

04,09,16

Влияние катионного состава на оптические и люминесцентные свойства многокомпонентных гранатов

© Ф.Д. Федюнин¹, О.А. Бузанов², А.А. Мололкин^{2,3}, К.Л. Ованесян⁴, А.Г. Петросян⁴, А.Н. Васильев⁵

¹ Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² АО „Фомос-Материалы“ Москва, Россия

³ НИТУ „МИСиС“, Москва, Россия

⁴ Институт Физических Исследований, Аштарак, Армения

⁵ Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: fedyuninf@my.msu.ru

Поступила в Редакцию 19 февраля 2026 г.

В окончательной редакции 25 марта 2026 г.

Принята к публикации 25 марта 2026 г.

Представлены результаты исследований методами оптической и люминесцентной спектроскопии ряда многокомпонентных гранатов, легированных церием. Особое внимание уделяется влиянию скандия на свойства кристаллов. Анализ спектров поглощения и отражения позволил показать влияние катионного состава гранатов на ширину запрещенной зоны. Анализ расщепления уровней $5d_1$ и $5d_2$ Ce^{3+} позволил установить влияние катионного состава гранатов на силу кристаллического поля. Изучено влияние катионного состава на температурную стабильность свечения ионов Ce^{3+} , а также на глубину и относительную концентрацию ловушек. Введение скандия в состав кристалла приводит к смещению порога тушения цериевого свечения в низкотемпературную область, а также к уменьшению концентрации мелких ловушек. Аналогичный эффект достигается при солегировании кристаллов $\text{GAGG}:\text{Ce}$ двухвалентными ионами, в частности ионами Ca^{2+} .

Ключевые слова: люминесценция, скандий, церий, $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, термостимулированная люминесценция.

DOI: 10.61011/FTT.2026.03.62938.9114

1. Введение

Гадолиниевые гранаты являются перспективными кристаллами для использования в различных областях. Например, $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ рассматривается как перспективный сцинтилляционный материал, так как он обладает наибольшим световым выходом среди оксидов и может применяться в экспериментах по физике высоких энергий, космических исследованиях, мониторинге радиационного загрязнения окружающей среды, компьютерной томографии [1–5]. В частности, этот гранат рассматривается в качестве основного кандидата для использования в калориметре модернизированного Большого адронного коллайдера [6]. Также гадолиниевые гранаты $\text{Gd}_{2.73}\text{Ce}_{0.02}\text{Sc}_{0.5}\text{Al}_{4.75}\text{O}_{12}$ было предложено использовать в композитных материалах на основе алмазов для визуализации высокоинтенсивного рентгеновского излучения на синхротронах и лазерах на свободных электронах [7], а гранаты $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ и $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}$ — для применения в качестве люминофора для светодиодов [8,9].

Широкий интерес в качестве сцинтилляторов кристаллы $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ вызывают благодаря комбинации таких свойств как высокая плотность (6.63 g/cm^3), высокий световой выход (до 58000 photon/MeV), хорошее энергетическое разрешение (4.6% при 662 keV), быстрое время затухания основной компоненты ($\tau < 60 \text{ ns}$) [10–12]. Основным недостатком гадолиниевых гранатов является наличие медленной компоненты в сцинтилляционном отклике ($\tau > 100 \text{ ns}$). Она возникает из-за промежуточной локализации носителей заряда на мелких ловушках в процессе переноса энергии к центрам люминесценции Ce^{3+} [13]. Кроме того, в процессах переноса принимают участие $4f$ состояния ионов Gd^{3+} , что также приводит к появлению разгорания и медленных (сотни наносекунд) компонент в кинетике затухания [14–16].

Широкие возможности по изменению состава гранатов, в том числе создание многокомпонентных кристаллов, позволяют нивелировать недостатки и улучшать позитивные свойства в контексте конкретного применения. Также многокомпонентность приводит к появлению свойств, нехарактерных для простых (тройных) гранатов

за счет беспорядка структуры. В частности, композиционный беспорядок приводит к увеличению светового выхода, что связывается с уменьшением расстояния разлета электронов и дырок на этапах термализации и миграции возбуждений к центрам свечения [17,18].

Введение в состав граната ионов скандия представляет интерес, так как его $3d$ состояния формируют подзону в области дна зоны проводимости [19–21] и существенно влияют на процессы переноса энергии на центры свечения в гранате [22]. Кроме того, появление Sc может приводить к частичному структурному разупорядочению кристаллической решетки, что положительно влияет на сцинтилляционные свойства. Так, в работе [23] было показано, что присутствие Sc в матрице приводит к снижению концентрации глубоких ловушек, связанных с кислородными вакансиями V_O . Кроме того, в работе [24] сообщалось о снижении уровня послесвечения при аналогичной модификации состава граната.

Однако, введение Sc в матрицу граната также приводит и к ухудшению некоторых свойств. Так, в скандий содержащих гранатах, выращенных методом микропулинга, формируются центры захвата электронов из-за перехода части скандия в состояние Sc^{2+} [21]. Это сопровождается появлением глубоких электронных ловушек и должно проявляться в виде высокотемпературных пиков термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Характерным индикатором наличия в гранатах ионов Sc^{2+} также является широкая полоса поглощения с максимумом при 620 nm [21,25].

Целью настоящей работы является изучение влияния катионного состава многокомпонентных гранатов, легированных церием, на их люминесцентные и оптические свойства. Особое внимание уделяется влиянию скандия на свойства гранатов.

2. Исследованные образцы и методика эксперимента

В работе исследован ряд монокристаллов гранатов, легированных церием и содержащих скандий в своем составе. Перечень исследованных кристаллов представлен в табл. 1. Кристаллы GGG:Ce, GAGG:Ce и GAGG:Ce,Ca, не содержащие скандий в своем составе, использовались в качестве реперных образцов, необходимых для демонстрации изменения свойств гранатов при введении скандия. Кристалл GGG:Ce (0.1 at.%) был выращен методом Чохральского в Институте Физических Исследований Национальной Академии Наук Республики Армения, г. Аштарак. Процесс был проведен с использованием иридиевого тигля диаметром 50 mm в атмосфере аргона (99 vol.%) и кислорода (1 vol.%) при скоростях вытягивания и вращения 3 mm/h и 20 rpm, соответственно. Кристаллы GSAG:Ce (0.5 at.%, Mg 150 ppm), YSAG:Ce (0.6 at.%) и TSAG:Ce (0.7 at.%) были выращены методом Бриджмена в том же институте. Выращивание кристаллов проводилось

Таблица 1. Список исследованных в работе гранатов

Аббревиатура	Химическая формула
GGG:Ce	$Gd_3Ga_5O_{12}:Ce$
YSAG:Ce	$Y_{2.84}Sc_{0.96}Al_{4.2}O_{12}:Ce$
TSAG:Ce	$Tb_{2.68}Sc_{1.93}Al_{3.39}O_{12}:Ce$
GSAG:Ce	$Gd_{2.794}Sc_{1.954}Al_{3.252}O_{12}:Ce$
GASGG:Ce,Ca	$Gd_3Al_{1.272}Sc_{1.63}Ga_{2.098}O_{12}:Ce,Ca$
GASGG:Ce	$Gd_3Al_{0.96}Sc_{1.38}Ga_{2.66}O_{12}:Ce$
GAGG:Ce,Ca	$Gd_3Al_{2.301}Ga_{2.699}O_{12}:Ce,Ca$
GAGG:Ce	$Gd_3Al_{2.228}Ga_{2.772}O_{12}:Ce$

на установке Гранат-2 в молибденовых трубках диаметром 14 mm в атмосфере смеси аргона (90 vol.%) и водорода (10 vol.%) вдоль кристаллографической оси [100]. Чистота использованных оксидов Gd_2O_3 , Y_2O_3 и Tb_4O_7 была не хуже 99.99%, а оксидов Ga_2O_3 и Sc_2O_3 — 99.95%. Оксид Tb_4O_7 прокаливали в атмосфере водорода (1000 °C/2 h) для перевода в Tb_2O_3 , а остальные оксиды на воздухе (1200 °C/8 h). В качестве Al_2O_3 использовался кристаллический сапфир. Подробно особенности метода роста по Бриджмену в модификации разработанной Х.С. Багдасаровым специально для высокотемпературных оксидов описаны в работах [26,27]. Состав полученных кристаллов определялся энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (EDX) с использованием прибора INCA Energy 300.

Кристаллы GAGG:Ce, GAGG:Ce,Ca, GASGG:Ce и GASGG:Ce,Ca были выращены методом Чохральского в компании АО Фомос-Материалы, Москва. Исходная шихта для выращивания кристаллов была получена путем смешения предварительно прокаленных оксидов в установках виброкипящего слоя. Исходные оксиды имели чистоту не хуже 99.99%. Смесь подвергали прессованию при давлении не ниже 10 МПа. Полученные таким образом спрессованные таблетки прокаливали при температуре 1400 °C в течение 8 h. Выращивание кристаллов осуществлялось на модифицированных установках типа Кристалл-3м. Были использованы иридиевые тигли диаметром 80 mm. В качестве защитной атмосферы использовали аргон с добавлением 2 vol.% кислорода. Затравки были ориентированы вдоль кристаллографического направления [100]. Частота вращения затравки менялась в диапазоне от 5 до 8 min^{-1} , а скорость вытягивания составляла 0.5 mm/h. Составы этих кристаллов были определены ранее в работах [16,20,22] и приведены в табл. 1.

Измерения люминесцентных свойств проводились на лабораторной установке по люминесцентной спектроскопии твердого тела. Источником возбуждения служил люминатор (ORIEL INSTRUMENTS), состоящий из ксеноновой лампы (150 W), дифракционной решетки, моно-

хроматизирующей излучение в диапазоне 190–900 nm, встроенного блока фильтров и выходной щели. Дополнительная монохроматизация излучения источника возбуждения производилась с использованием монохроматора МДР-206. Образец помещался в вакуумный оптический криостат CRYOTRADE LN-120, температура образца изменялась в диапазоне 80–500 К с использованием термоконтроллера LakeShore335. Регистрация люминесценции производилась с использованием спектрографа Oriel MS 257, оснащенного ПЗС-детектором Marconi 30-11. Были проведены измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции в области 190–500 nm, а также температурных зависимостей интенсивности люминесценции и кривых ТСЛ в диапазоне 80–500 К.

Кривые ТСЛ для некоторых образцов также были измерены в области температур 5–300 К. Для запасаения светосуммы использовалось резонансная линия дейтериевой лампы при 160 nm. Образец помещался в гелиевый вакуумный оптический криостат замкнутого цикла. Образцы нагревались с постоянной скоростью 10 K/min с использованием температурного контроллера LakeShore 331. Люминесценция регистрировалась без использования вторичного монохроматора с использованием головки счета фотонов Hamamatsu H8259-01.

Спектры оптической плотности и отражения в области 190–800 nm были измерены для плоскопараллельных пластин с использованием спектрофотометра Lambda Perkin-Elmer 950 при 300 К. При измерении спектров отражения угол падения излучения на образец составлял 8°.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Спектры поглощения гранатов

Спектры поглощения кристаллов, содержащих в составе церий, представлены на рис. 1. Широкие полосы поглощения в области 400–500 nm (2.5–3.1 eV) и 320–360 nm (3.44–3.86 eV) наблюдаются во всех исследованных кристаллах и связаны с переходами $4f-5d_{1,2}$ в Ce^{3+} . Положение максимумов полос зависит от катионного состава гранатов. Для количественного анализа положения полос, спектры были переведены в энергетический диапазон, а полосы поглощения аппроксимированы гауссианами. Положение максимумов E_1 и E_2 , а также расстояние между максимумами Δ_{12} и ширина полос на полувысоте (FWHM) представлены в табл. 2. Величина Δ_{12} определяется расщеплением уровней $5d_1$ и $5d_2$ за счет воздействия кристаллического поля на $5d$ оболочку Ce^{3+} [28]. Увеличение силы кристаллического поля приводит к увеличению расщепления Δ_{12} . Расщепление минимально для кристалла GGG:Ce и последовательно увеличивается в ряду GASGG:Ce, TSAG:Ce, GAGG:Ce, YSAG:Ce, GSAG:Ce. Солегирирование кристаллов катионами кальция в низкой концентрации не влияет на величину расщепления.

Таблица 2. Положение максимумов полос поглощения $4f-5d_{1,2}$ Ce^{3+} , а также значение расщепления уровней $5d_1$ и $5d_2-\Delta_{12}$

Кристалл	E_1 , eV	E_2 , eV	Δ_{12} , eV	FWHM1, eV	FWHM2, eV
GGG:Ce	2.92	3.59	0.67	0.279	0.252
YSAG:Ce	2.78	3.60	0.82	0.257	0.253
TSAG:Ce	2.81	3.61	0.80	0.307	0.212
GSAG:Ce	2.76	3.64	0.88	0.270	0.246
GASGG:Ce,Ca	2.87	3.62	0.75	0.275	0.247
GASGG:Ce	2.87	3.62	0.75	0.278	0.247
GAGG:Ce,Ca	2.83	3.64	0.81	0.265	0.271
GAGG:Ce	2.83	3.64	0.81	0.264	0.247

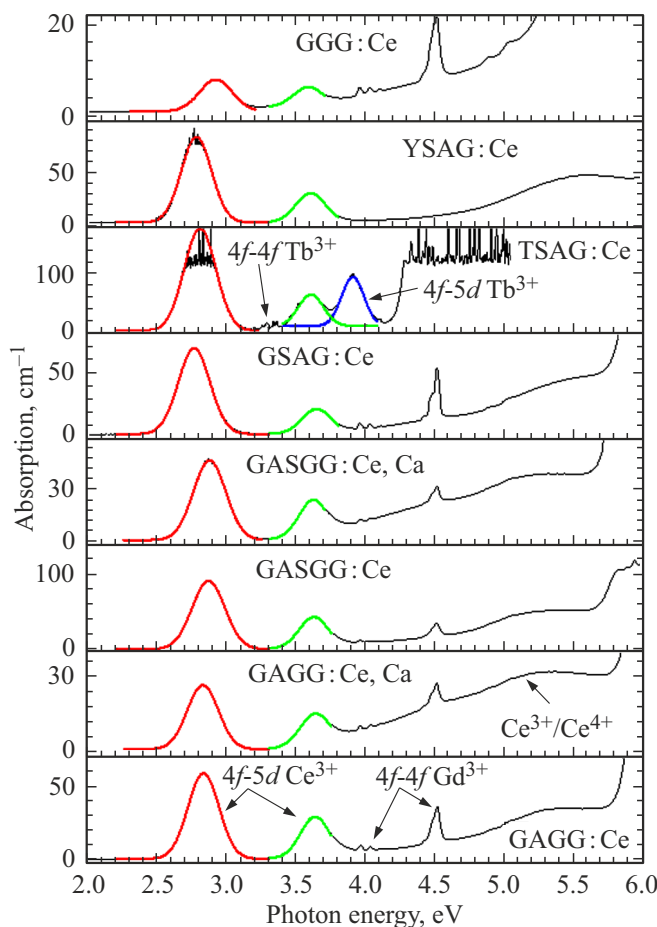


Рис. 1. Спектры поглощения гранатов при $T = 300$ К (черная кривая) и аппроксимация Гауссианами пиков поглощения $4f-5d_1$ Ce^{3+} (красная кривая), $4f-5d_2$ Ce^{3+} (зеленая кривая) и $4f-5d_1$ (HS) Tb^{3+} (синяя кривая).

Из полученных результатов следует, что сила кристаллического поля в гранатах увеличивается при частичном замещении:

- катионов галлия алюминием и/или скандием;
- катиона тербия иттрием;
- катиона иттрия гадолинием.

Отметим, что увеличение расщепления приводит к смещению уровня $5d_1$ в низкоэнергетическую область. Обычно это сопровождается смещением полосы люминесценции Ce^{3+} в красную область, а также может приводить к улучшению температурной стабильности люминесценции.

Зависимость интенсивности полосы поглощения $4f-5d_1$ от номинальной концентрации церия для образцов GGG:Ce (0.1 at.%), TSAG:Ce (0.7 at.%), YSAG:Ce (0.6 at.%) и GSAG:Ce (0.5 at.%) представлена на рис. 2. Реальная концентрация церия в кристаллах не была измерена, но предположительно она ниже номинального значения, так как коэффициент сегрегации церия в гранатах ниже единицы [29]. Полученная зависимость для образцов GGG:Ce, YSAG:Ce и GSAG:Ce хорошо описывается линейной функцией, тогда как значение для TSAG:Ce заметно отклоняется от аппроксимации. Однако, для TSAG:Ce интенсивность полос цериевого поглощения выходит за диапазон чувствительности спектрофотометра, что не позволяет достоверно определить ее интенсивность. Полученная зависимость была использована для оценки концентрации церия в образцах: GAGG:Ce,Ca — 0.19 at.%, GASGG:Ce,Ca — 0.34 at.%, GAGG:Ce — 0.43 at.% и GASGG:Ce — 0.67 at.%. Согласно приведенной оценке, добавление скандия в об-

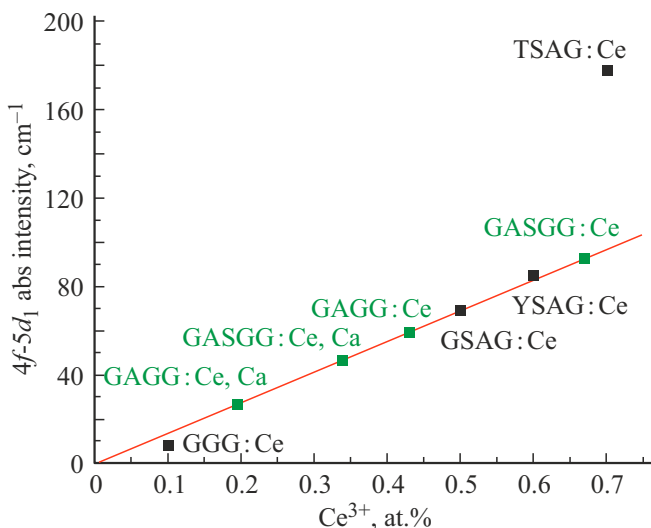


Рис. 2. Зависимость интенсивности полосы поглощения $4f-5d_1$ Ce^{3+} от номинальной концентрации церия в кристаллах GGG:Ce, GSAG:Ce, YSAG:Ce. На основе этих данных построена линейная аппроксимация (красная линия). На полученную прямую нанесены точки для GAGG:Ce, GAGG:Ce,Ca, GASGG:Ce и GASGG:Ce,Ca согласно значениям измеренного поглощения, что позволило оценить концентрацию ионов Ce^{3+} в указанных кристаллах.

разцы приводит к увеличению концентрации церия, что согласуется с литературными данными об увеличении „растворимости“ Ce^{3+} в гранатах при появлении Sc в матрице кристалла [30]. Кроме того, в кристаллах, солегированных ионами Ca^{2+} , номинальная концентрация Ce^{3+} оказывается ниже. Это может быть связано с переходом части ионов Ce^{3+} в состояние Ce^{4+} при солегировании двухвалентными ионами [20,31]. Действительно, широкая полоса поглощения наблюдается в прикраевой области (210–280 nm или 4.43–5.90 eV). Данная полоса неэлементарна и является суперпозицией ряда полос, связанных с электронными переходами как в ионах Ce^{3+} ($4f-5d_{3,4,5}$), так и с переходами с переносом заряда от кислорода к ионам Ce^{4+} [32,33]. Интенсивность полосы возрастает при солегировании кристаллов ионами кальция (см. пары образцов GAGG:Ce–GAGG:Ce,Ca и GASGG:Ce–GASGG:Ce,Ca), что связано с увеличением концентрации ионов Ce^{4+} при солегировании гранатов двухвалентными ионами.

В спектрах поглощения кристаллов, содержащих гадолиний, в области 240–315 nm (3.94–5.17 eV) наблюдается ряд узких полос поглощения. Данные пики связаны с внутрицентровыми переходами в Gd^{3+} : пик при 240–260 nm (4.77–5.17 eV) соответствует переходам $^8S_{7/2}-^6D_J$; пик при 270–280 nm (4.43–4.59 eV) — $^8S_{7/2}-^6I_J$, пик при 300–315 nm (3.94–4.13 eV) — $^8S_{7/2}-^6P_J$. Кроме того, спектр поглощения кристалла TSAG:Ce обладает дополнительными особенностями. В области 360–380 nm (3.26–3.44 eV) возникают узкие пики, которые связаны с переходами $^7F_6-^5D_3$, 5G_6 в ионах Tb^{3+} . В области 300–330 nm (3.76–4.13 eV) появляется широкий пик, связанный с переходами $4f-5d_1$ (HS) в Tb^{3+} .

Резкий рост коэффициента поглощения в коротковолновой области соответствует краю фундаментального поглощения (ФП). С использованием построения Таука [34] была проведена оценка ширины оптической запрещенной зоны гранатов. Построение сделано в предположении того, что ширина запрещенной зоны гранатов определяется прямыми электронными переходами. Также стоит отметить, что область линейной зависимости, по которой проводилась аппроксимация, оказалась мала из-за перекрытия края ФП и широкой полосы поглощения в прикраевой области. По той же причине истинные значения ширины запрещенной зоны кристаллов должны превышать полученные оценки. Анализ смещения края ФП позволяет сделать следующие выводы. Ширина оптической запрещенной зоны минимальна для кристалла GGG:Ce (5.39 eV) и последовательно увеличивается в ряду GASGG:Ce (5.65 eV), GSAG:Ce (5.75 eV), GAGG:Ce (5.86 eV), YSAG:Ce (6.04 eV) (GSAG → YSAG), (GASGG → GAGG). Таким образом, ширина запрещенной зоны увеличивается при замещении:

- катиона галлия катионами скандия и алюминия или только катионом алюминия;
- катиона гадолиния катионом иттрия.

Отдельно стоит отметить, что кристалл TSAG:Ce значительно выделяется среди исследуемых гранатов. Его край области прозрачности расположен при значительно более низкой энергии 4.24 eV по сравнению с остальными кристаллами. Это связано с тем, что рост поглощения в области выше 4.24 eV связан с интенсивной полосой поглощения $4f-5d_1$ (LS) в Tb^{3+} , тогда как ширина запрещенной зоны определяется переходами $2p O - 5d Tb$ и представленный спектр поглощения не может быть использован для оценки ширины оптической запрещенной зоны.

Также важно отметить, что во всех спектрах поглощения (и спектрах отражения, представленных ниже) не наблюдается дополнительная полоса при 620 nm, о которой сообщалось в работах [21,25]. Таким образом, в оптических спектрах потенциальное наличие ионов Sc^{2+} не проявляется.

3.2. Спектры отражения гранатов

Спектры отражения кристаллов представлены на рис. 3. Пики спектров поглощения (см. рис. 1) проявляются в спектрах отражения в виде провалов. Такое антибатное поведение спектров поглощения и отражения связано с регистрацией в канале отражения излучения источника возбуждения, попавшего в кристалл и многократно переотразившегося от граней плоскопараллельной пластинки. Отметим, что особенности примесного поглощения более выражено проявляются в спектрах отражения. В частности, провалы в отражении, соответствующие относительно низкоинтенсивным пикам поглощения $4f-4f$ переходов в ионах гадолиния и тербия, проявляются более явно. Это становится возможным за счет того, что при отражении и переотражении от задней грани излучение проходит существенно больший (в два и более раз) оптический путь через кристалл по сравнению с однократным прохождением при измерении спектра поглощения. Также отметим широкий провал в спектре отражения GGG:Ce в области 220–500 nm, который может быть связан с пиком поглощения структурных дефектов в этом кристалле, и который не был зарегистрирован в спектре поглощения из-за низкой интенсивности.

Спектры отражения исследованных кристаллов, исправленные с учетом многократного переотражения излучения от граней (подробное описание данной процедуры приведено в работе [22]) представлены на рис. 4 для кристаллов GGG:Ce и GASGG:Ce вместе с необработанными спектрами отражения, а также спектрами поглощения. Структура, антибатная поглощению, пропадает после обработки, при этом коэффициент отражения постепенно возрастает при уменьшении длины волны. В спектрах отражения кристаллов GGG:Ce, GAGG:Ce, GASGG:Ce, Ca, GASGG:Ce и GAGG:Ce, Ca наблюдается пик в области 190–220 nm, который не имеет антибатной особенности в спектре поглощения. Данная спектральная область соответствует краю фундаментального поглощения, а пик может быть приписан

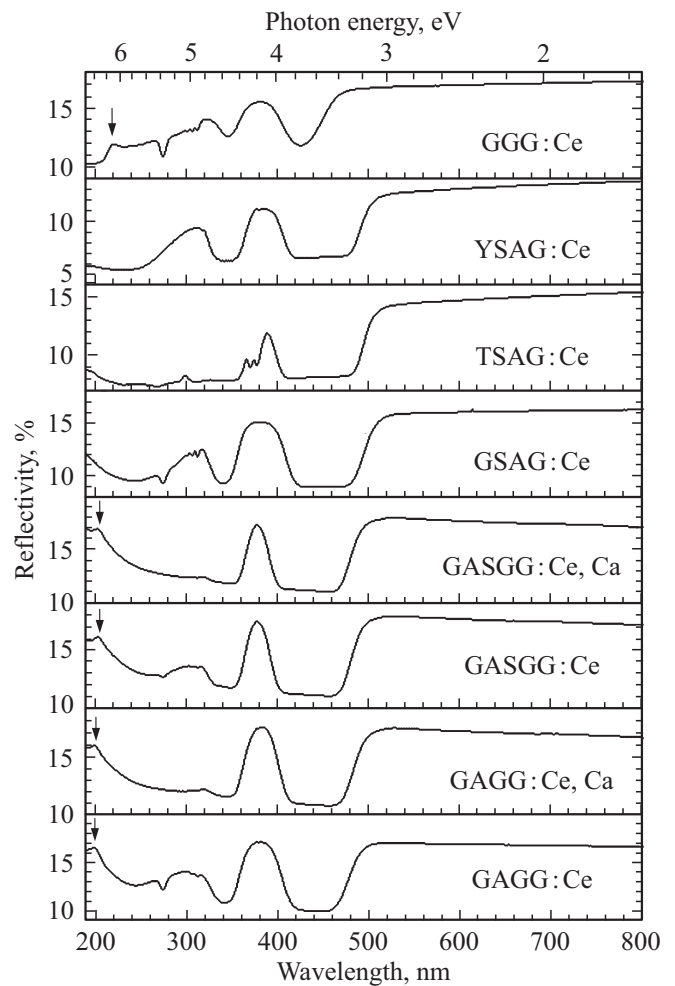


Рис. 3. Спектры отражения кристаллов гранатов. Положение экситонных пиков указано стрелкой.

созданию экситона (предположительно, экситона с переносом заряда $2p O-5d Gd$). Пик наблюдается при 221 nm (5.61 eV) в кристалле GGG:Ce, 205 nm (6.05 eV) в кристаллах GASGG:Ce, Ca и GASGG:Ce и 201 nm (6.17 eV) в кристаллах GAGG:Ce и GAGG:Ce, Ca. Смещение экситонного пика отражает изменение ширины запрещенной зоны в сторону увеличения от GGG:Ce к GASGG:Ce и далее к GAGG:Ce и согласуется со смещением края фундаментального поглощения, наблюдаемого в спектрах поглощения (рис. 1). В спектрах поглощения кристаллов GSAG:Ce, TSAG:Ce и YSAG:Ce экситонный пик не наблюдается, предположительно из-за его смещения в коротковолновую область, находящуюся вне спектрального диапазона измерений.

3.3. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции гранатов

Спектры люминесценции гранатов представлены на рис. 5. Во всех гранатах за исключением GGG:Ce, наблюдается широкая полоса в области 480–750 nm.

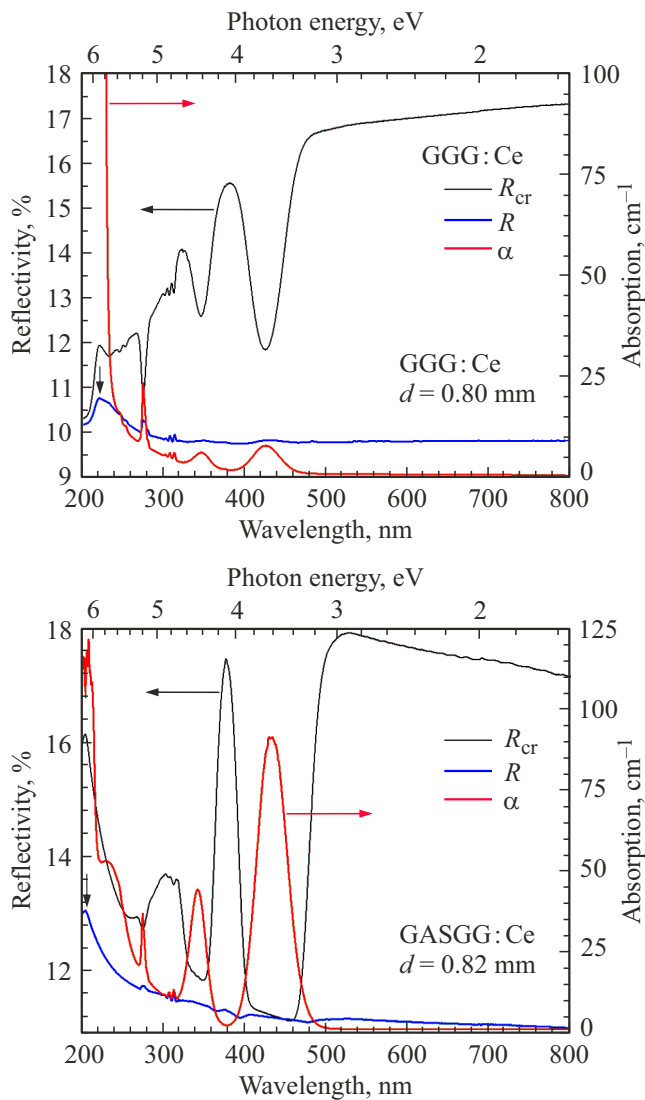


Рис. 4. Экспериментальные спектры отражения R_{cr} (черная линия) и спектры поглощения α (красная линия), а также рассчитанные спектры отражения R с учетом переотражения (синяя линия) для кристаллов GGG:Ce и GASGG:Ce. Положение экситонных пиков указано стрелкой.

Полоса характерна для церий содержащих соединений и связана с переходами $5d_1 \rightarrow {}^7F_{5/2,7/2}$ в Ce^{3+} . При замещении катиона иттрия (Y) в додекаэдрическом узле тербием (Tb), а затем гадолинием (Gd), т.е. в ряду YSAG–TSAG–GSAG, данная полоса смещается в длинноволновую область. Это происходит в результате смещения уровня $5d_1$ в область низких энергий при увеличении силы кристаллического поля. Напротив, при введении ионов Sc в GAGG данная полоса смещается в коротковолновую область, что говорит о смещении уровня $5d_1$ в область высоких энергий. Полученные зависимости согласуются со значениями расщепления Δ_{12} (см. табл. 2), которые были получены из спектров поглощения (см. рис. 1). Отсутствие цериевой люминесценции в кристалле GGG:Ce связано с расположением

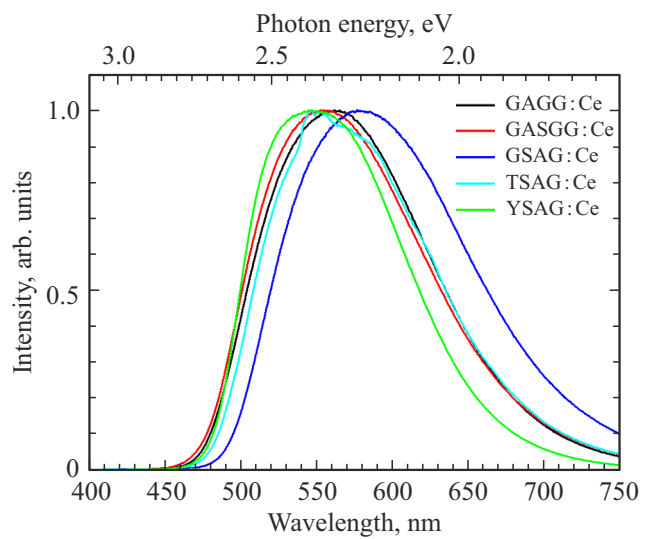


Рис. 5. Спектры люминесценции гранатов при $T = 300$ К.

уровня $5d_1$ в зоне проводимости кристалла [35], из-за чего электроны не локализируются на уровне $5d_1$ Ce^{3+} .

Отметим, что полоса в области 480–750 nm в спектре люминесценции TSAG:Ce имеет более сложный профиль. Это связано с тем, что для данного кристалла наблюдается люминесценция как ионов Ce^{3+} , представляющая собой широкую полосу, так и ионов Tb^{3+} , которая представляет собой набор узких пиков. Данные пики наблюдаются при 500, 550, 590, 625, 685 и 710 nm и связаны с внутрицентровыми переходами в ионах Tb^{3+} ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6-0$), соответственно. Для всех исследованных гранатов (кроме TSAG:Ce) спектры люминесценции были получены при энергии возбуждения 3.54–3.65 eV (340–350 nm), что соответствует переходу $4f \rightarrow 5d_2$ в Ce^{3+} . Для TSAG:Ce спектр люминесценции представлен при энергии возбуждения 3.88 eV (320 nm), что соответствует переходу $4f \rightarrow 5d_1$ (HS) в ионах Tb^{3+} (см. рис. 6). Наличие выраженной полосы люминесценции Ce^{3+} при таком возбуждении в TSAG:Ce свидетельствует об эффективном переносе энергии от тербия на церий.

Спектры возбуждения люминесценции гранатов представлены на рис. 6. Особенности спектров возбуждения в области прозрачности кристаллов согласуются с наблюдавшимися в спектрах поглощения (рис. 1) и вызваны аналогичными электронными переходами. Так, широкие полосы в областях 315–370 nm и 380–490 nm соответствуют внутрицентровым переходам $4f \rightarrow 5d_{1,2}$ в ионах Ce^{3+} . Широкая неэлементарная полоса в области 215–260 nm связана как с внутрицентровыми переходами $4f \rightarrow 5d_{3,4,5}$ Ce^{3+} , так и с ионизацией Ce^{3+} до Ce^{4+} и последующим образованием Ce^{3+} в возбужденном состоянии [22,36]. В кристаллах, имеющих в своем составе Gd, также наблюдаются серии узких пиков при 240–260 nm, 270–280 nm и 300–315 nm. Эти пики обусловлены внутрицентровыми ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_J$

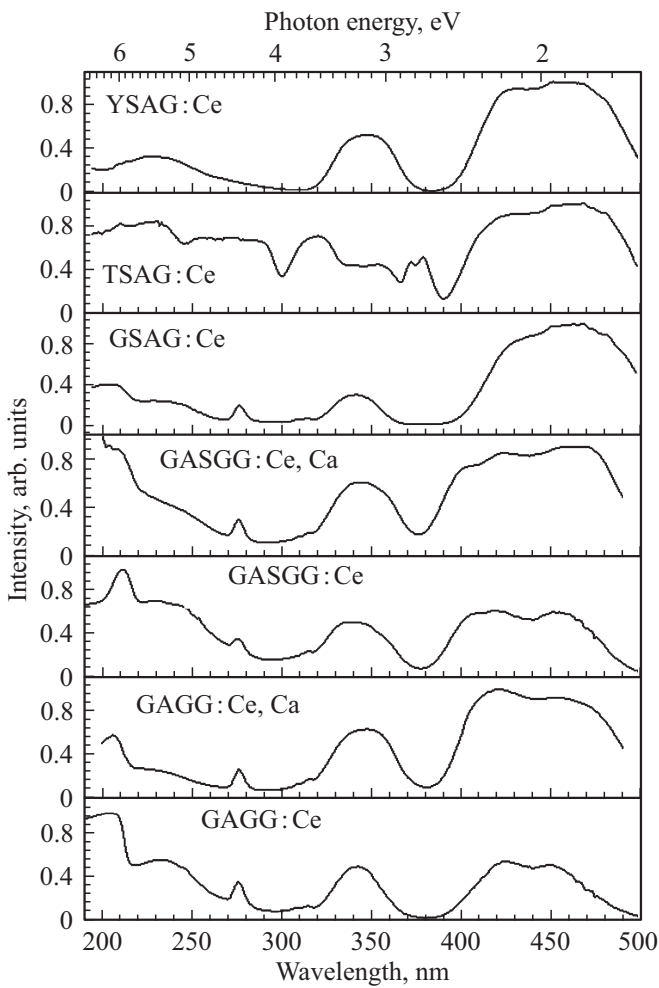


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции Ce^{3+} ($\lambda_{\text{lum}} = 550 \text{ nm}$) гранатов при $T = 300 \text{ K}$.

$^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ и $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$ переходами в ионах Gd^{3+} , соответственно. Присутствие в спектре возбуждения люминесценции Ce^{3+} полос, соответствующих Gd^{3+} , свидетельствует о наличии переноса энергии от Gd^{3+} на Ce^{3+} .

Спектр возбуждения люминесценции TSAG:Ce имеет ряд существенных отличий. Появляются дополнительные узкие полосы с максимумами при 371 nm и 378 nm, а также широкая полоса при 320 nm. Данные полосы связаны с внутрицентровыми переходами в ионах Tb^{3+} : узкие полосы соответствуют переходам $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$ и $^7F_6 \rightarrow ^5D_3 + ^5G_8$, тогда как широкая — переходу $4f \rightarrow 5d_1$ (HS). Полоса возбуждения церия $4f \rightarrow 5d_2$ при 340 nm подавлена и проявляется в виде плеча тербиевой полосы при 320 nm. В коротковолновой области наблюдаются широкие полосы в областях 200–250 и 250–300 nm, которые также связаны с разрешенными по спине переходами в ионах Tb^{3+} с $4f$ орбитали на более низкоспиновые $5d$ орбитали ($4f^8 - 4f^7 5d_{1,2}$ (LS) [24]). Пик при 200–250 nm не может быть связан с возбуждением в области края ФП, так как область края ФП расположена вне доступного

диапазона измерений. Действительно, в спектре отражения TSAG:Ce не наблюдалось пиков, связанных с экситонными или межзонными переходами. Аналогично, для кристалла YSAG:Ce область края ФП расположена вне доступного для измерений диапазона.

В остальных кристаллах гадолиниевых гранатов, в области края ФП наблюдается пик, который связан с формированием экситонов с переносом заряда ($2p\text{O} - 5d\text{Gd}$). Согласно полученным спектрам пик расположен при 211 nm (5.88 eV) для GASGG:Ce , 206 nm (6.02 eV) для GAGG:Ce и 202 nm (6.14 eV) для GSAG:Ce . Таким образом, положение экситонного пика смещается в область низких энергий в последовательности $\text{GSAG:Ce} - \text{GAGG:Ce} - \text{GASGG:Ce}$. Стоит отметить, что легирование кристаллов ионами Ca не оказывает влияния на положение экситонных пиков. Аналогичная тенденция смещения экситонного пика наблюдается и в спектрах отражения (рис. 3).

3.4. Температурные зависимости интенсивности люминесценции Ce^{3+} в гранатах

Температурные зависимости интенсивности люминесценции Ce^{3+} представлены на рис. 7. Рост интенсивности в низкотемпературной области наблюдается для GAGG:Ce , GAGG:Ce,Ca , GASGG:Ce,Ca и TSAG:Ce и связывается с конкуренцией канала переноса возбуждений на центры свечения Ce^{3+} с их захватом на мелких ловушках. Существенное уменьшение интенсивности в высокотемпературной области $T > 250 \text{ K}$ связано с температурным тушением цериевого свечения. Наилучшей температурной стабильностью свечение Ce^{3+} обладает в кристалле YSAG:Ce . При повышении температуры до 480 K интенсивность люминесценции Ce^{3+} снижается до 76% от максимальной, в то время как для TSAG:Ce это значение составляет 13.5%, а для гадолиний содержащих гранатов при данной температуре люминесценция практически полностью потушена. Частичное замещение ионов алюминия ионами скандия сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны и, следовательно, уменьшением энергетического зазора между дном зоны проводимости и уровнем $5d_1 \text{ Ce}^{3+}$. По этой причине стоит ожидать ухудшения температурной стабильности люминесценции Ce^{3+} в YSAG:Ce по сравнению с хорошо изученным YAG:Ce . Действительно, в YAG:Ce при повышении температуры до 480 K наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции Ce^{3+} до $\sim 85\%$ от максимального уровня, а значение параметра $T_{0.5}$, характеризующего значение температуры, при которой интенсивность люминесценции составляет 50% от максимальной, для данного граната превышает 600 K [28]. Стоит также отметить, что введение Ca в гранаты ухудшает температурную стабильность: тушение люминесценции Ce^{3+} в кристаллах GASGG:Ce,Ca и GAGG:Ce,Ca , содержащих Ca, начинается раньше,

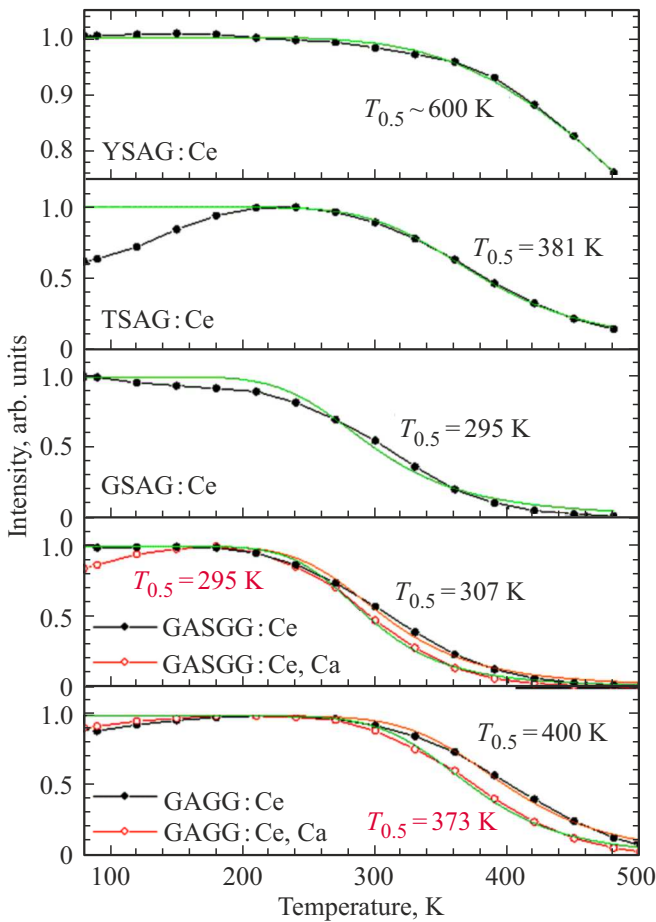


Рис. 7. Температурные зависимости свечения Ce^{3+} в кристаллах гранатов при $\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$ и $\lambda_{\text{lum}} = 550 \text{ nm}$.

чем в аналогичных кристаллах без Ca. Подобное влияние Ca, а также значения $T_{0.5}$, представленные ниже для GAGG:Ce и GAGG:Ce,Ca, хорошо согласуются с литературными данными [13,33].

Температурные зависимости были аппроксимированы с использованием формулы Мотта [37]

$$I = 1 / (1 + A \exp(-E_q/kT)),$$

где A — коэффициент, представляющий произведение времени высвечивания люминесценции и дебаевской частоты ($\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$), E_q — энергия активации температурного тушения, k — постоянная Больцмана. С использованием формулы была определена энергия активации температурного тушения E_q . Полученные значения представлены в табл. 3 вместе с параметром $T_{0.5}$. Отметим отсутствие корреляции в изменении значений энергии активации и $T_{0.5}$. Аппроксимация с использованием формулы Мотта позволяет получить два параметра (A и E_q). Энергия активации зависит не только от температуры тушения, но также и от крутизны наклона кривой, определяемой коэффициентом A . Исходя из того, что время затухания люминесценции церия составляет десятки наносекунд, ожидаемое значение параметра A

Таблица 3. Параметры аппроксимации температурной зависимости свечения церия с использованием формулы Мотта, а также $T_{0.5}$, характеризующий температуру, при которой интенсивность свечения падает в два раза относительно максимального значения

Кристалл	E_q , eV	A	$T_{0.5}$, K
GAGG:Ce	0.340 ± 0.030	20 500	400
GASGG:Ce,Ca	0.245 ± 0.028	15 700	295
GASGG:Ce	0.228 ± 0.012	5500	307
GAGG:Ce,Ca	0.329 ± 0.024	28 100	373
GSAG:Ce	0.202 ± 0.020	2570	299
TSAG:Ce	0.280 ± 0.110	4400	381
YSAG:Ce	0.235 ± 0.010	91	603

должно превышать 10^5 . Полученные при аппроксимации значения параметра A для всех образцов серии заметно меньше ожидаемых и не превышает $2.5 \cdot 10^4$. Таким образом, можно сделать вывод, что, несмотря на удовлетворительную аппроксимацию температурных зависимостей с использованием формулы Мотта, тушение цериевого свечения в исследованных гранатах не является внутрицентровым процессом. Этот вывод согласуется с результатами предыдущих исследований [20,21,36], где было показано, что тушение связано с ионизацией возбужденного цериевого центра и переходом электрона с уровня $5d_1$ в зону проводимости.

3.5. Термостимулированная люминесценция гранатов

На рис. 8 представлены кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ) гранатов. Кривые были нормированы на температурные зависимости интенсивности люминесценции с целью учета влияния эффекта температурного тушения на интенсивность пиков ТСЛ (см. рис. 7). Пики наблюдаются во всем температурном диапазоне измерений 80–500 К. При этом низкотемпературный высокоинтенсивный пик может быть прописан лишь частично при температуре облучения 80 К, так как он связан с делокализацией носителей заряда с мелких ловушек, стабильных при $T < 80 \text{ K}$. Для образцов GAGG:Ce и GASGG:Ce были проведены измерения низкотемпературной ТСЛ при облучении кристаллов при температуре 5 К (рис. 9). Действительно, кривые ТСЛ этих образцов характеризуются наличием высокоинтенсивных пиков в температурном диапазоне 10–130 К, а максимумы этих пиков расположены при $T < 80 \text{ K}$.

Природа ловушек в гранатах рассматривалась ранее в работах [23,24,38,39]. Пики ТСЛ в низкотемпературном диапазоне (10–300 К) приписываются мелким элек-

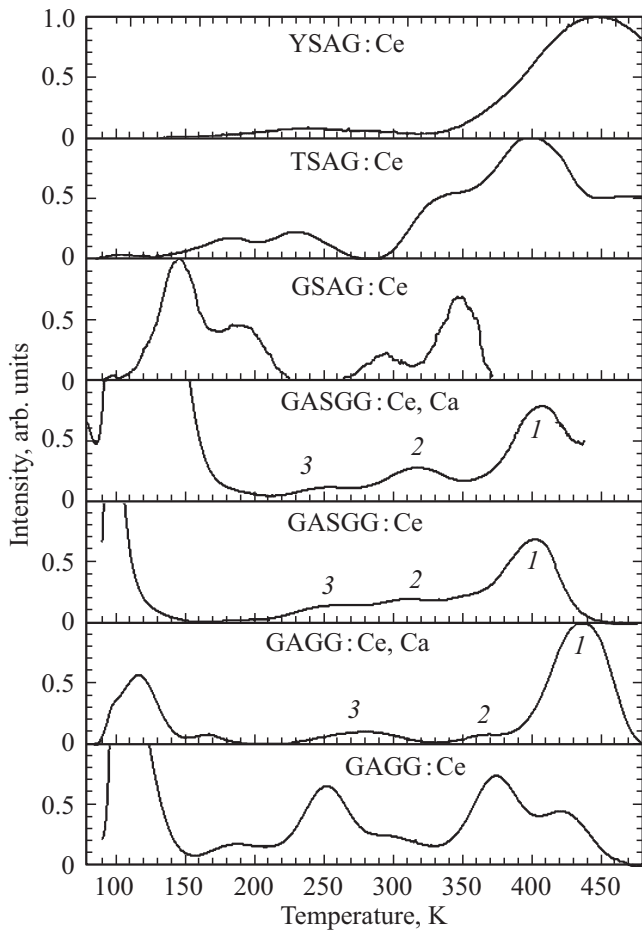


Рис. 8. Кривые термостимулированной люминесценции гранатов, нормированные на температурные зависимости интенсивности стационарной люминесценции.

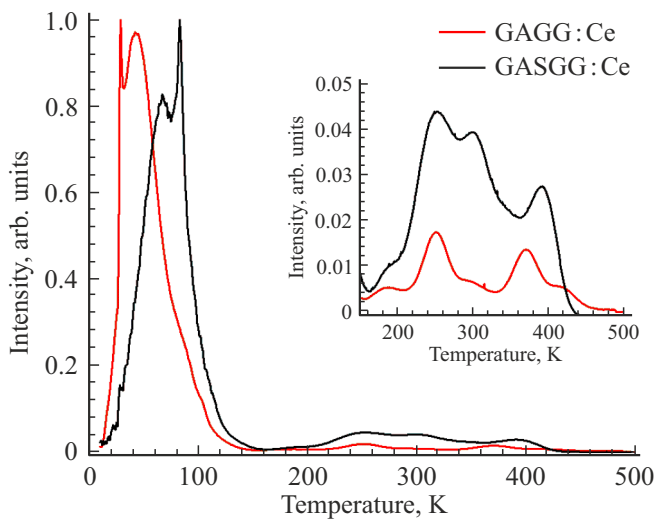


Рис. 9. Кривые ТСЛ для образцов GAGG:Ce и GASGG:Ce, измеренные после облучения на 5 К, скорость нагрева 10 К/мин.

тронным ловушкам, связанным с наличием в кристаллах антиузельных дефектов RE_{Al} , где катионы, расположенные в октаэдрических узлах решетки (Al^{3+} , Ga^{3+} или Sc^{3+}) частично замещаются катионами, расположенными обычно в додекаэдрических узлах решетки (Gd^{3+} , Y^{3+} или Tb^{3+}). Наличие мелких ловушек может приводить к появлению длительных компонент в кинетике затухания сцинтилляций [33]. Природа глубоких ловушек, которые проявляются в ТСЛ гранатов в области 300–700 К, связывается с кислородными вакансиями V_O и неконтролируемыми примесями ионов переходных металлов [23,24]. Глубокие ловушки могут приводить к появлению фосфоресценции, а также уменьшать сцинтилляционный выход.

Важно отметить, что метод роста кристалла может существенно влиять на наличие и концентрацию ловушек той или иной природы. По этой причине сравнительный анализ был проведен отдельно для кристаллов, выращенных методом Чохральского — GAGG:Ce, GAGG:Ce,Ca, GASGG:Ce,Ca и GASGG:Ce и кристаллов, выращенных методом Бриджмена — GSAG:Ce, TSAG:Ce и YSAG:Ce.

Кривая ТСЛ для кристалла GAGG:Ce характеризуется пиками при 185, 250, 300, 373 и 420 К, что указывает на присутствие как мелких, так и глубоких ловушек в кристаллах гранатов, выращенных методом Чохральского. При солегировании граната ионами Ca^{2+} (кристалл GAGG:Ce,Ca) наблюдается относительное уменьшение интенсивности низкотемпературных пиков ТСЛ в диапазоне 150–400 К и увеличение интенсивности высокотемпературного пика при 435 К. Такое перераспределение интенсивности свидетельствует об уменьшении относительной концентрации мелких ловушек в кристалле. Данный результат хорошо согласуется с предыдущими исследованиями [24].

Частичное замещение катионов алюминия и галлия скандием (кристаллы GASGG:Ce,Ca и GASGG:Ce) не приводит к появлению дополнительных пиков ТСЛ. Действительно, количество и относительная интенсивность пиков ТСЛ в кристалле без скандия GAGG:Ce,Ca, с одной стороны, и кристаллах со скандием GASGG:Ce,Ca и GASGG:Ce — с другой, очень похожи. Основным отличием скандий содержащих гранатов является смещение пиков ТСЛ в низкотемпературную область. Действительно, наиболее интенсивный высокотемпературный пик (1) при 420 К смещается к 400 К ($\Delta T = 20$ К), пик (2) при 365 К — к 315 К ($\Delta T = 50$ К), а пик (3) при 280 К — к 250 К ($\Delta T = 30$ К). Наблюдаемое смещение пиков ТСЛ вызвано уменьшением энергии активации ловушек, которое происходит из-за уменьшения ширины запрещенной зоны при частичном замещении скандием алюминия и галлия.

Стоит отметить, что выводы о влиянии скандия на формирование ловушек в гранатах противоречат работам [21,24]. В указанных работах сообщается об образовании ловушек с участием ионов Sc^{3+} , расположенных в

додекаэдрическом узле. Такой ион может захватить электрон и сформировать дефект $\text{Sc}^{2+}-V_{\text{O}}$, где V_{O} — кислородная вакансия. Кроме того, в работе [23] показано, что введение Sc в гранат не повлияло на мелкие ловушки, но привело к уменьшению концентрации глубоких ловушек. Наши результаты показывают отсутствие дополнительных пиков ТСЛ, которые могли бы быть связаны с электронными ловушками, возникающими из-за скандия.

Возможным объяснением отличающихся результатов по ТСЛ является использование разных методов роста кристаллов. Действительно, в работах [21,23] исследованные гранаты были выращены методом микропулинга, в то время как обсуждаемые выше GAGG:Ce,Ca, GASGG:Ce,Ca и GASGG:Ce — методом Чохральского. Для метода микропулинга характерны более высокая скорость роста и малый диаметр кристаллов, что приводит к увеличению вероятности захвата микрочастиц. Кроме того, из-за флуктуаций скорости вытягивания могут возникать локальные напряжения и искажения кристаллической структуры, что также приводит к увеличению количества дефектов в кристалле.

В кристаллах YSAG:Ce и TSAG:Ce, выращенных методом Бриджмена, в области температур 80–300 К интенсивность пиков ТСЛ мала. В частности, в данных кристаллах не наблюдается низкотемпературный пик ТСЛ при ~ 80 К, который имеет наиболее высокую интенсивность в кристаллах, выращенных методом Чохральского. При этом интенсивность ТСЛ в высокотемпературной области (350–480 К) значительна.

В ТСЛ YSAG:Ce наблюдаются широкий низкоинтенсивный пик при 240 К и интенсивный пик при 450 К. В TSAG:Ce наблюдаются два низкоинтенсивных пика при 180 и 230 К и более интенсивные пики при 340, 400 и ~ 470 К. Таким образом, в кристаллах YSAG:Ce и TSAG:Ce, выращенных методом Бриджмена, преобладают глубокие ловушки, связанные с кислородными вакансиями V_{O} , а концентрация мелких ловушек, вызванных антиузельными дефектами значительно ниже.

Для кристалла GSAG:Ce интенсивность пиков в областях 80–300 К и 270–370 К сопоставима, что предполагает наличие дефектов разного типа. Отметим, что анализ ТСЛ кристалла GSAG:Ce при температурах выше 370 К существенно затруднен, так как его люминесценция практически полностью потушена в этой области.

4. Заключение

В работе было изучено влияние катионного состава кристаллов гранатов, активированных церием на их оптические и люминесцентные свойства. Особое внимание было уделено влиянию Sc на свойства кристаллов. Анализ спектров отражения позволил определить энергию создания экситонов в гранатах. Показано, что введение Sc в систему сопровождается смещением экситонного пика в низкоэнергетическую область: от 6.17 eV для

GAGG:Ce и GAGG:Ce,Ca до 6.05 eV для GASGG:Ce и GASGG:Ce,Ca. Такое поведение также согласуется с наблюдаемым смещением края ФП в спектрах поглощения и связывается с тем, что в Sc содержащих гранатах уменьшается ширина запрещенной зоны.

На основе спектров поглощения было определено влияние катионного состава на силу кристаллического поля в гранатах и ширину оптической запрещенной зоны. Показано, что сила кристаллического поля увеличивается при частичном замещении (i) катионов галлия катионами алюминия и скандия; (ii) катионов иттрия катионами гадолия; (iii) катионов тербия катионами иттрия. Ширина запрещенной зоны увеличивается при замещении (i) катионов галлия катионами алюминия и скандия или только катионами алюминия; (ii) катиона гадолия катионами иттрия.

Сила кристаллического поля также влияет на люминесценцию Ce^{3+} . При увеличении силы кристаллического поля уровень $5d_1$ смещается в область низких энергий. Соответственно, полоса люминесценции Ce^{3+} смещается (i) в длинноволновую область при замещении катионов иттрия катионами тербия и затем — катионами гадолия; (ii) в коротковолновую область при введении Sc.

На основе анализа спектров возбуждения сделан вывод о наличии переноса энергии от ионов тербия и гадолия на центры свечения Ce^{3+} .

Показано влияние состава гранатов на температурную стабильность свечения Ce^{3+} . Наилучшую температурную стабильность демонстрирует образец YSAG:Ce. Введение Sc в гранаты, как и солегирирование кристаллов ионами Ca^{2+} сопровождается ухудшением температурной стабильности. Аппроксимация температурных зависимостей люминесценции Ce^{3+} с использованием формулы Мотта показала, что в гранатах процесс тушения цериевого свечения имеет внутривакуольный характер и связывается с ионизацией возбужденного цериевого центра.

Анализ кривых ТСЛ позволил сделать вывод о влиянии состава гранатов на ловушки. В исследованных кристаллах присутствуют как мелкие ловушки, связанные с антиузельными дефектами RE_{Al} , так и глубокие, связанные с кислородными вакансиями кислорода V_{O} . Для кристаллов, выращенных методом Чохральского, характерно преобладание мелких ловушек, тогда как в кристаллах, выращенных методом Бриджмена, доминируют глубокие ловушки. Введение Sc не приводит к существенному изменению количества и интенсивности пиков ТСЛ, однако вызывает их смещение в низкотемпературную область, что согласуется с уменьшением ширины запрещенной зоны в этих кристаллах. Солегирирование двухвалентными ионами Ca^{2+} приводит к перераспределению интенсивностей пиков: интенсивность ТСЛ в низкотемпературной области уменьшается, в то время как в высокотемпературной области — увеличивается. Это свидетельствует об уменьшении концентрации мелких ловушек и увеличении концентрации глубоких.

Таким образом, в исследованных кристаллах не зарегистрировано появления дополнительных ловушек, связанных со скандием, что позволяет рассматривать скандий в качестве перспективного компонента матрицы гранатов. Управление свойствами кристаллов за счет варьирования их химического состава позволяет целенаправленно подбирать материал для конкретного применения. В частности, введение Sc и/или солегирование двухвалентными ионами (Ca^{2+}) позволяет смещать и формировать температурный диапазон, в котором отсутствуют выраженные пики ТСЛ, что является принципиально важным для оптимизации сцинтилляционного отклика.

Благодарности

Ф.Д. Федюнин выражает благодарность Фонду развития теоретической физики и математики „Базис“. Авторы благодарят Г. Бадаляна за EDX измерения.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова. А.А. Молочкин выражает благодарность финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам FSME-2023-0003. Работы по кристаллам в Институте физических исследований выполнены в рамках проекта Госкомитета по науке Республики Армения (21AG-1C030).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V. Alenkov, O. Buzanov, G. Dosovitskiy, V. Egorychev, A. Fedorov, A. Golutvin, Yu. Guz, R. Jacobsson, M. Korjik, D. Kozlov, V. Mechinsky, A. Schopper, A. Semennikov, P. Shatalov, E. Shmanin. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **916**, 226 (2019).
- [2] K. Bartosiewicz, S. Kurosawa, A. Yamaji, Y. Zorenko, A. Yoshikawa. J. Phys.: Conf. Ser. **2712**, 1, 012011 (2024).
- [3] G. Dilillo, N. Zampa, R. Campana, F. Fuschino, G. Pauletta, I. Rashevskaya, F. Ambrosino, M. Baruzzo, D. Cauz, D. Cirrincione, M. Citossi, G. Della Casa, B. Di Ruzza, Y. Evangelista, G. Galgóczi, C. Labanti, J. Ripa, F. Tommasino, E. Verroi, F. Fiore, A. Vacchi. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **513**, 33 (2022).
- [4] P. Lecoq. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **809**, 130 (2016).
- [5] M. Yoneyama, J. Kataoka, M. Arimoto, T. Masuda, M. Yoshino, K. Kamada, A. Yoshikawa, H. Sato, Y. Usuki. JINST **13**, 2, P02023
- [6] LHCb Collaboration. Framework TDR for the LHCb Upgrade. Technical Design Report. CERN-LHCC-2012-007, LHCb-TDR-12. CERN, Geneva (2012). 49 p.
- [7] S.V. Kuznetsov, V.S. Sedov, A.K. Martyanov, S.Ch. Batygov, D.S. Vakalov, K.N. Boldyrev, I.A. Tiazhelov, A.F. Popovich, D.G. Pasternak, H. Bland, S. Mandal, O. Williams, M.S. Nikova, V.A. Tarala. Ceram. Int. **48**, 9, 12962 (2022).
- [8] Y. Ma, L. Zhang, J. Huang, R. Wang, T. Li, T. Zhou, Z. Shi, J. Li, Y. Li, G. Huang, Z. Wang, F.A. Selim, M. Li, Y. Wang, H. Chen. Opt. Express **29**, 6, 9474 (2021).
- [9] E.T. Basore, W. Xiao, X. Liu, J. Wu, J. Qiu. Adv. Opt. Mater. **12**, 2000296 (2020).
- [10] E. Auffray, G. Dosovitskiy, A. Fedorov, I. Guz, M. Korjik, N. Kratochwill, M. Lucchini, S. Nargelas, D. Kozlov, V. Mechinsky, P. Orsich, O. Sidletskiy, G. Tamulaitis, A. Vaitkevicius. Radiat. Phys. Chem. **164**, 108365 (2019).
- [11] S. Kurosawa, Y. Shoji, Y. Yokota, K. Kamada, V.I. Chani, A. Yoshikawa. J. Cryst. Growth **393**, 134 (2014).
- [12] P. Sibirzynski, J. Iwanowska-Hanke, M. Moszynski, L. Swiderski, M. Szawłowski, M. Grodzicka, T. Szczesniak, K. Kamada, A. Yoshikawa. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **772**, 112 (2015).
- [13] M. Tyagi, F. Meng, M. Koschan, S.B. Donald, H. Rothfuss, C.L. Melcher. J. Phys. D: Appl. Phys. **46**, 47, 475302 (2013).
- [14] H. Suzuki, T.A. Tombrello, C.L. Melcher, C.A. Peterson, J.S. Schweitzer. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **346**, 3, 510 (1994).
- [15] 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. Vasil'ev. Crystals **12**, 9, 1196 (2022).
- [16] D. Spassky, A. Vasil'ev, N. Krutyak, O. Buzanov, V. Morozov, A. Belik, N. Fedorov, P. Martin, A. Belsky. Materials **16**, 3, 971 (2023).
- [17] V. Retivov, V. Dubov, I. Komendo, P. Karpuk, D. Kuznetsova, P. Sokolov, Y. Talochka, M. Korzhik. Nanomaterials **12**, 23, 4295 (2022).
- [18] O. Sidletskiy, V. Kononets, K. Lebbou, S. Neicheva, O. Voloshina, V. Bondar, V. Baumer, K. Belikov, A. Gektin, B. Grinyov, M.-F. Joubert. Mater. Res. Bull. **47**, 11, 3249 (2012).
- [19] Y.-N. Xu, W.Y. Ching, B.K. Briceen. Phys. Rev. B **61**, 3, 1817 (2000).
- [20] D. Spassky, N. Kozlova, E. Zabelina, V. Kasimova, N. Krutyak, A. Ukhanova, V.A. Morozov, A.V. Morozov, O. Buzanov, K. Chernenko, S. Omelkov, V. Nagirnyi. CrystEngComm **22**, 15, 2579 (2020).
- [21] M. Nikl, J. Pejchal, J. Jezek, D. Sedmidubsky, V. Laguta, V. Babin, A. Beitlerova, R. Kucerkova. Mater. Adv. **6**, 11, 3596 (2025).
- [22] F.D. Fedyunin, O.A. Buzanov, A.A. Molochin, N.S. Kozlova, E.V. Zabelina, V.M. Kasimova, B.R. Senatulin, V.A. Morozov, A.A. Belik, D.A. Spassky, A.N. Vasil'ev. Opt. Mater. **164**, 117022 (2025).
- [23] K. Bartosiewicz, Y. Smortsova, P. Radmoski, M.E. Witkowski, K.J. Drozdowski, M. Yoshino, T. Horiai, D. Szymanski, W. Dewo, J. Zeler, P. Socha, M. Buryi, A. Prokhorov, D. John, J. Volf, T. Runka, T. Pedzinski, K. Hauza, V. Jary, Y. Shoji, K. Kamada, E. Zych, W. Drozdowski, A. Yoshikawa. J. Mater. Chem. C **13**, 13691 (2025).
- [24] R. Lalk, Y. Tratsiak, N. Anastasi, L. Stand, C.L. Melcher, M. Zhuravleva. J. Lumin. **287**, 121494 (2025).
- [25] K.L. Hovhannesian, M.V. Derdzyan, I.A. Ghambaryan, T.I. Butaeva, C. Dujardin, A.G. Petrosyan. Phys. Status Solidi A **220**, 21, 2300386 (2023).

- [26] A.A. Chernov. Modern Crystallography III: Crystal Growth. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York–Tokyo (1984). Vol. III. 517 p.
- [27] A.G. Petrosyan. J. Cryst. Growth **139**, 3–4, 372 (1994).
- [28] Z. Xia, A. Meijerink. Chem. Soc. Rev. **46**, 1, 275 (2017).
- [29] A. Yoshikawa, V. Chani, M. Nikl. Acta Phys. Pol. A **124**, 2, 250 (2013).
- [30] L. Devys, G. Dantelle, G. Laurita, E. Homeyer, I. Gautier-Luneau, C. Dujardin, R. Seshadri, T. Gacoin. J. Lumin. **190**, 62 (2017).
- [31] M. Nikl, V. Babin, J. Pejchal, V.V. Laguta, M. Buryi, J.A. Mares. IEEE Trans. Nucl. Sci. **63**, 2, 433 (2016).
- [32] G. Tamulaitis, E. Auffray, A. Gola, M. Korzhik, A. Mazzi, V. Mechinski, S. Nargelas, Y. Talochka, A. Vaitkevicius, A. Vasil'ev. J. Phys. Chem. Solid. **139**, 109356 (2020).
- [33] Y. Wu, F. Meng, Q. Li, M. Koschan, C.L. Melcher. Phys. Rev. Appl. **2**, 4, 044009 (2014).
- [34] D.L. Wood, J. Tauc. Phys. Rev. B **5**, 8, 3144 (1972).
- [35] T. Lesniewski, S. Mahlik, K. Asami, J. Ueda, M. Grinberg, S. Tanabe. Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 27, 18073 (2018).
- [36] J. Ueda, S. Tanabe. Opt. Mater. X **1**, 100018 (2019).
- [37] R.W. Gurney, N.F. Mott. Trans. Faraday Soc. **35**, 69 (1939).
- [38] V.M. Khanin, I. Venevtsev, K. Chernenko, T. Tikhvatulina, P.A. Rodnyi, S. Spoor, J. Boerekamp, A.-M. van Dongen, D. Buettner, H. Wiczorek, C.R. Ronda, T. Senden, A. Meijerink. Cryst. Growth Des. **20**, 5, 3007 (2020).
- [39] A.B. Munoz-Garcia, Z. Barandiaran, L. Seijo. J. Mater. Chem. **22**, 37, 19888 (2012).

Редактор А.Н. Смирнов