионов Pr^{3+} в каждой позиции. Однако полоса эмиссии в спектре UCL центрирована в более коротковолновой области. На основе этого можно заключить, что при процессе ап-конверсии наблюдается $d-f$ -эмиссия ионов Pr^{3+} , занимающих преимущественно $6h$ -позицию. Этот вывод согласуется с результатом исследования UV-UCL в кристаллах $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Pr}^{3+}$, имеющих подобную структуру апатита [14].

Как указывалось выше, спектр стоксовой ФЛ при $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm содержит линии $f-f$ -переходов в области 460–750 nm. Они полностью идентифицируются как электронные переходы в ионе Pr^{3+} . Однако эти линии заметно шире в сравнении со спектрами ФЛ в области $f-f$ -переходов в исследованных выше соединениях или в сравнении с литературными данными. Как отмечалось в [22,23], это характерно для кристаллов со структурой апатита, легированных различными РЗ-ионами. Частичный структурный беспорядок вызывает возмущение кристаллического поля вокруг ионов Pr^{3+} в обеих позициях, что приводит к неоднородному уширению линий $f-f$ -переходов.

3.2. Передача энергии $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ в процессе ап-конверсии в Gd-содержащих соединениях

Как показано в очень ограниченном числе работ (см., например, [8,12,24]), в Gd-содержащих матрицах, допированных ионами Pr^{3+} , возможно наблюдение UV-UCL ионов Gd^{3+} при лазерном двухступенчатом возбуждении ионов Pr^{3+} в видимом спектральном диапазоне с длиной волны 450 nm. Межконфигурационные переходы $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ в Pr^{3+} перекрываются с электронными переходами $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J, ^6D_J$ в Gd^{3+} , что может приводить к эффективному резонансному переносу энергии. Таким образом, может наблюдаться $f-f$ -ФЛ ионов Gd^{3+} , возбуждаемых видимым светом в процессе ап-конверсии.

Керамика $\text{Gd}_1\text{Y}_2\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, легированная ионами Pr^{3+} Для изучения эффективности переноса энергии $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ в процессе ап-конверсии были выбраны

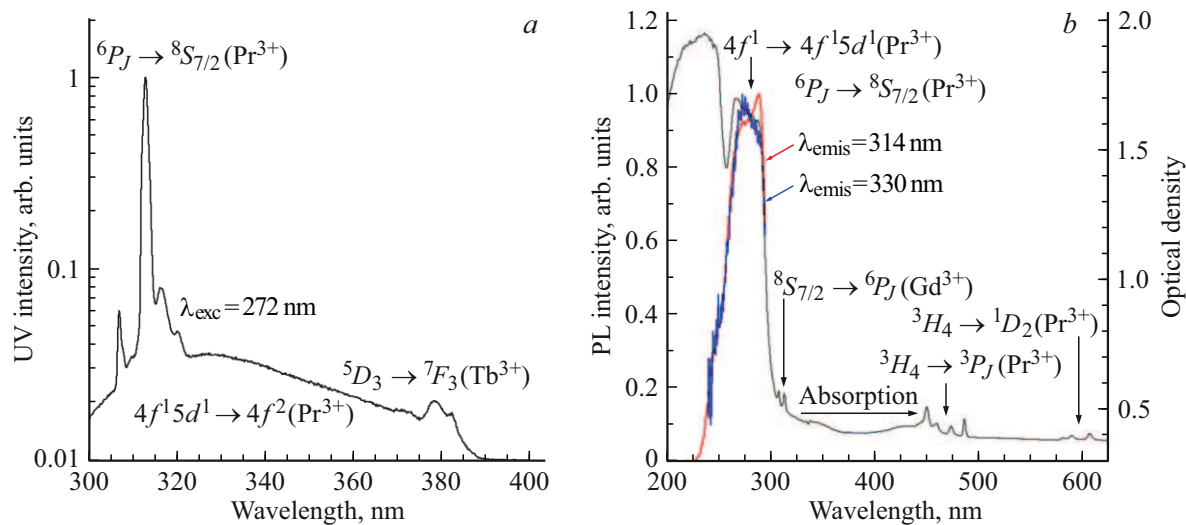


Рис. 5. (a) $Gd_1Y_2Al_2Ga_3O_{12}:Pr_{0.01}$: фрагмент спектра стоксовой ФЛ при $\lambda_{exc} = 272$ nm; (b) спектры поглощения и возбуждения ФЛ ($\lambda_{emis} = 330$ nm).

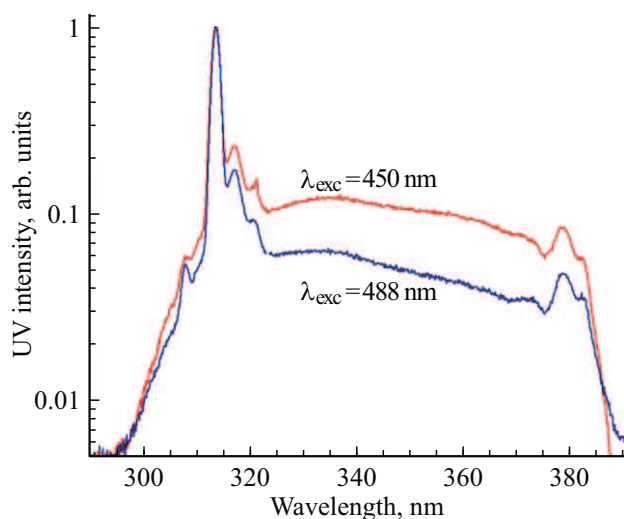


Рис. 6. Спектры UV-UCL $Gd_1Y_2Al_2Ga_3O_{12}:Pr_{0.01}$ при двухфотонном возбуждении лазерным диодом 450 или 488 nm.

образцы четверной керамики $Gd_1Y_2Al_2Ga_3O_{12}$ со структурой граната, допированные ионами Pr^{3+} . Синтез, методика получения прозрачной керамики, аттестация образцов, данные рентгеновского дифракционного анализа описаны в работах [25–28]. Здесь же представлены результаты исследования стоксовой люминесценции при разных видах возбуждения, доказана высокая эффективность переноса энергии между РЗ-ионами и показана возможность применения этой сцинтилляционной керамики для детектирования рентгеновского, гамма- и нейтронного излучений.

На рис. 5,а показан фрагмент спектра стоксовой УФ–ФЛ при внутрицентровом возбуждении ионов Gd^{3+} фотонами с $\lambda_{exc} = 272$ nm (переходы $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$).

Спектр ФЛ содержит основную узкую интенсивную линию 314 nm (переход $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ в Gd^{3+}) на фоне слабой широкой полосы, центрированной в области 330 nm. Эта полоса соответствует излучательным межконфигурационным переходам из зоны смешанной электронной конфигурации в основное состояние иона Pr^{3+} $4f^{15}d^1 \rightarrow 4f^2$. Действительно, спектры возбуждения ФЛ в сравнении со спектром поглощения показывают, что линия 314 nm, как и широкая полоса 330 nm, возбуждаются исключительно в области электронных переходов $4f^2 \rightarrow 4f^{15}d^1$ (Pr^{3+}) (рис. 5, b). В видимом спектральном диапазоне спектр ФЛ при $\lambda_{exc} = 272$ nm (на рисунке не показан) содержит типичную группу узких линий, соответствующих излучательным переходам из 3P_J -, 1D_2 -состояний иона Pr^{3+} . Спектр поглощения (рис. 5, b) показывает наличие внутриконтинуальных $f-f$ -переходов в ионах Pr^{3+} (область 600 nm и 450–490 nm), в ионах Gd^{3+} (область 310 nm), их позиция полностью соответствует известной диаграмме Дике. Интенсивное поглощение в области 290 nm связано с межконфигурационными $f-d$ -переходами в ионах Pr^{3+} . Наблюдаемые электронные переходы на рисунке отмечены.

На рис. 6 показаны спектры UV-UCL $Gd_1Y_2Al_2Ga_3O_{12}:Pr_{0.01}$ при возбуждении лазерным диодом с длинами волн 450 или 488 nm. Как и в спектре стоксовой ФЛ, в спектре UV-UCL доминирует интенсивная линия 314 nm, соответствующая электронным переходам $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ в ионах Gd^{3+} . Это есть результат переноса энергии с $4f^{15}d^1$ -состояний иона Pr^{3+} на возбужденные 6I_J -, 6D_J -состояния иона Gd^{3+} . Схематическая диаграмма уровней энергии этих ионов и соответствующие электронные переходы в поглощении и эмиссии показаны на рис. 7.

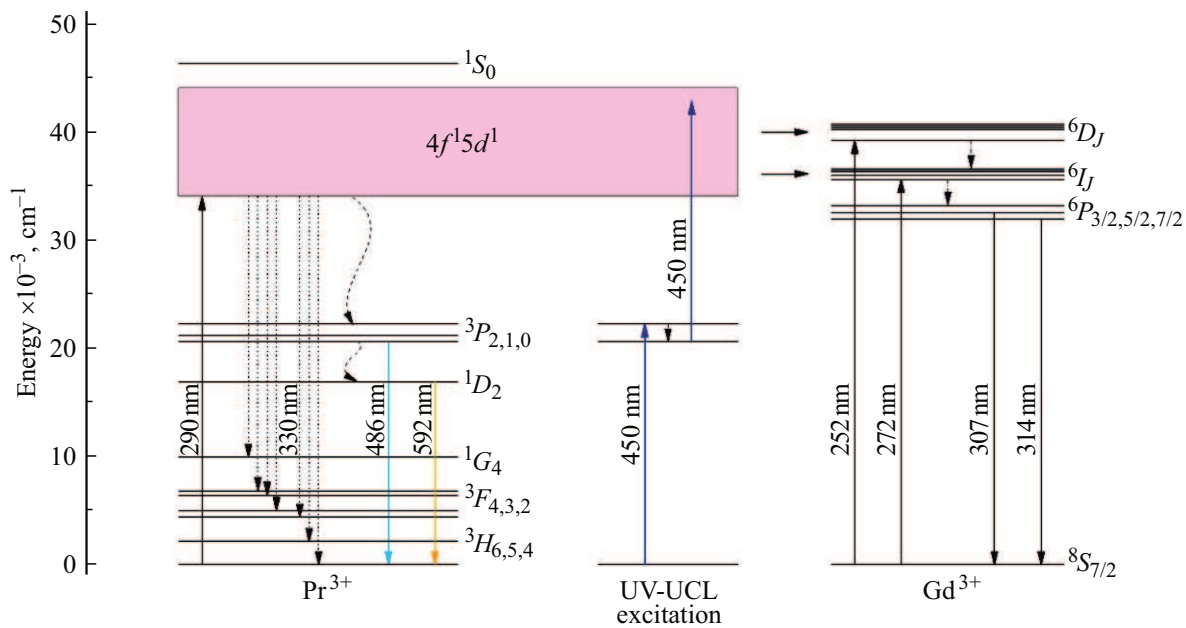


Рис. 7. Схематическая диаграмма электронных состояний ионов Pr^{3+} и Gd^{3+} и соответствующие электронные переходы в поглощении и эмиссии.

Следует отметить, что выход UV-UCL зависит от концентрации гадолиния в составе матрицы. Наибольший выход достигается при соотношении $\text{Gd}/\text{Y} = 1/2$. Важно, что такой же результат наблюдается и при прямом внутрицентровом возбуждении состояний $4f^15d^1$ (Pr^{3+}) фотонами с $\lambda_{\text{exc}} = 272 \text{ nm}$ ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ -переход в Gd^{3+}), когда регистрируется 314 nm-стоксова эмиссия, или даже в спектрах рентгенолюминесценции. То есть, выход UV-UCL определяется не только переносом энергии между РЗ-ионами, но и вероятностью излучательных электронных переходов $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ (Gd^{3+}).

Интенсивная линия 314 nm в спектре UV-UCL наблюдается на фоне слабой широкой полосы, которая соответствует межконфигурационным $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ -переходам в ионе Pr^{3+} . Помимо этой широкой полосы как в спектре стоксовой ФЛ, так и в спектре UV-UCL присутствует линия 380 nm, ее положение по длине волны точно соответствует излучательным переходам $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ в ионах Tb^{3+} , присутствующих в качестве неконтролируемой примеси в исходных компонентах (прекурсорах) при синтезе керамики. Перенос энергии $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ в исследуемой керамике хорошо изучен, и его высокая эффективность подтверждена [25–27]. Поэтому для изучения роли соактиваторов в процессе ап-конверсии была изучена зависимость выхода UV-UCL на примере образцов, содопированных ионами Ce^{3+} или Tb^{3+} . Концентрация соактиваторов была постоянной ($\text{Ce}^{3+} = 0.01$, $\text{Tb}^{3+} = 0.1$ formula units (f.u.)), а концентрация Pr^{3+} варьировала. В образцах с низким содержанием ионов Pr^{3+} ($10^{-3} - 10^{-2}$ f.u.) UV-UCL не наблюдалась. UV-UCL (линия 314 nm) с очень низким выходом наблюдалась, лишь когда концентрация

Pr^{3+} повышалась до 0.1 f.u. То есть, при введении соактиваторов наблюдалось или полное отсутствие, или резкое падение выхода UV-UCL. Это связано с высокой эффективностью переноса энергии $\text{Gd}^{3+} \rightarrow (\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+})$ в исследуемой керамике, как это показано при исследовании стоксовой люминесценции [16]. Поэтому при лазерном возбуждении 450 nm в процессе ап-конверсии реализуется последовательный перенос энергии между РЗ-ионами: $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$. То есть, в присутствии соактиватора появляется альтернативный канал релаксации возбужденных состояний 3P_J (Pr^{3+}). В то же время, по-видимому, существует и более простой механизм тушения UV-UCL при введении содопанта. Он заключается в том, что излучение лазера 450 nm напрямую поглощается ионами Ce^{3+} или Tb^{3+} (внутрицентровые $f-d$ - или $f-f$ -переходы соответственно). Они имеют полосы поглощения в этой области [29], в результате чего эффективность заселения состояний $4f^15d^1$ (Pr^{3+}) падает.

Соотношение интенсивности линии 314 nm и широкой УФ-полосы зависит от длины волны возбуждения лазером 450 или 488 nm одинаковой мощности (рис. 6). При возбуждении лазером 488 nm интегральный выход широкой полосы ФЛ, измеренный в диапазоне 315–378 nm, в 1.7 раза ниже, чем при возбуждении лазером 450 nm. Поглощение 450 nm соответствует электронному переходу $4f^2 \rightarrow ^3P_2$, после чего наблюдается релаксация на 3P_0 -состояния, и при поглощении второго фотона реализуется ESA-механизм ап-конверсионного процесса, как показано на диаграмме электронных состояний ионов Pr^{3+} и Gd^{3+} (рис. 7). Поглощение 488 nm соответствует электронному переходу $4f^2 \rightarrow ^3P_0$, и при поглощении

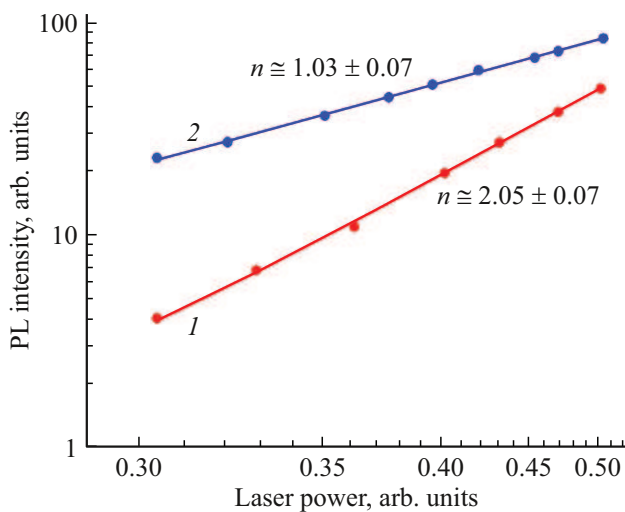


Рис. 8. Зависимости выходов UV-UCL (314 nm) (1) и стоксовой ФЛ (переход $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) (2) от мощности возбуждения лазером 450 nm в $Gd_1Y_2Al_2Ga_3O_{12}:Pr_{0.01}$.

второго фотона также реализуется ESA-механизм процесса ап-конверсии. Но при этом нельзя исключать участия возбужденных уровней 1D_2 (Pr^{3+}) в процессе ап-конверсии, на такую возможность указывается в [15]. В любом случае, двухфотонное возбуждение обеспечивает заселение электронных состояний $4f^15d^1$ -зоны смешанной электронной конфигурации, что следует из наблюдаемых UV-UCL спектров и дополнительно из спектров возбуждения стоксовой ФЛ (рис. 5, b). Но при возбуждении 488 nm в отличие от возбуждения 450 nm заселяются нижние состояния $4f^15d^1$ -зоны. Это меняет вероятность релаксации электронов из возбужденных состояний $4f^15d^1$ по трем конкурирующим каналам: резонансный перенос энергии $4f^15d^1$ (Pr^{3+}) на возбужденные состояния Gd^{3+} , межконфигурационная $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ УФ-люминесценция и многофотонная релаксация $4f^15d^1 \rightarrow ^3P_0 \rightarrow ^1D_2$ с последующей стоксовой $f-f$ -эмиссией в видимом спектральном диапазоне. Спектры возбуждения линии 314 nm и широкой полосы в области 330 nm в сравнении со спектром поглощения показаны на рис. 5, b. Наблюдается четкая корреляция этих спектров. То есть, обе полосы эмиссии возбуждаются исключительно в области межконфигурационных $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ -переходов. Это доказывает, что стоксова ФЛ Gd^{3+} и эмиссия Gd^{3+} в результате процесса ап-конверсии являются результатом переноса энергии $4f^15d^1$ (Pr^{3+}) \rightarrow $^6P_J, ^6I_J, ^6D_J$ (Gd^{3+}).

Далее нами была измерена зависимость выхода UV-UCL от длины волны лазерного возбуждения. При одинаковой мощности лазера выход UV-UCL при $\lambda_{exc} = 450$ или 488 nm практически одинаков, в то время как при $\lambda_{exc} = 405$ nm он составляет менее 1%, при $\lambda_{exc} = 505$ nm — менее 0.1%, а при $\lambda_{exc} = 512$ nm UV-UCL не наблюдается. В сравнении со спектром поглощения (рис. 5, b) это указывает, что заселение возбуж-

денных состояний $4f^15d^1$ (Pr^{3+}) происходит исключительно через уровни 3P_J (Pr^{3+}) (электронные переходы $^3H_4 \rightarrow ^3P_J$).

Соотношение между интенсивностью UV-UCL на длине волны 314 nm и мощностью накачки лазера с $\lambda_{exc} = 450$ nm показано на рис. 8. Рассчитанное значение наклона $n = 2.05 \pm 0.07$ ($R^2 = 0.999$), это указывает, что в процессе ап-конверсии участвуют два фотона. В то же время для стоксовой $f-f$ (Pr^{3+})-люминесценции (переход $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) значение $n = 1.03 \pm 0.07$ ($R^2 = 0.999$), что свидетельствует о линейном однофотонном процессе возбуждения стоксовой ФЛ.

Кристаллы фторидов, оксидов, фосфатов Процесс ап-конверсии эффективен во фторидных матрицах, легированных ионами Pr^{3+} [12,13]. В качестве примера для изучения UCL во фторидах нами был выбран микрокристаллический $CsGd_2F_7:Pr^{3+}$ (2% Pr). Спектроскопические свойства, дозиметрические характеристики при разных концентрациях Pr^{3+} подробно изучены нами в [30,31]. Здесь же описаны методика синтеза, кристаллическая структура, приведены результаты сайт-селективной $f-f$ -люминесцентной спектроскопии. Спектр стоксовой ФЛ при возбуждении лазером с $\lambda_{exc} = 450$ nm характеризуется набором узких линий, соответствующих внутриконфигурационным $f-f$ -переходам из 3P_0 - и 1D_2 -состояний Pr^{3+} . В спектре UV-UCL наблюдается линия 314 nm, соответствующая электронным переходам $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ в Gd^{3+} . То есть, наблюдается перенос энергии $4f^15d^1$ (Pr^{3+}) \rightarrow $^6P_{7/2}$ (Gd^{3+}). Однако выход UV-UCL очень низок относительно стоксовой $f-f$ -люминесценции. Можно полагать, что двухфотонное 450 nm-лазерное поглощение возбуждает лишь самые нижние состояния $4f^15d^1$ -зоны, эффективность переноса энергии между РЗ-ионами низка на фоне эффективной релаксации $4f^15d^1$ (Pr^{3+}) \rightarrow $^3P_0, ^1D_2$ с последующей $f-f$ -эмиссией. Действительно, как показано в [32], начало полосы $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ -переходов в спектре поглощения фторида $CsGd_2F_7:Pr^{3+}$ расположено вблизи 220 nm, поэтому в спектре ФЛ наблюдаются лишь переходы $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ в ионах Gd^{3+} , в то время как межконфигурационные переходы отсутствуют [32]. Это подтверждают исследования UCL и во фториде $K_2GdF_5:Pr^{3+}$. Мы не обнаружили UCL в этом соединении. Действительно, как показывают исследования „quantum-cutting“ [33], зона состояний $4f^15d^1$ (Pr^{3+}) в $K_2GdF_5:Pr^{3+}$ лежит в более коротковолновой области — ниже 230 nm.

Тщательный поиск UV-UCL был проведен в ряде других широкозонных соединениях, допированных ионами Pr^{3+} .

Из оксидов был выбран монокристалл $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO). Это известный сцинтилляционный кристалл, его оптические свойства хорошо изучены [34,35]. В кристаллах BGO: Pr^{3+} при $\lambda_{exc} = 450$ nm ярко проявляется характерная $f-f$ -люминесценция, спектры измеренной

стоксовой ФЛ ионов Pr^{3+} соответствуют данным работы [36], однако UV-UCL нами не была обнаружена. Спектры поглощения показывают, что $4f^15d^1$ -зона состояний смешанной электронной конфигурации в ВГО лежит выше энергии межзонных переходов ($E_g = 4.8 \text{ eV}$ при комнатной температуре [35]), т.е. попадает в зону проводимости. Очевидно, такая ситуация типична и для других оксидов с относительно небольшой энергией E_g .

Данные ФЛ-спектроскопии кристаллов SrF_2 , допированных РЗ-ионами, хорошо известны [37,38]. Мы провели поиск UV-UCL в кристаллах SrF_2 , содопированных 0.1% Pr и 0.01% Gd, выращенных по методике [37,38]. При $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$ (внутрицентровое $f-d$ -поглощение в Pr^{3+}) наблюдаются стоксова $d-f$ -ФЛ, интенсивная $f-f$ -эмиссия Pr^{3+} , а также слабая линия 313 nm стоксовой ФЛ Gd^{3+} . Однако UV-UCL нами не обнаружена при лазерном возбуждении 450 nm. Можно полагать, что эффективный канал релаксации $4f^15d^1 (\text{Pr}^{3+}) \rightarrow {}^3P_0, {}^1D_2$ преобладает, и $d-f$ -люминесценция имеет низкий выход.

Поиск UV-UCL был проведен и в ряде фосфатов — $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$, KLuP_2O_7 , LiSrPO_4 , допированных Pr^{3+} . Эти соединения показывают интенсивную $d-f$ -радиолуминесценцию в УФ-области со временем затухания 10–20 ns, и они перспективны как сцинтилляционные материалы и эффективные конверторы излучений. Спектроскопические данные, синтез и характеристики этих соединений описаны в [39–41]. Однако UV-UCL не была обнаружена при лазерном возбуждении 405 или 450 nm. На основе исследованных спектров возбуждения $d-f$ -ФЛ следует заключить, что в этих фосфатах длина волны лазерного возбуждения недостаточна для заселения зоны возбужденных $4f^15d^1$ -состояний.

4. Заключение

Результаты исследования межконфигурационной $d-f$ -люминесценции в УФ-области спектра при возбуждении лазерным диодом (450 или 488 nm) в процессе ап-конверсии в широкозонных соединениях, легированных ионами Pr^{3+} , показывают, что реализуется процесс двухфотонного поглощения. Такой процесс наиболее эффективен в кристаллах со структурой граната, несколько ниже в кристаллах со структурой апатита, ортосиликата или в бериллате лантана. В Gd-содержащих матрицах (в керамике $\text{Gd}_1\text{Y}_2\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ и фторидах, допированных ионами Pr^{3+}) при лазерном двухфотонном возбуждении (450 или 488 nm) наблюдается резонансный перенос энергии между возбужденными состояниями РЗ-ионов $4f^15d^1 (\text{Pr}^{3+}) \rightarrow {}^6P_{7/2} (\text{Gd}^{3+})$ с последующим УФ-излучением 314 nm (переход ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в Gd^{3+}). Такой резонансный перенос энергии $4f^15d^1 (\text{Pr}^{3+}) \rightarrow {}^6P_{7/2} (\text{Gd}^{3+})$, межконфигурационная $d-f$ -ФЛ и многофононная релаксация возбужденных состояний $4f^15d^1 \rightarrow {}^3P_J$ с последующим стоксовым $f-f$ -излучением в видимом спектральном диапазоне являются конкурирующими ка-

налами релаксации электронов из зоны возбужденных состояний $4f^15d^1 (\text{Pr}^{3+})$. Наиболее эффективен процесс ап-конверсии с переносом энергии в керамике $\text{Gd}_1\text{Y}_2\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$, представляющей интерес для реальных практических применений.

Поиск UV-UCL в некоторых оксидах, фторидах, фосфатах (иногда с негативным результатом) показывает, что необходимым условием наблюдения UV-UCL является энергетическое положение зоны возбужденных состояний $4f^15d^1 (\text{Pr}^{3+})$ ниже зоны проводимости, не превышающее двукратной энергии ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_J (\text{Pr}^{3+})$ -переходов, а также низкая эффективность многофононной релаксации $4f^15d^1 \rightarrow {}^3P_J, {}^1D_2$ и передачи энергии дефектам кристаллической структуры.

Благодарности

В.А. Пустоваров выражает благодарность коллегам-соавторам цитируемых статей по изучению стоксовой люминесценции образцов, UV-UCL которых была исследована в настоящей работе.

Финансирование работы

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект FEUZ-2026-0010).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Auzel. Chem. Rev., **104**, 139 (2004). DOI: 10.1021/cr020357g
- [2] P.P. Feofilov, V.V. Ovsyankin. Appl. Opt., **6** (11), 1828 (1967). DOI: 10.1364/ao.6.001828
- [3] A. Shalav, B.S. Richards, T. Trupke, K.W. Krämer, H.U. Güdel. Appl. Phys. Lett., **86**, 013505 (2005). DOI: 10.1063/1.1844592
- [4] A.M. Srivastava. J. Lumin., **169**, 445 (2016). DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.07.001
- [5] E. Aleksanyan, V. Harutunyan, M. Kink, M. Kirm, Yu. Maksimov, V.N. Makhov, T.V. Ovarova. Opt. Commun., **283**, 49 (2010). DOI: 10.1016/j.optcom.2009.09.067
- [6] J. Ganem, W.M. Dennis, W.M. Yen. J. Lumin., **54** (2), 79. DOI: 10.1016/0022-2313(92)90250-D
- [7] C.L. Sun, J.F. Li, C.H. Hu, H.M. Jiang, Z.K. Jiang. Eur. Phys. J. D, **39** (2), 303. DOI: 10.1140/epjd/e2006-00102-7
- [8] D. Yu, H. Li, D. Zhang, Q. Zhang, A. Meijerink, M. Suta. Light: Sci. Appl., **10**, 236 (2021). DOI: 10.1038/s41377-021-00677-5
- [9] S.L. Cates, E.L. Cates, M. Cho, J.-H. Kim. Environ. Sci. Technol., **48** (4), 2290 (2014). DOI: 10.1021/es405229p
- [10] L. Li, L. Zi, F. Yang, S. Feng, C. Wang, Y. Yang. Adv. Phys. Res., **4** (2), 2400097 (2025). DOI: 10.1002/aprx.202400097

- [11] M.D. Dramićanin, M.G. Brik, Ž. Antič, R. Banić, C. Mosoarca, T. Dramićanin, Z. Ristić, G.D. Dima, T. Förster, M. Suta. *Nanomaterials*, **15** (7), 562 (2025). DOI: 10.3390/nano15070562
- [12] Y. Sun, Y. Wang, C. Hu, X. Zhou, J. Hao, W. Li, H. Li. *Mater.*, **15** (21), 7680 (2022). DOI: 10.3390/ma15217680
- [13] N. Rebrova, P. Zdeb, K. Lemaški, B. Macalik, O. Bezakrovyi, P.J. Dereñ. *Inorg. Chem.*, **63** (6), 3028 (2024). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c03821
- [14] N. Rebrova, P. Zdeb, P.J. Dereñ. *J. Phys. Chem. C*, **128** (22), 9090 (2024). DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c08163
- [15] P. Zdeb, N. Rebrova, P.J. Dereñ. *J. Phys. Chem. Lett.*, **15** (37), 9356 (2024). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.4c02053
- [16] A.A. Kaminskii, T. Ngoc, S.E. Sarkisov, V.N. Matrosova, M.I. Timoshechkin. *Phys. Status Solidi A*, **59** (1), 121 (1980). DOI: 10.1002/pssa.2210590117
- [17] J.B. Czirr, M. Berrondo. United States Patent 5483062. (09.01.1996). (Mapleton, Orem, UT).
- [18] V.A. Pustovarov, I.N. Ogorodnikov. *J. Surf. Investig.*, **10** (1), 48 (2016). DOI: 10.1134/S1027451015060178
- [19] M. Pollnau, D.R. Gamelin, S.R. Lüthi, H.U. Güdel. *Phys. Rev. B*, **61** (5), 3337 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.3337
- [20] P. Pues, M. Laube, S. Fischer, F. Schröder, S. Schwung, D. Rytz, T. Fiehler, U. Wittrock, T. Jüstel. *J. Lumin.*, **234**, 117987 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.117987
- [21] M. Trevisani, K.V. Ivanovskikh, N. Grillet, F. Piccinelli, M. Bettinelli. *Chem. Phys. Lett.*, **565**, 80 (2013). DOI: 10.1016/j.cplett.2013.02.031
- [22] K.V. Ivanovskikh, Q. Shi, M. Bettinelli, V.A. Pustovarov. *Opt. Mater.*, **79**, 108 (2018). DOI: 10.1016/j.optmat.2018.03.006
- [23] V.A. Pustovarov, A.A. Vasin, M.G. Zuev. *Opt. Mater. X*, **15**, 100186 (2022). DOI: 10.1016/j.omx.2022.100186
- [24] S. Yan, F. Liu, J. Zhang, X.-J. Wang, Y. Liu. *Phys. Rev. Appl.*, **13**, 044051 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.13.044051
- [25] M. Korzhik, V. Retivov, A. Bondarau, G. Dosovitskiy, V. Dubov, I. Kamenskikh, P. Karpuk, D. Kuznetsova, V. Smyslova, V. Mechinsky, V. Pustovarov, D. Tavrunov, E. Tishchenko, A. Vasiliev. *Crystals*, **12** (9), 1196 (2022). DOI: 10.3390/cryst12091196
- [26] M. Korzhik, P. Karpyuk, A. Bondarau, A. Ilyushin, I. Kamenskikh, D. Lelekova, V. Pustovarov, V. Retivov, V. Smyslova, D. Tavrunov, A. Vasil'ev. *J. Lumin.*, **265**, 120226 (2024). DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.120226
- [27] V. Dubov, A. Bondarau, D. Lelekova, I. Komendo, G. Malashkevich, V. Kouhar, V. Pustovarov, D. Tavrunov, M. Korzhik. *J. Appl. Phys.*, **135**, 053104 (2024). DOI: 10.1063/5.0186860
- [28] M.B. Коржик, В.М. Ретивов, В.В. Дубов, Л.В. Ермакова, В.К. Иванов, П.В. Карпук, И.А. Лагуцкий, О.Ю. Коваль, И.Ю. Комендо, Д.Е. Лелекова, В.А. Мечинский, В.А. Пустоваров, В.Г. Смыслова, П.С. Соколов, Д.А. Таврунов, А.А. Федоров. *ЖТФ*, **94** (12), 2145 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.12.59276.271-24
- [29] V.A. Pustovarov, D.A. Tavrunov, I.Yu. Komendo, V.G. Smyslova, M.V. Korzhik. *Opt. Mater.*, **167**, 117302 (2025). DOI: 10.1016/j.optmat.2025.117302
- [30] M. Yin, V.N. Makhov, N.M. Khaidukov, J.C. Krupa. *J. Lumin.*, **94–95**, 97 (2001). DOI: 10.1016/S0022-2313(01)00254-X
- [31] N. Kristianpoller, D. Weiss, R. Chen, N. Nariyama, N. Khaidukov. *Radiat. Prot. Dosim.*, **100** (1-4), 207 (2002). DOI: 10.1093/oxfordjournals.rpd.a005848
- [32] P. Dorenbos, R. Visser, C. W. E. van Eijk, N. M. Khaidukov, M. V. Korzhik. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **40** (4), 388 (1993). DOI: 10.1109/23.256586
- [33] T.-J. Lee, L.-Y. Luo, B.-M. Cheng, W.-G. Diao, T.-M. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 081106 (2008). DOI: 10.1063/1.2884690
- [34] R. Moncorge, B. Jacquier, G. Boulon, F. Gaume-Mahn, J. Janin. *J. Lumin.*, **12–13**, 467 (1976). DOI: 10.1016/0022-2313(76)90124-1
- [35] V.Y. Ivanov, A.V. Kruzhalov, V.A. Pustovarov, V.L. Petrov. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **261** (1-2), 150 (1987). DOI: 10.1016/0168-9002(87)90585-7
- [36] J. Xu, Y. Guyot, K. Lebbou, X. Xu, J. Liu, J. Xu, R. Moncorgé. *J. Lumin.*, **260**, 119882 (2023). DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.119882
- [37] K.V. Ivanovskikh, V.A. Pustovarov, M. Kirm, B.V. Shulgin. *J. Lumin.*, **122–123**, 28 (2007). DOI: 10.1016/j.jlumin.2006.01.072
- [38] K.V. Ivanovskikh, V.A. Pustovarov, A. Smirnov, B.V. Shulgin. *J. Alloys Compd.*, **451**, 65 (2008). DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.04.095
- [39] K.V. Ivanovskikh, V.A. Pustovarov, S. Omelkov, M. Kirm, F. Piccinelli, M. Bettinelli. *J. Lumin.*, **230**, 117749 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117749
- [40] V.A. Pustovarov, K.V. Ivanovskikh, S.A. Kiselev, E.S. Trofimova, S. Omelkov, M. Bettinelli. *Opt. Mater.*, **108**, 110234 (2020). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110234
- [41] E. Trofimova, S. Omelkov, I. Romet, M. Kirm, V. Pustovarov, F. Piccinelli. *J. Lumin.*, **240**, 118455 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118455