Оптическая спектроскопия редкоземельных ионов в объемных монокристаллах Gd_2O_3:RE

© Д.А. Таврунов[1], В.А. Пустоваров[1], С.И. Нагорная[2,3], Р.Е. Николаев[2], В.А. Трифонов[2]

[1] Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия
[2] Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия
[3] Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, Россия

e-mail: d.a.tavrunov@urfu.ru

Поступила в редакцию 22.05.2026 г.
В окончательной редакции 15.06.2026 г.
Принята к публикации 30.06.2026 г.

Объемные монокристаллы оксида гадолиния высокого оптического качества, легированные редкоземельными ионами (РЗИ) Tb^{3+}, Eu^{3+}, Pr^{3+} и Ce^{3+}, были выращены из раствора в расплаве $Li_6Gd(BO_3)_3$ низкоградиентным методом Чохральского. Рентгеноструктурный анализ показал, что синтезированные соединения являются однофазными и обладают кубической структурой типа биксбиита. Изучены спектры поглощения и люминесцентные свойства Gd_2O_3:RE. Спектры поглощения характеризуются низким значением коэффициента поглощения. Спектры фото- и рентгенолюминесценции обусловлены внутриконфигурационными $f-f$-переходами в примесных РЗИ. Проявление межконфигурационной люминесценции в $Gd_2O_3:Pr^{3+}$ слабо выражено, в $Gd_2O_3:Eu^{3+}$,Ce^{3+} отсутствует. На основании расчетных и полученных в ходе исследования экспериментальных данных была построена диаграмма энергетических уровней ионов лантаноидов в Gd_2O_3.

Ключевые слова: объемные монокристаллы Gd_2O_3:RE, редкоземельные ионы, люминесценция, зонная схема.

DOI: 10.61011/OS.2026.10.63931.33-26

Введение

Значительная часть научных работ в области лазерной физики сосредоточена на исследовании структурных, спектроскопических и генерационных особенностей новых лазерных и нелинейных материалов. Подобные исследования дают возможность не только оптимизировать состав, свойства и технологии выращивания кристаллов, но и существенно расширить функционал лазерных и нелинейных элементов. В дополнение к хорошо изученным оптическим средам (гранаты на основе алюминия и галлия, ванадаты, вольфраматы и др.) активно исследуются новые классы материалов, которые могут найти применение в лазерных, сцинтилляционных и других оптических устройствах. Полуторные оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) демонстрируют перспективные свойства, однако их выращивание осложняется крайне высокой температурой плавления и наличием нескольких полиморфных модификаций. Среди объектов данного класса соединений оксид гадолиния привлекает внимание благодаря широкому спектру применения, в частности, в медицине, фотонике (лазерных системах, сцинтилляторах и др.) [1–3]. Перспективы применения Gd_2O_3 в устройствах преобразования энергии (как с down-, так и с up-конверсией) обусловлены легирующими добавками — трехвалентными ионами РЗЭ: Eu, Er, Dy, Tb, а также парами Yb–Er, Yb–Ho и Yb–Tm [4–6]. Подавляющее большинство экспериментальных работ, посвященных изучению оксида гадолиния, выполнено с использованием нано- и микрокристаллических порошков [1–5]. Получение монокристаллов кубических бинарных оксидов РЗЭ (RE_2O_3, где RE = Sc, Y, Gd, Tb, Lu) оптического качества — как в чистом виде, так и с легированием ионами РЗЭ — относится к числу наиболее сложных современных ростовых задач. Новый метод синтеза данных кристаллов, нацеленный в первую очередь на оптические приложения, представлен в работе [7]. Применение растворителя $Li_6RE(BO_3)_3$ дало возможность снизить температуру выращивания кристаллов оксидов РЗЭ до 1100–1235 °C, что ниже температуры фазового перехода между модификациями RE_2O_3. В результате удалось получить прозрачные кристаллы с кубической кристаллической структурой сантиметрового размера, что открыло возможность изучать оптические свойства монокристаллов, к которым прежде не было доступа по причине отсутствия высококачественных образцов.

В настоящей работе мы исследуем с помощью абсорбционного и люминесцентного анализов спектроскопические свойства объемных кристаллов оксида гадолиния Gd_2O_3, допированных редкоземельными ионами (РЗИ) Tb^{3+}, Eu^{3+}, Ce^{3+} и Pr^{3+} и выращенных из раствора в расплаве $Li_6Gd(BO_3)_3$ низкоградиентным методом Чохральского.

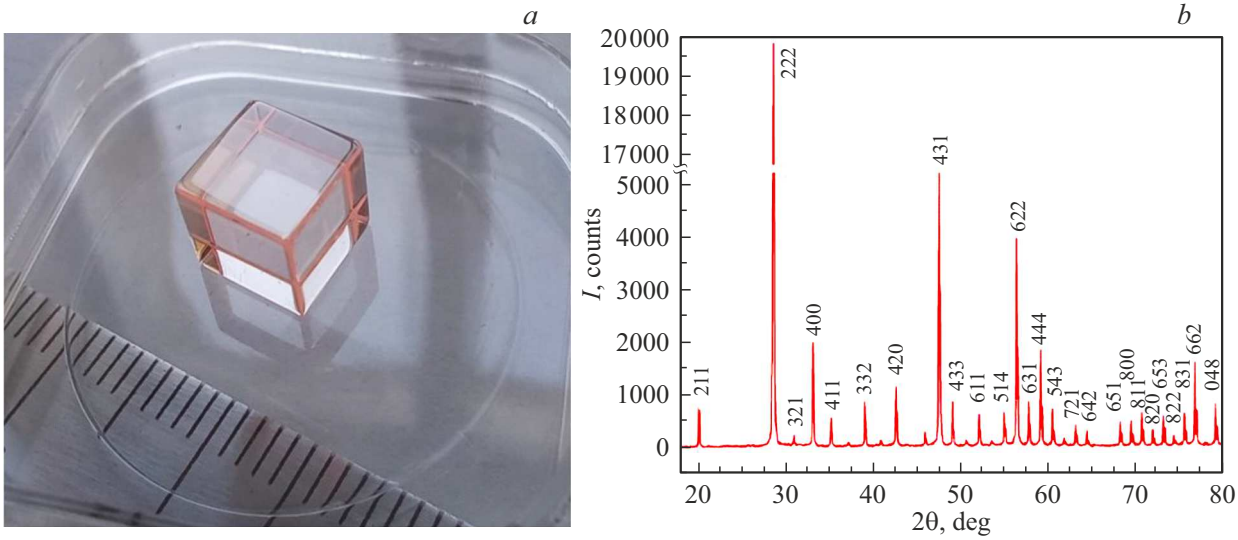


Рис. 1. (*a*) Фотография выращенного монокристалла Gd_2O_3:Eu^{3+}, (*b*) порошковая рентгеновская дифрактограмма монокристалла Gd_2O_3:Eu^{3+}.

Объекты и методы исследования

Выращивание монокристаллов. Монокристаллы Gd_2O_3:RE^{3+} были выращены из флюса $Li_6Gd(BO_3)_3$ низкоградиентным методом Чохральского (LTG Cz) [8] в атмосфере аргона (Ar $\leq$ 99.98 %) или газовой смеси аргона и водорода (Ar + 5 vol.% H_2) для кристаллов, допированных празеодимом и церием. Флюс (растворитель) был приготовлен в соответствии с процедурой, подробно описанной в работах [7,9]. Синтез растворителя проводился в Pt-тигле в два этапа. На первом этапе тигель с веществом помещали в муфельную печь и нагревали на воздухе со скоростью 5 °C/h до достижения температуры 400 °C. После 24 h выдержки при данной температуре печь постепенно охлаждали до комнатной температуры. На втором этапе синтеза тигель переносили в печь с инертной атмосферой (Ar $\geq$ 99.98 %) и нагревали до 1000 °C со скоростью 40 ° C/h. Затем, после 24 h выдержки при данной температуре, тигель с расплавом постепенно охлаждали до комнатной температуры. Далее в тигель с расплавленным растворителем помещали порошки Gd_2O_3 и RE_2O_3, где RE = Tb, Eu, Ce, Pr. Подготовленный тигель помещали в аппарат для выращивания в атмосфере аргона и нагревали до 1100–1150 °C со скоростью 60 °C/h. Для обеспечения гомогенизации расплав выдерживали при высокой температуре в течение 72 h. Кристалл выращивали при температуре 1100–1150 °C на затравочном образце, ориентированном перпендикулярно естественной грани (211). Фотография выращенного кристалла (для примера $Gd_2O_3:Eu^{3+}$) представлена на рис. 1, *a*. Фактические концентрации ионов тербия (0.03 mol.%), европия (1.1 mol.%) и празеодима (1.7 mol.%) в выращенных кристаллах были определены с помощью методов химического анализа. Рассчитанная концентрация примесных РЗИ в Gd_2O_3: Eu,Ce при загрузке в тигель составляла: 1.2 mol.% ионов церия и 2.75 mol.% европия.

Рентгеноструктурный анализ. Часть выращенного монокристалла тщательно измельчали в спирте и помещали на кремниевую пластину для записи рентгеновской дифрактограммы. Спектр был получен с помощью автоматического порошкового дифрактометра Philips PW1820, использующего излучение Cu-Kα, с генератором высокого напряжения Philips PW1830. На рис. 1, *b* для примера представлена порошковая дифрактограмма монокристалла Gd_2O_3: Eu^{3+}, которая соответствует монофазной кубической структуре c-Gd_2O_3 (JCPDS No. 12-0797), следов моноклинной фазы b-Gd_2O_3 не было обнаружено.

Детали эксперимента. Спектры поглощения регистрировались при комнатной температуре с помощью спектрофотометра Helios-Alpha со спектральным разрешением 2 nm. Спектры фотолюминесценции (ФЛ, PL) и спектры возбуждения ФЛ (ВФЛ, PLE) в диапазоне 230–600 nm измерялись на спектрометре HORIBA iXR320 с помощью охлаждаемой ПЗС-камеры и безозоновой Xe-лампы. Представленные спектры ВФЛ были скорректированы с учетом равного количества возбуждающих фотонов с помощью калибровочного фотодиода. Для измерения спектров рентгенолюминесценции (РЛ, XRL) использовалась рентгеновская трубка типа БСВ-2 (U = 30 kV, i = 10 mA, Cu-анод). РЛ регистрировалась с помощью монохроматора ЛОМО МДР-23 и детектора ФЭУ-106.

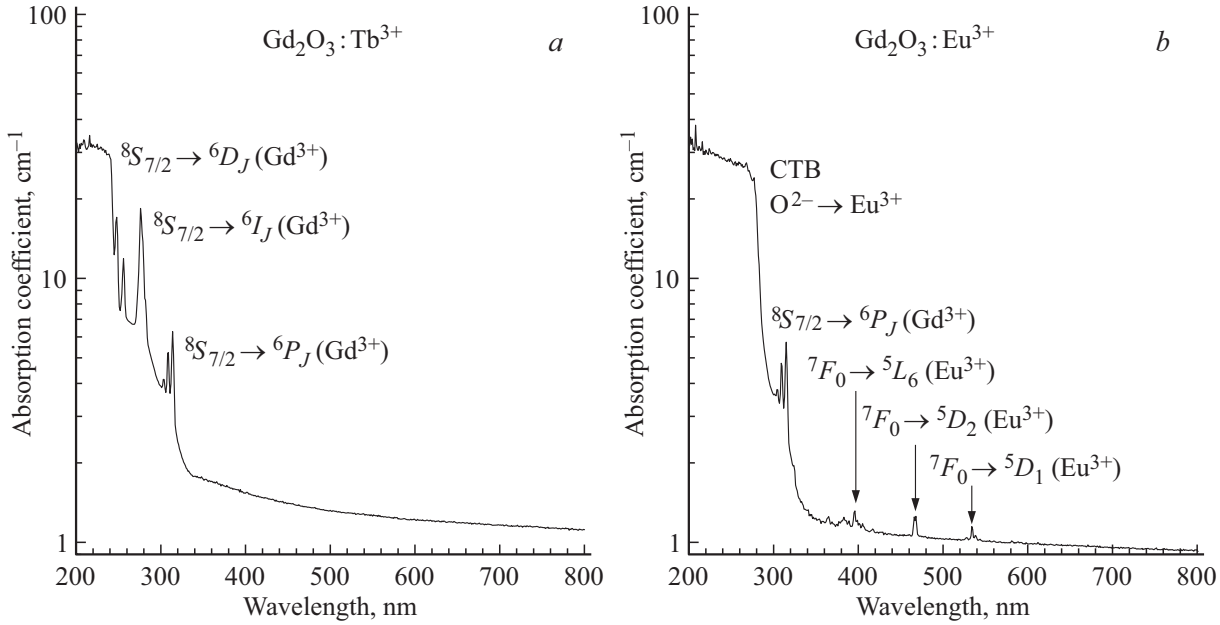


Рис. 2. Спектры поглощения монокристаллов (*a*) Gd_2O_3:Tb^{3+} и (*b*) Gd_2O_3:Eu^{3+}.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Абсорбционная и люминесцентная спектроскопия Gd_2O_3:Tb^{3+} и Gd_2O_3:Eu^{3+}. На рис. 2 представлены спектры поглощения монокристаллов Gd_2O_3:RE^{3+} толщиной 1 mm, легированных ионами Tb^{3+} и Eu^{3+}, записанные при комнатной температуре. Для лучшей визуализации спектров по оси ординат используется логарифмическая шкала. Коэффициент поглощения не превышает $2\,cm^{-1}$ в видимом спектральном диапазоне, что указывает на низкую концентрацию точечных дефектов и отсутствие центров рассеяния света. Это свидетельствует о высоком оптическом качестве выращенных монокристаллов.

В спектре поглощения Gd_2O_3:Tb^{3+} (рис. 2, *a*) нет отдельных полос в области 320–800 nm, значение оптической плотности минимально. В спектральном диапазоне 250–320 nm наблюдается несколько узких пиков, обусловленных электронными переходами в ионах Gd^{3+}. В области менее 250 nm происходит резкое увеличение коэффициента поглощения. Согласно литературным данным [4,10], такое увеличение связано с проявлением длинноволнового края фундаментального поглощения в кристалле оксида гадолиния. Следует отметить, что, как и в большинстве бинарных или комплексных оксидов, положение основного состояния иона Gd^{3+} находится ниже потолка валентной зоны [11,12]. Таким образом, отмеченные электронные переходы из состояния $^8S_{7/2}$ происходят в области прозрачности исследуемого кристалла и четко проявляются в спектре поглощения.

Спектр поглощения Gd_2O_3:Eu^{3+} (рис. 2, *b*) характеризуется набором узких линий в области 320–800 nm, обусловленный внутриконфигурационными $f-f$-переходами в ионах Eu^{3+}. В области 310 nm, как и в Gd_2O_3:Tb^{3+}, проявляются пики, связанные с поглощением ионами Gd^{3+}. Далее, в области ниже 300 nm отмечается резкий рост коэффициента поглощения, что указывает на наличие переходов с переносом заряда с орбитали $2p$ иона O^{2-} на орбиталь $4f$ иона Eu^{3+}. Такие переходы с переносом заряда характерны для соединений, легированных ионами Eu^{3+}.

На рис. 3, *a* представлен спектр ФЛ ($\lambda_{exc} = 248$ nm) монокристалла Gd_2O_3:Tb^{3+}, записанный с высоким спектральным разрешением при комнатной температуре. Спектр содержит группу узких линий в видимой области спектра. Идентификация излучательных переходов в ионах Tb^{3+} проводилась на основе известной диаграммы Дике. В спектре ФЛ преобладают излучательные переходы из нижнего возбужденного состояния $^5D_4$ в ионе Tb^{3+}, в то время как переходы из верхнего возбужденного состояния $^5D_3$ практически не наблюдаются. Кроме того, эти излучательные переходы демонстрируют множественное расщепление из-за эффекта кристаллического поля. В спектре также полностью отсутствуют высокоэнергетические излучательные переходы $^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в ионе Gd^{3+} в области ~ 312 nm.

На рис. 3, *b* показаны спектры ВФЛ для $\lambda_{emis} = 542$ nm в сравнении со спектром поглощения монокристалла Gd_2O_3:Tb^{3+}. В спектре ВФЛ наблюдается группа пиков при 242, 252, 275 и 310 nm, положение которых четко совпадает с пиками в спектре поглощения. Данные линии в спектре ВФЛ связаны с возбужденными состояниями ^6P_J, ^6I_J и ^6D_J ионов Gd^{3+}. Другими словами, излучение ионов Tb^{3+} эффективно возбуждается в той же спектральной области, в которой происходит

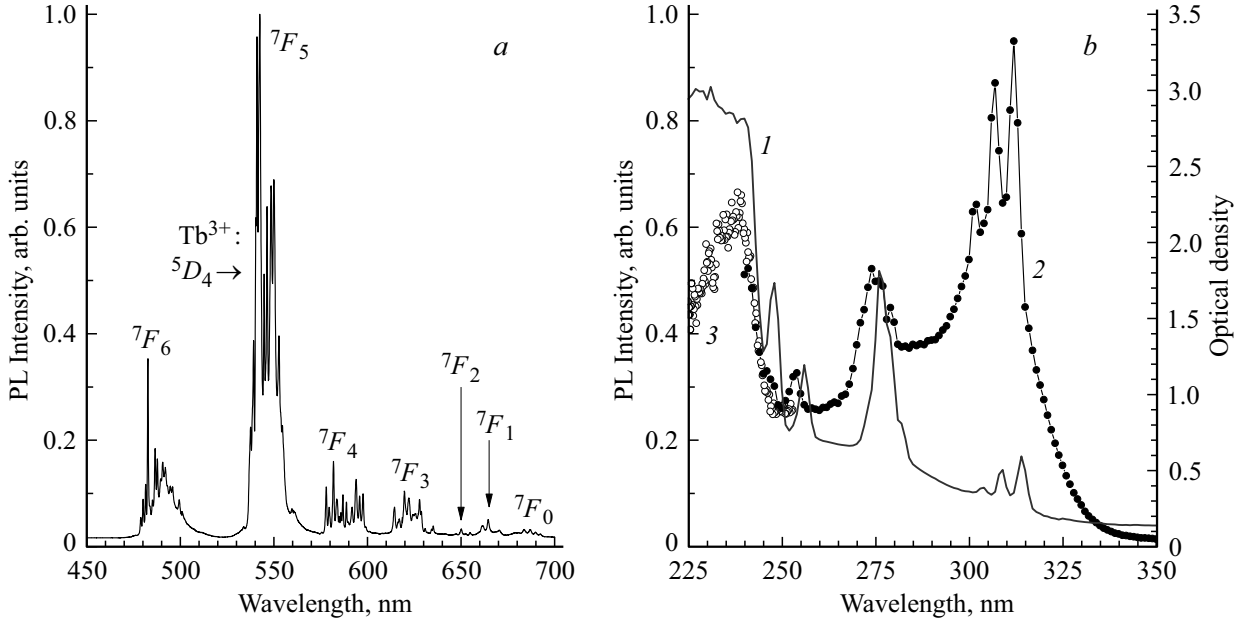


Рис. 3. Монокристалл Gd_2O_3:Tb^{3+}. (*a*) Спектр ФЛ ($\lambda_{exc} = 248$ nm); (*b*) оптическая плотность (*1*) и спектры ВФЛ ($\lambda_{emis} = 542$ nm), измеренные с применением ксеноновой (*2*) и дейтериевой (*3*) ламп, $T = 295$ K. Спектральное разрешение 0.2 (*a*) и 2 nm (*b*).

эффективное поглощение ионами Gd^{3+}. Кроме того, эффективность возбуждения ФЛ возрастает в области длинноволнового края фундаментального поглощения (ниже 250 nm) синхронно с увеличением коэффициента поглощения. Измерение спектра ВФЛ в более коротковолновой области с помощью 400 W дейтериевой лампы показало наличие полосы при 235 nm. Такая полоса в спектре ВФЛ в области края фундаментального поглощения характерна для многих бинарных или комплексных оксидов и указывает на эффективные механизмы экситонного или электронно-дырочного переноса энергии от матрицы к иону РЗЭ. Такой спектр ФЛ позволяет объяснить отсутствие высокоэнергетических излучательных переходов $^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в ионе Gd^{3+} в исследуемом кристалле — наблюдается эффективный безызлучательный перенос энергии от возбужденных состояний ионов Gd^{3+} к ионам Tb^{3+}.

Однако в этом контексте следует учитывать следующее. Известно, что в регулярной кубической кристаллической структуре Gd_2O_3 есть два неэквивалентных катионных узла с шестикратной координацией [13]. Ион Gd^{3+} может занимать два узла в кристаллической решетке Gd_2O_3. Люминесценция матричных ионов Gd^{3+} (I) может отсутствовать или иметь низкую интенсивность, что зависит от типа кристаллической структуры. Например, излучательные переходы $^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в ионе Gd^{3+} ярко выражены в литий-гадолиниевых боратах [14], в стеклах, легированных ионами Tb^{3+} [15], но отсутствуют в спектрах люминесценции гадолиний содержащей керамики со структурой граната [12]. Ион Gd^{3+} (II) (в нерегулярном положении) находится вблизи кислородной вакансии в первой координационной сфере. В этом случае он фактически выступает в роли примесного иона. Электронные переходы $^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ таких ионов Gd^{3+} (II) образуют в спектрах люминесценции узкую линию ~ 312 nm, а анионные вакансии с различными зарядовыми состояниями могут проявляться в виде широких полос со значительным стоксовым сдвигом. Исходя из этого мы предполагаем, что линии высокой интенсивности в спектрах поглощения образуются в результате переходов $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_J$, ^6I_J и ^6D_J ионов Gd^{3+} (I), расположенных в регулярных позициях, и наблюдается эффективный безызлучательный перенос энергии от возбужденных состояний ионов Gd^{3+} (I) к ионам Tb^{3+}. Концентрация ионов Gd^{3+} (II) и, соответственно, концентрация анионных вакансий невелика, поэтому в спектрах ФЛ не наблюдается излучение анионных вакансий. Это еще раз подчеркивает совершенство кристаллической структуры выращенного монокристалла.

На рис. 4, *a* представлен спектр ФЛ монокристалла Gd_2O_3:Eu^{3+}, измеренный при комнатной температуре. Спектр содержит набор узких линий, обусловленных внутриконфигурационными $f-f$-переходами в Eu^{3+}. Стоит отметить, что высокоэнергетические излучательные переходы $^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в ионе Gd^{3+} (не показаны) отсутствуют. В спектре возбуждения ФЛ Gd_2O_3:Eu^{3+} (рис. 4, *b*) в диапазоне 295–540 nm наблюдается группа узких линий, соответствующих также внутрицентровым внутриконфигурационным $f-f$-переходам в ионе Eu^{3+}. Широкая полоса возбуждения ФЛ в диапазоне 240–290 nm с максимумом при 266 nm связана с полосой переноса заряда от лиганда к иону металла ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$). Кроме того, спектры возбуждения ФЛ Gd_2O_3:Eu^{3+} при регистрации линии излучения Eu^{3+} с

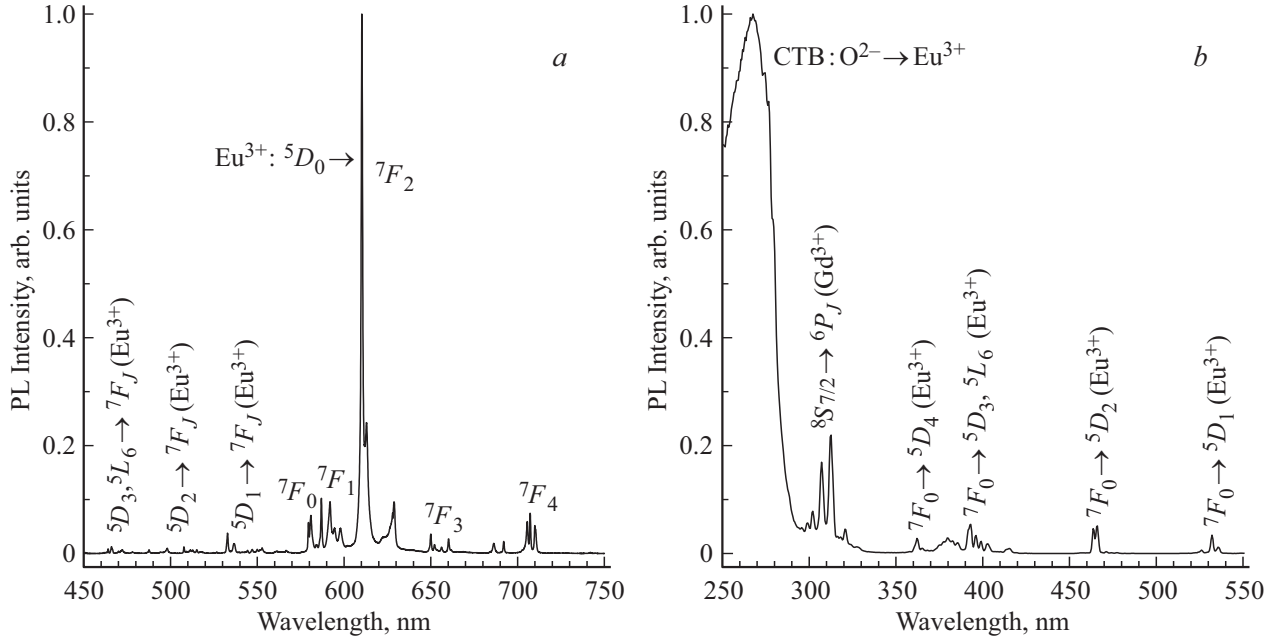


Рис. 4. Монокристалл Gd_2O_3:Eu^{3+}. (*a*) Спектр ФЛ ($\lambda_{exc} = 270$ nm); (*b*) спектр ВФЛ ($\lambda_{emis} = 611$ nm), $T = 295$ K.

длиной волны 611 nm демонстрируют оптические переходы в ионе Gd^{3+} на длинах волн 298–311 ($^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_J$) и 276 nm ($^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$). Это указывает на наличие процесса переноса энергии от Gd^{3+} к Eu^{3+}.

Спектры РЛ монокристаллов Gd_2O_3:Tb^{3+} и Gd_2O_3:Eu^{3+}, измеренные при комнатной температуре, как и спектры ФЛ, содержат набор интенсивных узких линий, соответствующих излучательным внутриконфигурационным $f-f$-переходам в ионах Tb^{3+} и Eu^{3+}. В то же время излучательный переход $^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в ионе Gd^{3+} не наблюдается. Следует отметить, что излучательные переходы $^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в ионах Gd^{3+} и передача энергии ионам примеси RE^{3+} являются конкурирующими процессами. Высокий выход излучения ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} при рентгеновском возбуждении подтверждает эффективную передачу энергии от матричного иона к ионам RE^{3+} при рекомбинационном механизме люминесценции.

Расчет положения энергетических уровней ионов лантаноидов. Энергетическое расположение уровней РЗЭ в разных матрицах имеет существенное значение для физических процессов протекающих в них. Необходимость синтеза соединения, содержащего определенный РЗИ, можно обосновать, опираясь на результаты вычисления положений как основных, так и возбужденных состояний примесного иона лантаноида. Для вычислений будут использованы данные, полученные в ходе этого исследования, а также опубликованные в различных литературных источниках. Также стоит отметить, что все данные будут представлены в одной энергетической шкале, где за нуль принята энергия потолка валентной зоны. Подробный расчет представлен в работе [16], здесь же остановимся только на основных его моментах.

Согласно измерениям фотопроводимости кристаллических тонких пленок при комнатной температуре, ширина запрещенной зоны оксида гадолиния определена как $E_g = 5.9 \pm 0.1$ eV [17]. Полуэмпирическая модель, предложенная P. Dorenbos [11,18,19], позволяет рассчитать значения энергии основного состояния $4f^n$ для трехвалентных ионов лантаноидов в одной и той же кристаллической решетке, зная значение энергии основного состояния $4f^n$ для одного из ионов Ln^{3+}. Согласно данным [20], положение основного состояния $4f^7$ иона Gd^{3+} в кристалле c-Gd_2O_3 $E_{4f}(Gd^{3+}) = -2.95$ eV. Это согласуется с фактом нахождения этого состояния иона Gd^{3+} заметно ниже потолка валентной зоны. Таким образом, мы получаем остальные значения $E_{4f}(Ln^{3+})$. Далее определяем положения нижних возбужденных $4f^{n-1}5d^1$-состояний рассматриваемых ионов Ln^{3+} [21] в кристалле c-Gd_2O_3. Рассчитанные значения совпадают с точностью до второго знака после запятой и равны E_{5d} $(Ln^{3+}) = 4.89$ eV. Это неудивительно, поскольку положение $4f^{n-1}5d^1$-уровня в одной и той же матрице в основном определяется кристаллическим полем и практически не зависит от конкретного иона при одинаковом зарядовом состоянии [22]. При переходе к вопросу о расчете положения уровней двухвалентных ионов лантаноидов мы учитываем, что положение основного $4f^6$-уровня Eu^{2+} относительно потолка валентной зоны приравнивается к пороговой энергии полосы поглощения, обусловленной переносом заряда $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$, т. е. $E_{4f}(Ln^{2+}) = E_{CT}(Eu) = 4.49$ eV. Таким образом, получаем диаграмму энергетических уровней ионов лантаноидов в Gd_2O_3, представленную на рис. 5.

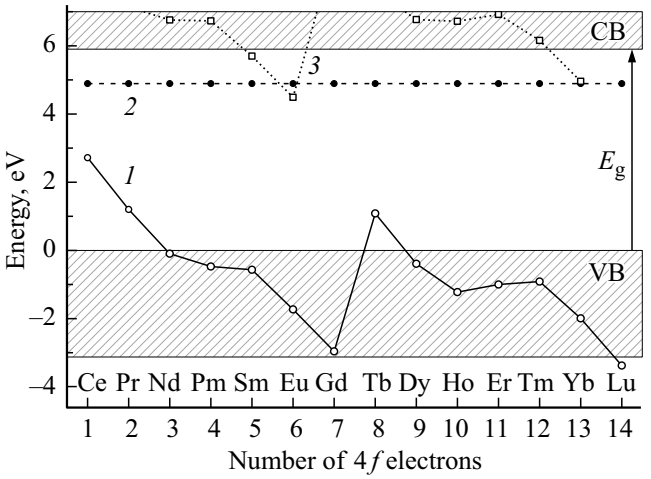


Рис. 5. Рассчитанная диаграмма энергетических уровней лантаноидов в Gd_2O_3 в зависимости от количества электронов в основном состоянии $4f^n$-конфигурации трехвалентного иона лантаноида [16]. Кривые *1* и *2* соответствуют низшим уровням $4f^n$- и $4f^{n-1}5d^1$-конфигураций трехвалентных лантаноидов соответственно. Кривая *3* соответствует нижним уровням $4f^{n+1}$-конфигурации двухвалентных лантаноидов.

На основании полученной диаграммы можно сделать несколько выводов. Во-первых, для всех ионов Ln^{2+} нижние $5d$-уровни полностью расположены в зоне проводимости. При этом $4f$-состояния большинства ионов Ln^{2+} также находятся в зоне проводимости; исключение составляют лишь ионы Sm^{2+}, Eu^{2+} и Yb^{2+} — их $4f$-состояния локализованы в запрещенной зоне кристалла. Во-вторых, только ионы Ce^{3+}, Pr^3+ и Tb^{3+} из числа трехвалентных лантаноидов имеют основные $4f$-состояния, размещенные в запрещенной зоне кристалла. В отличие от них у остальных ионов Ln^{3+} соответствующие состояния лежат в валентной зоне. В-третьих, для всех ионов Ln^{3+} характерно размещение нижних $5d$-уровней в запрещенной зоне кристалла при энергии 4.89 eV. И наконец, следует обратить внимание, что $f-d$-переходы в ионе Ce^{3+} демонстрируют отчетливый сдвиг в длинноволновую область, а соответствующая полоса поглощения находится около 2 eV.

Абсорбционная и люминесцентная спектроскопия Gd_2O_3:Pr^{3+} и Gd_2O_3:Eu^{3+},Ce^{3+}. Для подтверждения выполненных расчетов были выбраны ионы Pr^{3+} и Ce^{3+}. Результаты абсорбционной спектроскопии данных соединений представлены на рис. 6. В области 400-800 nm спектр поглощения Gd_2O_3:Pr^{3+} (рис. 6, *a*) характеризуется группой линий, соответствующих внутриконфигурационным переходам ($^3H_4 \rightarrow {}^3P_J$, $^1I_6$ и $^1D_2$) в ионах Pr^{3+}. При длинах волн менее 400 nm наблюдается резкий рост коэффициента поглощения, что, согласно расчетам, обусловлено межконфигурационными $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$-переходами в ионах Pr^{3+}. Спектр поглощения $Gd_2O_3:Eu^{3+},Ce^{3+}$ (рис. 6, *b*) заметно отличается от рассмотренных выше. Спектр характеризуется резким ростом коэффициента поглощения при длинах волн менее 650 nm, и при 580 nm значение коэффициента поглощения составляет $\sim 35\,cm^{-1}$). При внедрении иона Ce^{3+} в кристаллическую решетку низкоэнергетические разрешенные электродипольные переходы могут наблюдаться в широком диапазоне длин волн, велико влияние кристаллического поля. Конкретная позиция полосы поглощения в этом интервале зависит от матрицы и позиционной симметрии примесного иона. Резкое увеличение коэффициента поглощения ниже 650 nm в спектре поглощения подтверждает расчет положений энергетических уровней иона Ce^{3+} в монокристалле Gd_2O_3, и его следует связать с проявлением межконфигурационных $4f \rightarrow 5d$-переходов в ионах Ce^{3+}.

Результаты ФЛ-спектроскопии Gd_2O_3:Pr^{3+} и Gd_2O_3:Eu^{3+},Ce^{3+} отражены на рис. 7 и 8 соответственно. Спектр ФЛ монокристалла Gd_2O_3:Pr^{3+} при возбуждении фотонами с длиной волны $\lambda_{exc} = 272$ nm представлен на рис. 7, *a*. Спектр содержит ряд узких линий, обусловленных внутриконфигурационными $f-f$-переходами с уровней ^6P_J в ионах Gd^{3+} и с уровней $^3P_0$ и $^1D_2$ в ионах Pr^{3+}. Идентификация излучательных переходов проведена на основе известной диаграммы Дике. В отличие от исследованных выше монокристаллов с Tb^{3+} и Eu^{3+} в данном соединении наблюдается слабое проявление „нематричных“ ионов Gd^{3+} (II) (УФ-полоса ФЛ 312 nm ($^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$, Gd^{3+})), однако их концентрация и, соответственно, концентрация анионных вакансий малы, поэтому полосы, обусловленные анионными вакансиями, практически не наблюдаются в спектрах ФЛ. Также стоит отметить, что в области 330 nm обнаруживается низкоинтенсивная широкая полоса, которая обусловлена межконфигурационными $d-f$-переходами в ионах Pr^{3+}. Это подтверждается проведенными выше расчетами, а также результатами абсорбционной спектроскопии (рис. 6, *a*). Далее, как следует из рис. 7, *b*, внутриконфигурационная $f-f$-люминесценция Pr^{3+} (группа линий в области 625 nm) возбуждается внутрицентровым путем (переходы в областях 440–520 и 550–600 nm) и в области 250–350 nm, соответствующей зоне смешанной электронной $4f^15d^1$-конфигурации ионов Pr^{3+} ($4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$-переходы в спектре поглощения Pr^{3+}). Отсюда следует, что наблюдается эффективная многофононная релаксация электронов из зоны возбужденных $4f^15d^1$-состояний на возбужденные излучательные уровни ^3P_J ионов Pr^{3+}. Такая релаксация создает конкурирующий канал распада $4f^15d^1$-состояний, что приводит к подавлению коротковолновой $d-f$-люминесценции (330 nm) ионов Pr^{3+}.

Дополнительно мы провели тщательный поиск потенциально возможной (согласно расчетам) межконфигурационной $d-f$-люминесценции ионов Ce^{3+} в Gd_2O_3:Eu^{3+},Ce^{3+} в красной области спектра, однако результаты ФЛ- и РЛ-спектроскопии не привели к положительному результату. В спектре РЛ (рис. 8, *a*)

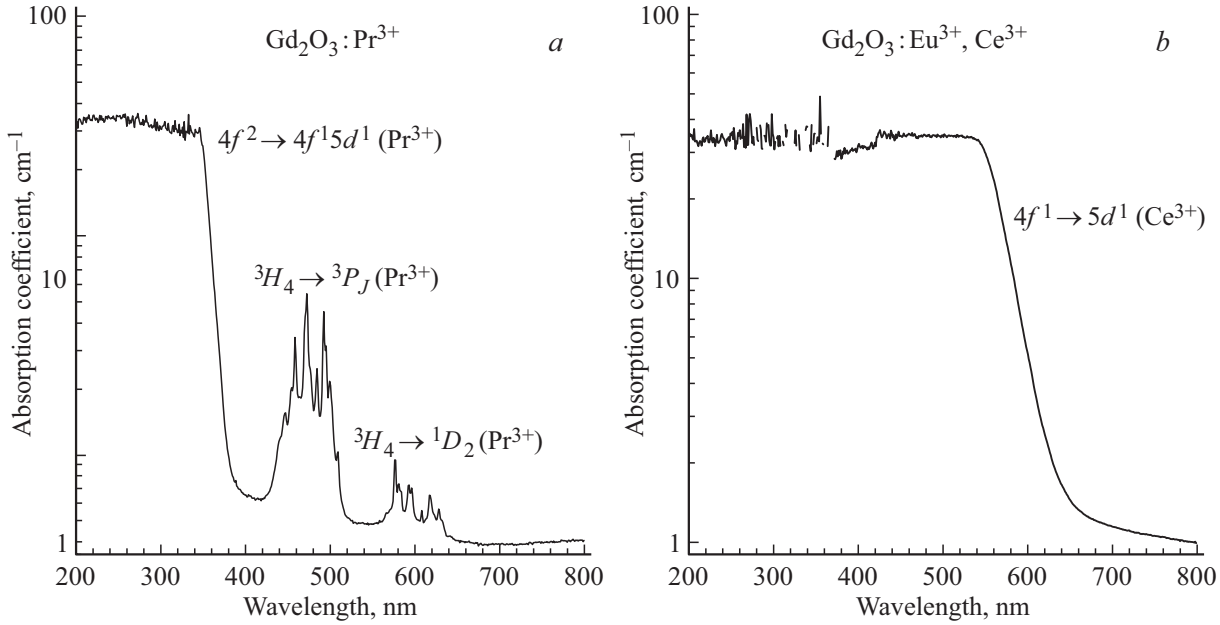


Рис. 6. Спектры поглощения монокристаллов (*a*) $Gd_2O_3:Pr^{3+}$ и (*b*) $Gd_2O_3:Eu^{3+},Ce^{3+}$.

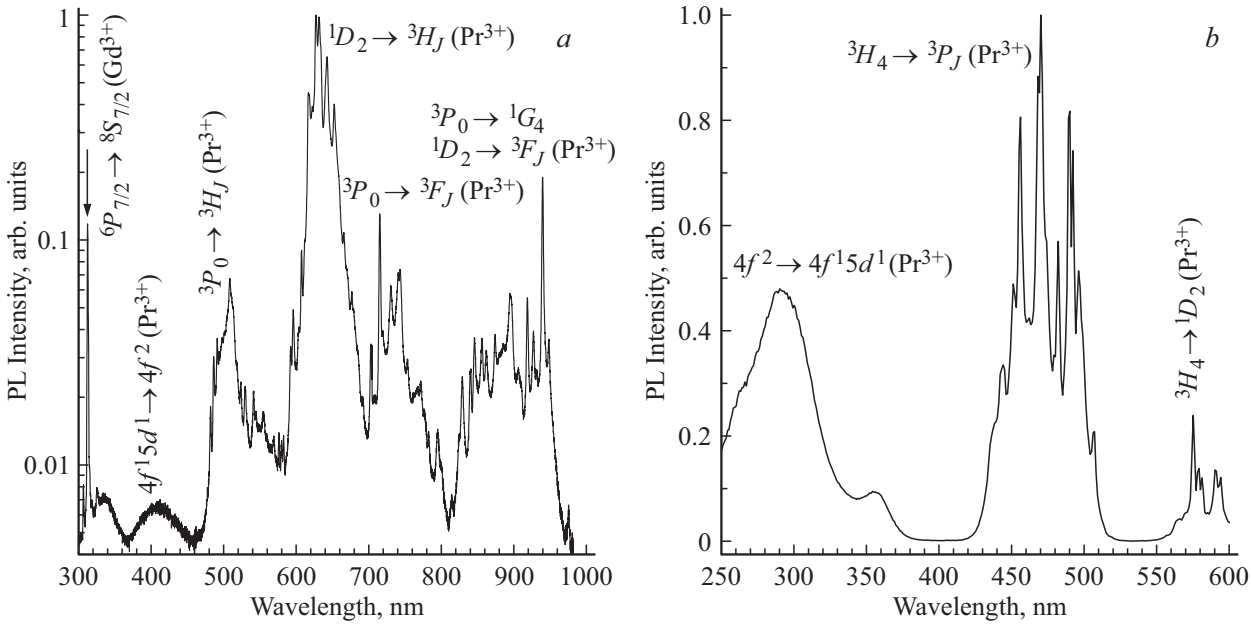


Рис. 7. Монокристалл $Gd_2O_3:Pr^{3+}$: (*a*) спектр ФЛ ($\lambda_{exc} = 272$ nm), (*b*) спектр ВФЛ ($\lambda_{emis} = 625$ nm), $T = 295$ K.

наблюдается ряд узких линий, обусловленных внутриконфигурационными $f-f$-переходами в ионах Eu^{3+}. Аналогичная ситуация наблюдается и в спектрах ФЛ. На рис. 8, *b* представлен спектр возбуждения монокристалла $Gd_2O_3:Eu^{3+},Ce^{3+}$ для линии 611 nm (переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ в ионе Eu^{3+}). Во-первых, спектр ВФЛ практически идентичен спектру, представленному на рис. 4, *a*. Он формируется внутриконфигурационными переходами в ионах Gd^{3+} и Eu^{3+}, а также полосой с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. Следует отметить, что спектр ВФЛ не коррелирует со спектром поглощения данного монокристалла (рис. 6, *b*). Из этого следует, что в формировании ФЛ участвует только приповерхностная область $Gd_2O_3:Eu^{3+},Ce^{3+}$. Во-вторых, при возбуждении кристалла $Gd_2O_3:Eu^{3+},Ce^{3+}$ фотонами с длиной волны в области 400–600 nm характерная для Ce^{3+} полоса ФЛ не была обнаружена. Вводимая концентрация ионов церия (1.2 mol.%) соответствует типичным значениям для оксидов, при которых концентрационное тушение межконфигурационной $d-f$-люминесценции не наблюдается. Следовательно, отсутствие люминесцентных проявлений ионов церия обусловлено иными факто-

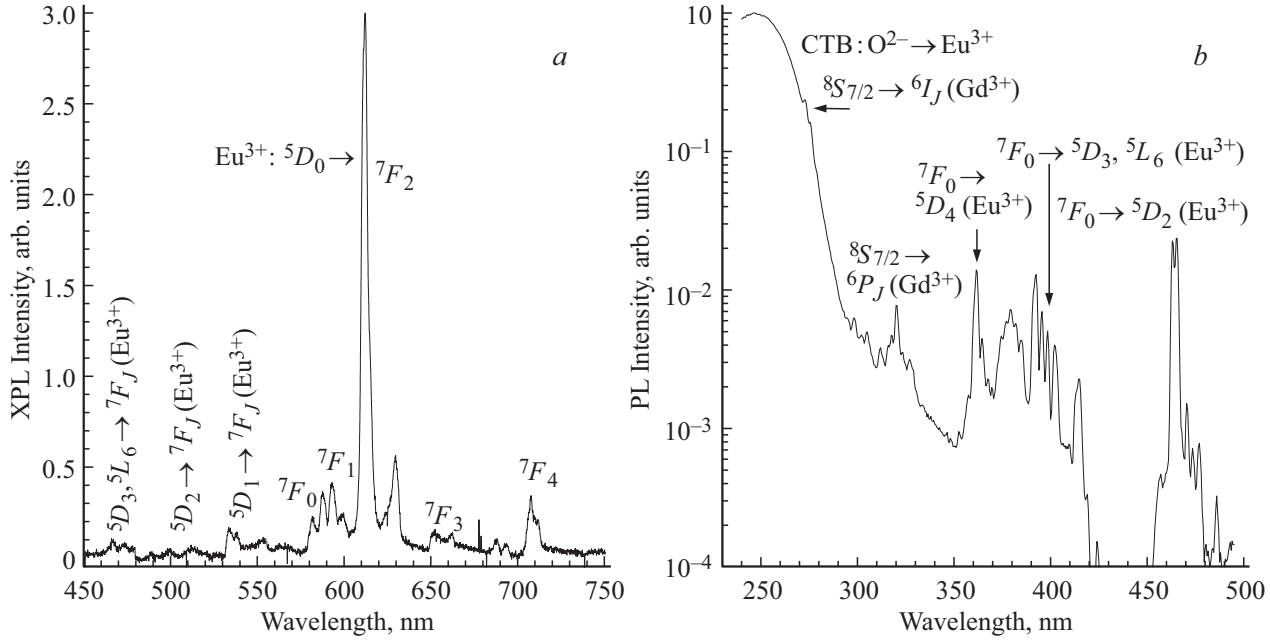


Рис. 8. Монокристалл Gd_2O_3:Eu^{3+},Ce^{3+}: (*a*) спектр РЛ, (*b*) спектр ВФЛ ($\lambda_{emis} = 611$ nm), $T = 295$ K.

рами. Рассчитанная диаграмма энергетических уровней лантаноидов в Gd_2O_3 показывает, что зона смешанной $4f^{n-1}5d^1$-конфигурации ионов Ce^{3+} находится близко к зоне проводимости, и наблюдается смешивание возбужденных $4f^{n-1}5d^1$-состояний ионов Ce^{3+} с состояниями зоны проводимости. Подобная картина, как показано подобными расчетами в модели P. Dorenbos и подтверждено экспериментальными данными, наблюдается, например, в микрокристаллическом Gd_2O_2S, легированном Ce^{3+} [23].

С другой стороны, при используемой технологии выращивания Gd_2O_3:Eu^{3+},Ce^{3+} не все ионы церия могут восстанавливаться до состояния 3+, т. е. церий может находиться в кристалле в смешанно-валентном состоянии Ce^{3+}/Ce^{4+}. На примере нанокристаллического оксида церия известно, что в его области прозрачности имеется узкая подзона шириной 0.5–1.0 eV, образованная вакантными $4f$-состояниями ионов Ce^{4+} [24]. Поэтому рост оптической плотности в Gd_2O_3:Eu,Ce в области длин волн ниже 600 nm может формироваться оптическими переходами с переносом заряда с $2p$-орбитали кислорода на незаполненную $4f$-орбиталь иона Ce^{4+}. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволят прояснить это предположение.

Заключение

Объемные монокристаллы оксида гадолиния высокого оптического качества с кубической структурой, легированные РЗИ Tb^{3+}, Eu^{3+}, Pr^{3+} и Ce^{3+}, были синтезированы низкоградиентным методом Чохральского. Методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии изучены внутри- и межконфигурационные электронные переходы в РЗИ. В отличие от микрокристаллических порошков Gd_2O_3, легированных рядом РЗИ, монокристаллы характеризуются относительно низкой концентрацией дефектов, так как коэффициент поглощения в видимом спектральном диапазоне вне линий поглощения РЗИ не превышает 2 cm^{-1}, что открывает перспективы их применения в лазерной технике.

На основании расчетов в модели P. Dorenbos и полученных в ходе исследования экспериментальных данных для $Gd_2O_3:Tb^{3+}$ и $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ построена диаграмма энергетических уровней ионов лантаноидов в c-Gd_2O_3. Результаты расчета были подтверждены спектроскопическими исследованиями как $Gd_2O_3:Pr^{3+}$, так и данными абсорбционной спектроскопии $Gd_2O_3:Ce^{3+}$. Однако эмиссия ионов Ce^{3+} в монокристаллах c-$Gd_2O_3:Ce^{3+}$ не обнаружена вследствие смешивания $4f^{n-1}5d^1$-возбужденных состояний ионов Ce^{3+} с состояниями зоны проводимости.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FEUZ-2026-0010).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] N.M. Maalej, A. Qurashi, A.A. Assadi, R. Maalej, M.N. Shaikh, M. Ilyas, M.A. Gondal. Nanoscale Res. Lett., **10**, 215 (2015). DOI: 10.1186/s11671-015-0905-4

[2] P. Sharma, S.C. Brown, G. Walter, S. Santra, E. Scott, H. Ichikawa, Y. Fukumori, B.M. Moudgil. Adv. Powder Technol., **18**, 663 (2007). DOI: 10.1163/156855207782515030

[3] P.P. Khode, M.N. Sylvester, N.G. Naumov, et al. Sci Rep., **15**, 37706 (2025). DOI: 10.1038/s41598-025-21434-3

[4] R.K. Tamrakar, D.P. Bisen, N. Brahme. Res. Chem. Intermed., **40**, 1771 (2014). DOI: 10.1007/s11164-013-1080-9

[5] V.A. Pustovarov, R.E. Nikolaev, V.A. Trifonov, M.S. Tarasenko, S.J. Dhoble, D.A. Tavrunov, N.G. Naumov. Opt. Mater., **141**, 113966 (2023). DOI: 10.1016/j.optmat.2023.113966

[6] V.A. Pustovarov, E.S. Trofimova, Yu.A. Kuznetsova, A.F. Zatsepin. Tech. Phys. Lett., **44** (7), 622 (2018). DOI: 10.1134/S106378501807026X

[7] P. Veber, M. Velazquez, V. Jubera, S. Pechev, O. Viraphong. CrystEngComm., **13**, 5220 (2011). DOI: 10.1039/C1CE00015B

[8] Ya.V. Vasiliev, Yu.A. Borovlev, E.N. Galashov, N.V. Ivannikova, F.A. Kuznecov, A.A. Pavluk, J.G. Stenin, V.N. Shlegel. *Scintillation Materials: Engineering, Devices, Application* (ISMA, Kharkov, 2011), p. 119-180.

[9] P. Veber, M. Velazquez, G. Gadret, D. Rytz, M. Peltz, R. Decourt. CrystEngComm., **17**, 492 (2015). DOI: 10.1039/C4CE02006E

[10] E.S. Trofimova, V.A. Pustovarov, A.F. Zatsepin. Phys. Solid State, **61**, 763 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419050366

[11] P. Dorenbos. J. Lumin., **122**–**123**, 315 (2007). DOI: 10.1016/j.jlumin.2006.01.155

[12] M. Korjik, A. Bondarau, G. Dosovitskiy, V. Dubov, K. Gordienko, P. Karpuk, I. Komendo, D. Kuznetsova, V. Mechinsky, V. Pustovarov, V. Smyslova, D. Tavrunov, V. Retivov. Heliyon, **8**, e10193 (2022). DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e10193

[13] A.I. Kostyukov, V.N. Snytnikov, V.N. Snytnikov, M.I. Rakhmanova, N.Y. Kostyukova, A.V. Ishchenko, S.V. Cherepanova, A.S. Krylov, A. S. Aleksandrovsky. J. Lumin., **235**, 118050 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118050

[14] I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov. J. Lumin., **134**, 113 (2013). DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.09.002

[15] W. Chewpraditkul, Q. Sheng, D. Chen, A. Beitlerova, M. Nikl. Phys. Stat. Solidi A, **209**, 2578 (2012). DOI: 10.1002/pssa.201228393

[16] V.A. Pustovarov, I.N. Ogorodnikov, R.E. Nikolaev, M.S. Tarasenko, D.A. Tavrunov, V.A. Trifonov, N.G. Naumov. Opt. Mater., **143**, 114265 (2023). DOI: 10.1016/j.optmat.2023.114265

[17] M. Badylevich, S. Shamuilia, V.V. Afanas'ev, A. Stesmans, A. Laha, H.J. Osten, A. Fissel. Appl. Phys. Lett., **90**, 252101 (2007). DOI: 10.1063/1.2746419

[18] C.W. Thiel, Y. Sun, R.L. Cone. J. Mod. Opt., **49**, 2399 (2002). DOI: 10.1080/ 0950034021000011491

[19] P. Dorenbos. J. Lumin., **111**, 89 (2005). DOI: 10.1016/jjlumin.2004.07.003

[20] D.A. Zatsepin, D.W. Boukhvalov, A.F. Zatsepin, Yu.A. Kuznetsova, M. A. Mashkovtsev, V.N. Rychkov, V.Ya. Shur, A.A. Esin, E.Z. Kurmaev. Appl. Surf. Sci., **436**, 697 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.12.086

[21] P. Dorenbos. J. Lumin., **91**, 91 (2000). DOI: 10.1016/S0022-2313(00)00197-6

[22] P.A. Rodnyĭ, I.V. Khodyuk, G.B. Stryganyuk. Phys. Solid State, **50**, 1639 (2008). DOI: 10.1134/S106378340809

[23] P.A. Rodnyĭ. Opt. Spectrosc., **107**, 270 (2009). DOI: 10.1134/S0030400X09080177

[24] A. Masalov, O. Viagin, P. Maksimchuk, V. Seminko, I. Bespalova, A. Aslanov, Yu. Malyukin, Yu. Zorenko. J. Lumin., **145**, 61 (2014). DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.07.020