Известия НАН Армении, Физика, т.60, №2, с.269–280 (2025)

УДК 515; 543.2 DOI: 10.54503/0002-3035-2025-60.2-269

# СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ GSAG:Се

## Т.И. БУТАЕВА\*, А.В. ЕГАНЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

\*e-mail: tbutaeva@gmail.com

(Поступила в редакцию 20 января 2025 г.)

В настоящей работе рассмотрены оптические свойства многоцентровых кристаллов гадолиний скандий алюминиевого граната  $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ :Се (GSAG:Ce), выращенных методом вертикальной направленной кристаллизации, а также поликристаллических образцов, полученных твердофазным методом. Показано, что полосы поглощения и люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в кристалле GSAG:Се образуются семью различными центрами активатора. Менее половины ионов активатора занимают додекаэдрические узлы в окружении шести октаэдров, занятых ионами  $Sc^{3+}$ . Другая часть ионов  $Ce^{3+}$  находится в окружении октаэдров, занятых ионами  $Sc^{3+}$  и  $Al^{3+}$  в различных сочетаниях. Форма полосы люминесценции на 18700 см<sup>-1</sup> ионов  $Ce^{3+}$  кристаллов GSAG:Се при изменении концентрации активатора от 0.5 до 2.5 ат% сохраняется стабильной, а интенсивность излучения увеличивается с увеличением концентрации  $Ce^{3+}$ .

### 1. Введение

Кристаллы гадолиний скандий алюминиевого граната Gd<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Се (GSAG:Ce) содержат трёхвалентные элементы  $Gd^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Ce^{3+}$ , которые проявляют наиболее характерную степень окисления (+3), вследствие почти одинакового строения наружных электронных уровней [1]. Природный гадолиний имеет сложный изотопный состав (<sup>152</sup>Gd, <sup>154</sup>Gd – <sup>158</sup>Gd и <sup>160</sup>Gd) [2, 3] и находится в самом центре лантаноидного ряда [4, 5]; как следует из квантовомеханических расчетов [6], наполовину заполненный 4f уровень  $(4f^7)$  иона Gd<sup>3+</sup> должен быть очень устойчив. Атом скандия относится к элементам IV периода, имеет единственный стабильный изотоп  $^{45}$ Sc (электронная конфигурация [Ar] $3d^{1}4s$ ), у которого достраивается не внешний уровень, а предшествующий внутренний. Скандий имеет характерную валентность 3+ но может быть и в других валентных состояниях. Ионы Sc1+ имеют многочисленные полосы поглощения в области 16023-51101 см<sup>-1</sup> (область прозрачности кристалла GSAG), а также в зоне проводимости кристалла вплоть до 64658 см<sup>-1</sup>. Ионы Sc<sup>2+</sup> имеют полосы в области от 2240.95 до 39345.52 см<sup>-1</sup>, а также в области 4802-4987.8 см<sup>-1</sup>. Ионы Sc<sup>3+</sup> имеют лишь полосу на 25589 см<sup>-1</sup>, а Sc<sup>4+</sup> не имеет полос в области прозрачности кристалла. Отмеченные спектральные области были определены из данных работы [7], где представлены известные на момент публикации энергетические уровни ионов скандия различной валентности. Алюминий в трехвалентном состоянии

(конфигурация  $1s^22s^22p^6$ ) имеет полностью заполненный 8-мью электронами внешний уровень ( $s^2+p^6$ ), который энергетически выгоднее незавершенного [8]. Известно, что в процессе выращивания кристаллов могут быть потери Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на испарение; в [9] над поверхностью расплава наблюдались пары субоксидов AlO, Al<sub>2</sub>O, AlO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Церий — второй элемент ряда лантанидов (конфигурация [Xe] $4f^45d^46s^2$ ) и валентными являются четыре внешних электрона. У большинства лантаноидов валентными являются только три электрона, так как остальные 4f-электроны слишком сильно связаны. Церий является исключением из-за стабильности пустой *f*-оболочки иона Ce<sup>4+</sup> и того факта, что он находится в начале лантаноидного ряда, где заряд ядра все еще достаточно низок, чтобы можно было удалить четвертый валентный электрон химическим путем [10].

На основе GSAG с различными активаторными ионами (GSAG:Nd, GSAG:Nd,Cr, GSAG:Er, GSAG:Er,Pr, созданы лазерные кристаллы, которые характеризуются высокой радиационной стойкостью (см., например работу [11] и ссылки в ней). Оптические и сцинтилляционные свойства кристаллов GSAG, легированных церием, впервые были изучены в работе [12], в которой исследованы сцинтилляционные отклики при облучении кристаллов  $\gamma$ -лучами и нейтронами. Константы затухания оказались равны 114±1 и 122±1 нс при возбуждении *а*-частицами и  $\gamma$ -лучами, соответственно. В работе [13] улучшение эффективности генерации белого света в светодиодных устройствах достигнуто увеличением яркости люминофора за счет использования вместо YAG поликристаллов GSAG:Се, полученных твердофазным синтезом. Повышение прозрачности в области излучения и радиационной стойкости кристаллов GSAG:Се достигнуто введением дополнительных примесей (Li, Mg) [14].

Кристаллы GSAG имеют разупорядоченную структуру с широкой областью гомогенности. Ионы Sc могут заполнять все октаэдричекие узлы решетки, а ионы Al не более 20% октаэдрических узлов; концентрация ионов Gd в додекаэдрических узлах может меняться в пределах 2.85–2.93 формульных единиц. Поэтому реальный состав кристаллов может быть описан в виде {Gd<sub>3</sub>-Sc<sub>x</sub>}[Sc<sub>2-y</sub>Al<sub>y</sub>](Al<sub>3</sub>)O<sub>12</sub> [15].

Целью настоящей работы являлось исследование абсорбционно-люминесцентного поведения ионов Ce<sup>3+</sup> в кристаллах и поликристаллах GSAG:Ce. Идентифицированы центры ионов Ce<sup>3+</sup> в ближайшем окружении которых находятся октаэдры с различным сочетанием ионов Sc<sup>3+</sup> и Al<sup>3+</sup>, а также октаэдрические центры ионов Ce<sup>3+</sup>.

#### 2. Используемые материалы и методы исследования

Монокристаллы были выращены из расплавов с формульным составом  $\{Gd_{3-x}Ce_x\}[Sc_2](Al_3)O_{12}\}$  методом направленной вертикальной кристаллизации (метод Бриджмена) в молибденовых контейнерах диаметром 14 мм в инертновосстановительной среде (Ar/H<sub>2</sub>). В качестве исходных компонент использовались высокочистые (99.99%) оксиды Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CeO<sub>2</sub>, которые предварительно обжигались на воздухе при температуре 1200°С в течение 6 часов. Температура плавления GSAG:Ce ~1820°С. Концентрация ионов Се в расплаве составляла от 0.2 до 2.5 ат%. Керамические образцы готовились твердофазным синтезом из порошков оксидов Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с концентрацией

ионов  $Ce^{3+}$ , равной 1 ат%. Тщательно перемешенная смесь прессовалась в таблетки диаметром 20 мм, которые подвергались термообработке на воздухе в течение 12 часов при 1200° С.

Абсорбционно-люминесцентные исследования проводились с использованием спектрофотометров SPECORD M40 (54000–11000 см<sup>-1</sup>), SPECORD M80 (2000–400 см<sup>-1</sup>) и спектрометра ДФС-24 (360–800 нм). Люминесценция возбуждалась галогенными лампами ("PHILIPS", 100 Вт) с использованием оптических фильтров. Возбуждающее излучение фокусировалось собирающей линзой на плоской поверхности образца, перпендикулярной направлению регистрации полученного излучения, которое посредством кварцевого светодиода подавалось на входную щель спектрометра.

## 3. Результаты и обсуждение

## 3.1. Внутриконфигурационные переходы $(4f \rightarrow 4f)$

Спектр кристалла GSAG:Се (рис.1а) перехода  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$  полос поглощения ионов Се<sup>3+</sup>, занимающих додекаэдрические узлы, начинается с наиболее интенсивной полосы на 2.63 мкм и заканчивается непосредственно на краю валентной зоны. Схожесть нормированных спектров поглощения на переходе  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$  кристаллов GSAG:Се и YAG:Се [16] хорошо видна на рис.1; при этом поглощение основания спектра додекаэдрических центров активатора несколько выше у кристаллов GSAG:Се. Для определения штарковского расщепления мультиплетов  ${}^{2}F_{5/2}$  и  ${}^{2}F_{7/2}$  ионов Се<sup>3+</sup> переходов 4*f*→4*f* рассмотрим одновременно спектральное поведение кристалла YAG:Се [16].

На рис.2 представлены спектры нормированных полос поглощения ионов Ce<sup>3+</sup> на переходе  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$  в кристалле GSAG:Се и в кристалле YAG:Се (из [16]). По сравнению с кристаллом YAG:Се, весь спектр додекаэдрических центров Ce<sup>3+</sup> в GSAG:Се смещен в сторону низких энергий. Непосредственно перед



Рис.1. (а) Спектр поглощения кристалла GSAG:Се в области 1–4.7 мкм. (b) Спектр поглощения октаэдрических центров ионов  $Ce^{3+}(0)$  и (1) (отмечены стрелками); наиболее интенсивная полоса центра (0) наблюдалась и в кристалле YAG:Се [16].



Рис.2. (а) Спектры нормированного  $4f \rightarrow 4f$  поглощения кристаллов GSAG:Се 2.5 ат% (1) и YAG:Се 0.66 ат% (2) в области переходов  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$  ионов Се<sup>3+</sup>. (b) Фрагмент спектров, где отмечены области полос поглощения ионов Се<sup>3+</sup>, занимающих октаэдрические позиции (центры 0, 1, 2) в GSAG:Се (1), а также центр 0 в кристалле YAG:Се (2).

спектром додекаэдрических центров ионов Ce<sup>3+</sup> в GSAG:Се наблюдается коротковолновая группа полос, которая, согласно данным [16], соответствует центрам ионов Ce<sup>3+</sup>, занимающих октаэдрические узлы (рис.1 и 2).

В кристалле GSAG:Се полосы поглощения октаэдрического центра (0) перекрываются с наиболее интенсивной полосой поглощения додекаэдрических центров ионов Ce<sup>3+</sup>. Следующий октаэдрический Ce<sup>3+</sup>-центр (1) (рис.2b), содержит, по-видимому, в своем окружении как минимум один ион Sc<sup>3+</sup> ( $r_{ScVI} = 0.745$  Å), ионный радиус которого почти в полтора раза превышает радиус иона Al<sup>3+</sup> ( $r_{AIVI} = 0.535$  Å) [17]. Увеличение объема октаэдра приводит к небольшому сжатию, как соседних октаэдров, так и додекаэдрического узла. Соответственно, происходит изменение силы кристаллического поля. Увеличение числа ионов Sc<sup>3+</sup> в ближайшем окружении октаэдрических центров Ce<sup>3+</sup> последовательно повышает энергию этих ионов. В результате, в области 4590–10000 см<sup>-1</sup> поглощение матрицы GSAG:Се значительно меньше (примерно на 25% в области 10000 см<sup>-1</sup>), чем в кристалле YAG:Се (рис.2а). Ширина максимально интенсивной полосы поглощения на 3815 см<sup>-1</sup> равна 43 см<sup>-1</sup> в кристалле GSAG:Се, в то время как в YAG:Се она почти в полтора раза уже (29 см<sup>-1</sup>).

На рис.3 более подробно показаны причины появления дополнительного поглощения полос активатора в кристалле GSAG:Се по сравнению с YAG:Се. Начальная полоса поглощения ионов Ce<sup>3+</sup> в YAG:Се (рис.3а) со стороны высокоэнергетического крыла асимметрична из-за полосы октаэдрического узла активатора (рис.2b). Та же полоса в кристалле GSAG:Се в 1.48 раза шире, чем в YAG:Се (рис.3а), заметно ассиметрична и легко раскладывается на две гауссовские компоненты, (1) и (2) с максимумами на 3795 и 3781 см<sup>-1</sup>, соответственно (рис.3b). Максимальная интенсивность полос отличается вдвое, а площади под ними почти совпадают. Из полученных результатов можно заключить, что симметричная форма полосы (1) в кристалле GSAG:Се образуется ионами Ce<sup>3+</sup>, находящимися вблизи октаэдров, содержащих только ионы Sc<sup>3+</sup>. Полоса (2) на 3781 см<sup>-1</sup> (рис.3) в



Рис.3. (а) Полосы поглощения ионов Ce<sup>3+</sup> в кристаллах GSAG:Ce (1) и YAG:Ce (2). (b) Полоса поглощения ионов Ce<sup>3+</sup> в кристалле GSAG:Ce и ее разложение на две гаусовские компоненты: компонента (1)– полоса иона Ce<sup>3+</sup> в додекаэдре, образованном октаэдрами только с ионами Sc<sup>3+</sup>, и компонента (2) – полоса иона Ce<sup>3+</sup> в додекаэдрах, образованных октаэдрами с ионами: (0) – Al<sup>3+</sup>, (1) – 5 Al<sup>3+</sup> и 1 Sc<sup>+</sup>, (2) – 4 Al<sup>3+</sup> и 2 Sc<sup>3+</sup>, (3) – 3 Al<sup>3+</sup> и 3 Sc<sup>3+</sup>, (4) 2 Al<sup>3+</sup> и 4 Sc<sup>3+</sup>, (5) – 1 Al<sup>3+</sup> и 5.Sc<sup>3+</sup>. Горизонтальными линиями отмечены возможные интенсивности рассматриваемых полос.

кристалле представляет собой сумму шести полос активаторов (от 0 до 5), находящихся вблизи различных октаэдров. Состав октаэдров и спектральное положение ионов Ce<sup>3+</sup> можно оценить по интенсивностям каждой из составляющих на коротковолновом крыле этой полосы. Полоса (0) представляет собой сумму полос активатора, находящихся вблизи различных октаэдров (0), не содержащих ионы Sc<sup>3+</sup> и образованных только ионами Al<sup>3+</sup> (~8% Ce<sup>3+</sup>). Максимум отмеченной полосы находится на 3832 см<sup>-1</sup> (рис.3b). Последующие полосы ионов Ce<sup>3+</sup> образуются наличием одного иона Sc<sup>3+</sup> (~9.5%), затем двух (2) (~16% Ce<sup>3+</sup>), трех (3) (~21.5% Ce<sup>3+</sup>), четырех (4) (~21.5% Ce<sup>3+</sup>) и пяти (5) (~50% Ce<sup>3+</sup>) ионов Sc<sup>3+</sup>. Наложение полос ионов Ce<sup>3+</sup>, занимающих октаэдры с изменяющимся содержанием ионов Sc<sup>3+</sup>, приводит к уширению и смещению пика полосы (2) иона Ce<sup>3+</sup> (рис.3b)

Табл.1. Энергетическая структура уровней  $4f^1$  конфигурации додекаэдрических ионов Ce<sup>3+</sup> в кристалле GSAG:Ce (2.5 ат%) при 300 К

Основное	№ уровня	Энергия уровня, см <sup>-1</sup>	Переходы ионов Ce <sup>3+</sup> в кристалле GSAG:Ce					
${}^{2}F_{5/2}$	1	0	Додекаэдрический узел иона Ce <sup>3+</sup>					
	2	411	$2E_{re}$ $2E_{re}$	an -1	$2E_{ra}$ $2E_{ra}$	ar -1	$2E_{e_{1}}$ $2E_{e_{1}}$	arc1
	3	471	$-\Gamma 5/2 \rightarrow \Gamma 7/2$	СМ	$\Gamma 5/2 \rightarrow \Gamma 7/2$	СМ	$\Gamma 5/2 \rightarrow \Gamma'//2$	СМ
Состояние <sup>2</sup> <i>F</i> <sub>7/2</sub>	4	2270	$1 \rightarrow 4$	2270	$2 \rightarrow 4$	1859	$3 \rightarrow 4$	1799
	5	2432	$1 \rightarrow 5$	2432	$2 \rightarrow 5$	2021	$3 \rightarrow 5$	1961
	6	2577	$1 \rightarrow 6$	2577	$2 \rightarrow 6$	2166	$3 \rightarrow 6$	2106
	7	3795	$1 \rightarrow 7$	3795	$2 \rightarrow 7$	3384	$3 \rightarrow 7$	3324

Основное	Номер уровня	Энергия уровня, см <sup>-1</sup>	Переходы ионов Ce <sup>3+</sup> в кристалле GSAG:Ce						
состояние ${}^2F_{5/2}$	1	0	Октаэдрический узел иона Ce <sup>3+</sup> (№ 0)						
	2	75	2 2 2 2	$cm^{-1}$	${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$	$cm^{-1}$	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	см <sup>-1</sup>	
	3	93	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$						
Состояние <sup>2</sup> <i>F</i> <sub>7/2</sub>	4	4021	$1 \rightarrow 4$	4021	$2 \rightarrow 4$	3946	$3 \rightarrow 4$	3928	
	5	4047	$1 \rightarrow 5$	4047	$2 \rightarrow 5$	3971	$3 \rightarrow 5$	3954	
	6	4075	$1 \rightarrow 6$	4075	$2 \rightarrow 6$	4000	$3 \rightarrow 6$	3902	
	7	4202	$1 \rightarrow 7$	4202	$2 \rightarrow 7$	4127	$3 \rightarrow 7$	4109	
Основное состояние ${}^{2}F_{5/2}$	Номер уровня	Энергия уровня, см <sup>-1</sup>	Переходы ионов Се <sup>3+</sup> в кристалле GSAG:Се						
	1	0	Октаэдрический узел иона Ce <sup>3+</sup> (№ 1)						
	2	52	$2E_{\rm res} \sim 2E_{\rm res}$	$c M^{-1}$ $^2F_{5/2}$	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	$\mathrm{cm}^{-1}$	${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$	см <sup>-1</sup>	
	3	71	$\Gamma 5/2 \rightarrow \Gamma'/2$						
Состояние <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	4	4319	$1 \rightarrow 4$	4319	$2 \rightarrow 4$	4262	$3 \rightarrow 4$	4258	
	5	4346	$1 \rightarrow 5$	4346	$2 \rightarrow 5$	4289	$3 \rightarrow 5$	4275	
	6	4368	$1 \rightarrow 6$	4368	$2 \rightarrow 6$	4311	$3 \rightarrow 6$	4297	
	7	4450	$1 \rightarrow 7$	4450	$2 \rightarrow 7$	4393	$3 \rightarrow 7$	4380	

Табл.2. Энергетическая структура уровней  $4f^1$  конфигурации октаэдрических ионов Ce<sup>3+</sup> в кристалле GSAG:Ce (2.5 ат%)

в низкоэнергетическую область спектра. Октаэдрические (0)-узлы активатора находятся непосредственно перед основным спектром (рис.2а). Можно предположить, что перед ним находится октаэдр (1), где один ион  $Al^{3+}$  замещен ионом  $Sc^{3+}$  и т. д., до их полного замещения ионами  $Sc^{3+}$ . Таким образом несмотря на то, что кристаллы выращены из расплавов, соответствующих формуле  $\{Gd_{3-x}Ce_x\}[Sc_2](Al_3)O_{12}$ , где предполагается замещение в додекаэдрических узлах части ионов  $Gd^{3+}$  ионами  $Ce^{3+}$  и нахождение ионов  $Sc^{3+}$  и  $Al^{3+}$  соответственно в октаэдрических и тетраэдрических узлах, спектральные исследования показали нарушение в распределении активаторных ионов, а также катионов основы по узлам кристаллической решетки. Последнее находится в согласии с данными работы [15].

Количество октаэдрических центров ионов Ce<sup>3+</sup> зависит от концентрации, например, в кристалле YAG:Ce (0.12 at%) 26% ионов Ce<sup>3+</sup> находится в октаэдрах, а в кристалле YAG:Ce (0.22 at%) их количество уменьшается до 3–6% [16]. Наличие качественно различных додекаэдрических узлов активатора может ускорить достижение зоны проводимости кристалла GSAG:Ce. Таким образом, из спектров поглощения додекаэдрических центров ионов Ce<sup>3+</sup> в кристалле GSAG:Ce, идентифицированы переходы  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$  и определены энергии уровней основного  $F_{5/2}$  и возбужденного  $F_{7/2}$  состояний (табл.1). Также получены аналогичные данные для двух октаэдров кристалла GSAG:Ce (2.5 at%) (табл.2). Учитывая, что каждая полоса поглощения ионов Ce<sup>3+</sup> содержит семь несколько смещенных полос, уровни энергии определялись по максимуму поглощения либо по центру полосы.

# 3.2. Межконфигурационные переходы ионов $Ce^{3+}$ (4 $f^15d^0 \rightarrow 4f^05d^1$ )

Переходы между уровнями основного состояния  ${}^{2}F_{5/2}$  (4*f*) и уровнями  ${}^{2}D_{3/2}$ ,  ${}^{2}D_{5/2}$  (5*d*) ионов Ce<sup>3+</sup> относятся к межконфигурационным переходам  $4f^{1}5d^{0} \leftrightarrow 4f^{0}5d^{1}$  активатора и обеспечивают взаимосвязь активатора с зоной проводимости кристалла. В кристалле GSAG:Ce (0.2 ат%) энергетическое положение штарковских уровней  ${}^{2}D_{3/2}$  и  ${}^{2}D_{5/2}$  оболочки 5*d* определяется разрешенными полосами поглощения на 22234 и 29275 см<sup>-1</sup> перехода  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}D_{3/2}$ . Спектр поглощения представлен на рис.4.



Рис.4. Спектр поглощения кристалла GSAG:Се (0.2 ат%). На спектре отмечены области поглощения ионов  $Sc^{1+}$ ,  $Sc^{2+}$  и  $Sc^{3+}$ .

Как следует из рисунка, непосредственно перед полосой 29275 см<sup>-1</sup> иона Се<sup>3+</sup> наблюдаются сравнительно слабые полосы поглощения ионов Gd<sup>3+</sup> на 31869 и 32453 см<sup>-1</sup>, обусловленные переходами с основного состояния  ${}^{8}S_{7/2}$  на уровни мультиплета  ${}^{6}P_{J}$ . Наиболее интенсивные полосы поглощения ионов Gd<sup>3+</sup> в области 35900–36000 см<sup>-1</sup> связаны с переходами  ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{J}$ . Следующая видимая на спектре известная группа уровней находится в области 40000–41000 см<sup>-1</sup> и соответствует переходу  ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}D_{J}$ . Наличие тех либо иных дефектов может спровоцировать присутствие ионов Sc с различной валентностью. Таким образом, почти вся область полос поглощения ионов Ce<sup>3+</sup> на переходе  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{5}D_{5/2}$ , оказывается перекрытой полосами поглощения ионов Gd<sup>3+</sup> и Sc. Можно предположить, что две полосы этого перехода ионов  $Ce^{3+}$  находятся на 40570 и 43949 см<sup>-1</sup>, а третья - в пределах поглощения переходов <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>→<sup>6</sup>G<sub>J</sub> ионов Gd<sup>3+</sup> и в области поглощения ионов Sc (рис.4). По аналогии с кристаллами YAG:Се [16], в кристалле GSAG:Се в области 33333-39300 см<sup>-1</sup> находятся полосы октаэдрических центров ионов Се<sup>3+</sup>. Поглощение в области 50000-47152 см<sup>-1</sup> обусловлено высокой интенсивностью полос перехода <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>→<sup>6</sup>G<sub>7/2</sub> и с перекрытием наиболее интенсивных семи полос различных изотопов ионов Gd<sup>3+</sup> (рис.3b).

Из начального спектра на рис.5а видно, что максимум наиболее интенсивной полосы поглощения ионов  $Ce^{3+}$  в кристалле GSAG:Се находится на 22280 см<sup>-1</sup>. Непосредственно после облучения кристалла УФ-излучением ртутной лампы



Рис.5. (а) Влияние УФ излучения ртутной лампы на поглощение кристалла GSAG:Се – начальный спектр (1), спектр после облучения (2) и спектр через день после облучения (3). Вставка – изменение формы полосы на 22234 сm<sup>-1</sup>.
(b) Разностные спектры облученных кристаллов и через день после облучения. Вставка – внутренний состав полосы на 22234 сm<sup>-1</sup>.

полоса поглощения проявляется на 22293 см<sup>-1</sup>, а интенсивность всего спектра уменьшается. Долю уменьшения поглощения во всей области полос ионов Ce<sup>3+</sup> демонстрируют разностные спектры на рис.5b. Так, например, коэффициент поглощения полосы на 22234 см<sup>-1</sup> уменьшается на 8.4 см<sup>-1</sup>. Однако уже через день после облучения начальный спектр частично восстанавливается, а внутри полосы обнаруживается ряд полос с отрицательной амплитудой. При облучении УФ излучением ртутной лампы возможно изменение валентности части ионов Ce<sup>3+</sup> на Ce<sup>4+</sup>, а также валентности иона Sc<sup>3+</sup> на Sc<sup>2+</sup>, полоса которого находится на 22234 см<sup>-1</sup> (рис.4 и рис.5b); в области полосы поглощения иона Ce<sup>3+</sup> на 22234 см<sup>-1</sup> полосы ионов Sc<sup>2+</sup> отсутствуют. И наоборот, вторая по интенсивности полоса поглощения ионов Ce<sup>3+</sup> на 29275 см<sup>-1</sup> перекрыта полосами ионов Sc<sup>2+</sup>, что отчётливо видно на рис.6, особенно, в области 30876 см<sup>-1</sup>. Полученные данные о спектральном положении составляющих рассмотренных полос, приведены в



Рис.6. Область поглощения полосы на ~29228 см<sup>-1</sup> в кристалле GSAG:Се (правая ось ординат). Разностные спектры облученных кристаллов (1) и через день после облучения (2) (левая ось ординат).

табл.3. Оставшиеся три  $4f^{4}5d^{0} \rightarrow 4f^{0}5d^{1}$  перехода ( ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}D_{7/2}$ ) иона Се<sup>3+</sup> находятся в области в области 46942–40442 см<sup>-1</sup>, предположительно на 40728, 42222 и 44042 см<sup>-1</sup> (рис.4).

Sc	Состав полосы 29275 см <sup>-1</sup>	Состав полосы 22234 см <sup>-1</sup>	Расстояние между полосами см <sup>-1</sup>
0	30168	23573	6595
1	29896	23258	6638
2	29784	22981	6803
3	29475	22570	6905
4	29246	22295	6951
5	29065	21769	7296
6	28783	21611	7172

Табл.3. Энергетическая структура уровней  $4f^1$  конфигурации октаэдрических ионов Ce<sup>3+</sup> в кристалле GSAG:Ce (2.5 at%)

# 3.3. Люминесценция ионов Ce<sup>3+</sup> в GSAG:Ce

Структура полос люминесценции ионов Ce<sup>3+</sup> в кристаллах GSAG:Се зависит от размера исследуемого образца. На рис.7 приведены спектр поглощения в области 32000–16000 см<sup>-1</sup> (левая ось ординат) и спектры люминесценции (правая ось ординат) кристаллов различной толщины. Кроме того на рис.7 приведен спектр поликристаллического образца, который позволяет определить частичный спектр люминесценции полосы поглощения на 29228 см<sup>-1</sup> и полный спектр люминесценции полосы на 22280 см<sup>-1</sup>. Отсутствие полосы люминесценции на 29228 и, частичное на 22280 см<sup>-1</sup>, в кристаллических образцах происходит из-за их полного или частичного поглощения. Однако в спектрах люминесценции полосы 22280 см<sup>-1</sup> в поликристаллическом образце отчетливо наблюдаются две группы полос люминесценции. Расшифровка полос люминесценции проводилась с учётом структуры уровней состояния  ${}^{2}F_{7/2}$  (табл.1 и 2). При возбуждении на 29228 см<sup>-1</sup> (переход  ${}^{2}D_{3/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ ) наблюдается люминесценция в области 27898-24402 см<sup>-1</sup>, которая перекрывается с излучением на 22280 см<sup>-1</sup> на переходе  $^{2}D_{3/2} \rightarrow ^{2}F_{5/2}$  (рис.7). Люминесценция перехода  $^{2}D_{3/2} \rightarrow ^{2}F_{7/2}$  также образуется суммой семи полос люминесценции (от 0 до 6) (табл.4). Положение уровня состояния  ${}^{2}F_{7/2}$  определяется в соответствие с данными рис.3b; 3795 см<sup>-1</sup> для ионов Ce<sup>3+</sup>, находящихся в окружении только скандиевых октаэдров, и 3781 см<sup>-1</sup> для остальных узлов.

В отличие от поликристаллического образца полосы люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  получены только на переходе  ${}^{2}D_{3/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ , а также наблюдается люминесценция октаэдрических центров ионов  $Ce^{3+}$  (рис.8). При одинаковых размерах образцов и условиях возбуждения люминесценции, для кристаллов с большей концентрацией активатора наблюдается увеличение интенсивности излучения ионов  $Ce^{3+}$  (рис.8а) и смещение максимума полосы. Полосы люминесценции кристаллов с содержанием  $Ce^{3+}$  более 0.5 ат% отличаются как по форме, так и по интенсивности. На



Рис.7. Спектры поглощения и люминесценции ионов Ce<sup>3+</sup> в кристалле GSAG:Ce (0.2%). Правая ось ординат – интенсивность люминесценция ионов Ce<sup>3+</sup> в кристаллах GSAG:Ce (1 - d = 3 и 2 - d = 6 мм) и 3 - в поликристаллическом образце. Цифрами от 0 до 6 отмечены полосы люминесценции на переходе  $4f5d \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$  и на переходе  $4f5d \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ .

рис.8b видно, что при минимальной концентрации активатора, значительную долю полосы люминесценции составляет излучение октаэдридрических центров ионов  $Ce^{3+}$ . В кристаллах, содержащих 0.5 и 2.5 ат%  $Ce^{3+}$ , влияние октаэдрэдрических центров ионов  $Ce^{3+}$  ощущается слабо (рис.8b).

Sc	${}^{2}D_{3/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$ cm <sup>-1</sup>	${}^{2}F_{7/2}$ cm $^{-1}$	${}^{2}D_{3/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ cm <sup>-1</sup>	Люминесценция октаэдрических ионов Ce <sup>3+</sup> , см <sup>-1</sup>
0	23573	3781	19778	17411
1	23258	3781	19477	17319
2	22981	3781	19200	17220
3	22570	3781	18789	16950
4	22295	3781	18514	16692
5	21769	3781	17988	16319
6	21611	3795	17830	16065

Табл.4. Полосы люминесценции додекаэдрических ионов Ce<sup>3+</sup> на переходах  ${}^{2}D_{3/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}, {}^{2}F_{7/2}$  и полосы люминесценции октаэдрических узлов ионов Ce<sup>3+</sup>

Полуширина полосы люминесценции кристалла с содержанием 0.2 ат% ионов  $Ce^{3+}$  в 1.7 раза больше полуширины полос кристаллов, содержащих 0.5 и 2.5 ат%  $Ce^{3+}$  (рис.8b). Уширение отмеченной полосы люминесценции с высокоэнергетической стороны обусловлено низкой интенсивностью полосы поглощения на ~22234 см<sup>-1</sup>, что уменьшает их перекрытие. А уширение со стороны низкоэнергетического крыла обусловлено значительным излучением октаэдрических ионов  $Ce^{3+}$ . Увеличение концентрации активатора повышает интенсивности полос излучения в 2.3 и 1.7 раза. Как следует из рис.8b, полуширина полос

люминесценции не изменяется с увеличением содержания ионов Се от 0.5 до 2.5 ат%, в то время как в кристалле с концентрацией 0.2 ат%, полуширина полосы люминесценции больше в 1.7 раз.



Рис.8. (а) Спектры люминесценции кристаллов GSAG:Се (0.2, 0.5 и 2.5 ат%) (d = 0.3 см); (b) – нормированные спектры отмеченных кристаллов, где указаны положения додекаэдрических и в скобках октаэдрических полос люминесценции.

## 4. Заключение

Исследовались монокристаллы GSAG:Се, выращенные методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) из расплавов, соответ- $\{Gd_{3-x}Ce_x\}[Sc_2](Al_3)O_{12}.$ ствуших формуле Спектральные исследования кристаллов показали возможность перераспределения по узлам кристаллической решетки не только для активаторного иона, но и ионов, входящих в состав кристаллической основы. Примерно половина ионов Ce<sup>3+</sup> находится в додекаэдрическом окружении скандиевых октаэдров, а другая часть занимает додекаэдрические позиции кристалла в окружении октаэдров образованных различным сочетанием ионов  $Sc^{3+}$  и  $Al^{3+}$ , а также в окружении только алюминиевых октаэдров. Предложено, что ионы  $Ce^{3+}$  в кристалле GSAG:Се находятся в семи различных додекаэдрических центрах, что подтверждается наличием семи различных спектров поглощения Ce<sup>3+</sup> в области 4000–10000 см<sup>-1</sup>.

При низких концентрациях ионов Ce<sup>3+</sup> (0.2 at%) активаторные ионы, наряду с ионами Gd<sup>3+</sup> и Sc<sup>3+</sup> изменяя свою валентность на Ce<sup>4+</sup>, Gd<sup>2+</sup> и Sc<sup>2+</sup> частично компенсируют как зарядовые, так и структурные нарушения кристалла. Более того, почти треть ионов Ce<sup>3+</sup> находится в октаэдрических позициях кристалла. Повышение концентрации ионов Ce<sup>3+</sup> до 0.5 до 2.5 ат% стабилизирует форму полосы излучения и увеличивает интенсивность излучения в 1.35 раз.

Работа выполнена при поддержке Государственного Комитета по науке Республики Армении (проект 21АG-1С030).

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Б.И. Коган. Природа, 12, 26 (1961).
- 2. J. Meija, T.B. Coplen, M. Berglund, W.A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning et al. Pure and Applied Chemistry, 88, 293 (2016).

- 3. Э.П Лисаченко. Радиационная гигиена, 6, 44 (2013).
- 4. R.C. Vickery. Chemistry of Lantanous. London, 1953.
- 5. Д.Н.Трифонов. Редкоземельные элементы и их место в периодической системе. Недра, 1966.
- 6. С.С. Коровин, П.И. Федоров, И.В. Шахно, З.Н. Шевцова. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 2. Высшая школа, 1976.
- 7. J. Sugar, C. Corliss. J. Physical and Chemical Reference Data, 9, 473 (1980).
- 8. А. В. Мануйлов, В. И. Родионов. Основы химии. Интернет-учебник, Новосибирск, НГУ, 1998. http://www.hemi.nsu.ru/index.htm .
- M. Farber, D. Srivastava, O. M. Uy, J. Chem. Soc. Faraday Transaction 1, Physical Chemistry in Condensed Phases, 68, 249 (1972).
- C.K. Jørgensen. Angewandte Chemie International Edition in English, 12, 12–19 (1973). doi:10.1002/anie.197300121.
- 11. S. Ding, H. Wang, W. Liu, J. Luo, Y. Ma, Q. Zhang, J. Lumin. 213, 249 (2019).
- 12. A. Kling, D. Kollewe, D. Mateika. Nucl. Instr. and Meth. in Phycs Research, A, 346, 205 (1994).
- 13. L. Devys, G. Dantelle, G. Laurita, E. Homeyerd, I. Gautier-Luneau, Ch. Dujardin, R. Seshadri, Th. Gacoin. J, Lumin, 190, 62 (2017).
- K.L. Hovhannesyan, M.V. Derdzyan, I.A. Ghambaryan, T. I. Butaeva, C. Dujardin, A.G. Petrosyan, Phys. Status Solidi A, 220, 2300386 (2023).
- E.V. Zharikov, D.A. Lis, K.A. Subbotin, V Dudnikova, O. Zaitseva. Acta Physica Polonica, 124, 274 (2013).
- 16. **Т.И Бутаева, К.Л. Ованесян, А.В. Еганян**. Изв. НАН Армении. Физика, **58**, 576 (2023).
- 17. R.D. Shannon. Acta Cryst., A, 32, 751 (1976).

### SPECTRAL PROPERTIES OF GSAG:Ce CRYSTALS

## T.I. BUTAEVA, A.V. YEGANYAN

This paper discusses the optical properties of multicenter GSAG:Ce crystals grown by vertically directed crystallization and polycrystalline samples prepared by solid state reactions. The absorption and luminescence bands of  $Ce^{3+}$  ions in the GSAG:Ce crystal are formed by seven different activator centers. Almost half of the activator ions occupy dodecahedral sites surrounded by six octahedra occupied by  $Sc^{3+}$  ions. The second part of  $Ce^{3+}$  ions is surrounded by octahedra with various combinations of  $Sc^{3+}$  ions and  $Al^{3+}$  ions, as well as only  $Al^{3+}$  ions. The shape of the luminescence band (~18700 cm<sup>-1</sup>) of  $Ce^{3+}$  ions of GSAG:Ce crystals containing from 0.5 to 2.5 at% of the activator is stably preserved, and the emission intensity increases with increasing concentration of  $Ce^{3+}$ .