

ВРЕМЯ-РАЗРЕШЕННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ-ДИЭЛЕКТРИКОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ, КАК КОНВЕРТОРОВ ЭНЕРГИИ ИЗЛУЧЕНИЙ

В. А. Пустоваров ¹, К. В. Ивановских ², В. Ю. Иванов ¹, Е. С. Трофимова ^{1,3}, С. А. Киселев ¹

¹ *Кафедра экспериментальной физики, Физико-технологический институт, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

² *АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности имени Н. П. Сажина» (АО «ГИРЕДМЕТ»), Москва, Россия*

³ *НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

В статье представлен обзор исследований, выполненных на кафедре экспериментальной физики УрФУ в течение последних 10 лет (2011–2021 гг.) в области люминесцентной и оптической спектроскопии перспективных функциональных материалов, легированных редкоземельными ионами.

Ключевые слова: люминесценция; редкоземельные ионы; синхротронное излучение; временное разрешение; перенос энергии.

1. Введение

Трудно переоценить роль редкоземельных (РЗ) элементов в технологиях, связанных с разработкой оптических и люминесцентных материалов различного назначения, в т. ч. фосфоров, лазеров, сцинтилляторов, оптических усилителей, материалов ИК-фотоники, силовой оптики и проч. Под термином «РЗ элементы» в спектроскопии чаще всего понимают группу лантаноидов, расположенных в периодической таблице Менделеева от церия, который имеет электронную конфигурацию $5s^2 5p^6 5d^1 4f^1 6s^2$, до иттербия, который имеет электронную конфигурацию $5s^2 5p^6 5d^1 4f^{14} 6s^2$. Эти атомы, как правило, входят в кристаллическую решетку неорганического материала как двухвалентные (RE^{2+}) или трехвалентные (RE^{3+}) катионы. Первые образуются за счет отрыва валентных $6s^2$ электронов, вторые – $6s^2 5d^1$ или $6s^2 4f^n$ электронов. Двухвалентные ионы имеют в своей электронной $4f^n$ конфигурации дополнительный f -электрон. Особенностью двухвалентных ионов является низкая энергия возбуждения $5d$ состояний, что обуславливает сильное перекрытие последними состояний $4f$ оболочки и существенное отличие спектроскопических свойств от свойств, наблюдаемых для RE^{3+} .

В последнее десятилетие интерес к исследованию РЗ ионов еще более увеличился, что отражается в резко возросшем числе научных публикаций в связи с потребностью в создании новых детекторов излучений для биомедицинской инженерии, эффективных источников света на основе светоизлучающих диодов, твердотельных коротковолновых лазеров, материалов энергосберегающих технологий, материалов микро- и наноэлектроники и т. д.

Исследования по спектроскопии РЗ ионов в видимой и ближней ИК области спектра на кафедре экспериментальной физики (ЭФ) интенсивно проводились с начала 70-х гг. Вторая волна этих исследований началась с появлением новых мощных источников излучения в УФ/ВУФ области спектра (синхротронов), а также с развитием новых технологий получения наноматериалов.

В данной работе представлены результаты исследований, выполненных сотрудниками кафедры в течение последних 10–12 лет, прошедших с предыдущего 60-летнего юбилея кафедры. Это исследования по спектроскопии перспективных функциональных материалов, легированных редкоземельными ионами, с применением методов низкотемпературной время-разрешенной УФ/ВУФ-люминесценции, лазерной оптической и ИК-спектроскопии. Исследования выполнены совместно с зарубежными и отечественными научными лабораториями: Институт ядерной физики СО РАН, Институт геологии и минералогии СО РАН, Институт физики Тартуского университета (Эстония), Немецкий электронный синхротрон DESY (Гамбург, Германия), Пекинский центр синхротронного излучения BSRF (Китай), синхротрон MAXLab (Лунд, Швеция), Лаборатория люминесцентных материалов Университета Вероны (Италия), Институт наноматериалов им. П. Дебая, Утрехтский университет (Нидерланды), Университет Кентерберри (Крайстчерч, Новая Зеландия), Университет Пармы (Италия), Университет Харисинга Гура (Центральный университет) (Сагар, Индия), Мадридский автономный университет (Испания), Институт монокристаллов НАН Украины (Харьков), Институт химии твердого тела УрО РАН, Белорусский университет информатики и электроники, Институт ядерных проблем Белорусского университета (Минск), Тайюаньский технологический университет (Китай), РНЦ «Курчатовский институт», НИИ ядерной физики МГУ. Исследования выполнены с привлечением экспериментального оборудования кафедры ЭФ, а также международных научных центров за счет полученных на конкурсной основе грантов на проведение экспериментов с использованием пучкового времени синхротронов.

Список публикаций сотрудников кафедры ЭФ по спектроскопии РЗ ионов за этот период представлен в библиографическом списке [1–83]. В него включены лишь публикации, цитируемые в Scopus или Web of Science. Наибольшее число работ было посвящено исследованию неорганических диэлектрических материалов, легированных ионами Ce^{3+} [1–18, 74, 80, 81], Pr^{3+} [26–50, 75, 77, 82], как наиболее перспективных для применения в качестве «быстрых» детекторов ионизирующих излучений. Другие примесные РЗ ионы с более «медленной» кинетикой затухания люминесценции представляют интерес как эффективные конверторы излучений, люминесцирующие зонды, центры рекомбинации носителей заряда, это ионы Gd^{3+} [6–10, 76], Eu^{3+} и Eu^{2+} [19–22, 78, 79, 83], Sm^{3+} [22], Nd^{3+} [23–25], Er^{3+} [51–61], Tb^{3+} [62–66, 76], Yb^{3+} [59–61], Yb^{2+} [67–70]. Ряд статьей посвящен исследованию антистоксовой люминесценции (АСЛ) в оксидах и галогенидах [54–61]. За многолетнюю историю уральской школы люминесценции первый спектр АСЛ был получен в 2017 г. на кристалле $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ с применением лазерного диода ИК-диапазона в качестве источника возбуждения [54, 55]. Материалы указанных публикаций легли в основу написания учебных пособий по физике и спектроскопии РЗ ионов для студентов и аспирантов по курсам «Физика твердого тела» и «Физика конденсированного состояния» [72, 73], а также обзора по люминесцентным наноматериалам и перспективам их биомедицинского применения [71]. В настоящей статье в качестве примера представлены основные результаты, полученные по люминесцентной спектроскопии ионов Ce^{3+} [1–18, 74, 80, 81], Eu^{3+} и Eu^{2+} [19–22,

83], Pr^{3+} [26–50, 75, 77], Yb^{2+} [67–70], Er^{3+} [51–60] и исследованию АСЛ [54–61], а также описаны методы и техника эксперимента.

2. Материалы и методы

2.1. Фотолюминесцентная (ФЛ) спектроскопия

Спектры стационарной ФЛ (240–800 нм) и возбуждения ФЛ (200–500 нм) в интервале температур 80–600 К выполнены на созданной в лаборатории ФТТ автоматизированной установке на базе двух двойных призмных монохроматоров типа ДМР-4. Возможности и техника эксперимента подробно описаны в учебном пособии [73].

Спектры ФЛ с наносекундным временным разрешением (200–800 нм) и возбуждения ФЛ в УФ/ВУФ области (40–360 нм) в интервале температур 6–400 К выполнены на станции Superlumі на немецком электронном синхротроне DESY (Гамбург) в рамках серии многолетних конкурсных проектов, получивших поддержку на выделение пучкового времени для проведения экспериментов. Часть экспериментов по исследованию стационарной ФЛ, спектров возбуждения в ВУФ области (120–370 нм) при температурах 10 и 295 К выполнена в Институте физики высоких энергий АН Китая в Пекине на синхротроне BSRF.

Исследования АСЛ в видимой области спектра в температурном интервале 80–500 К выполнены при возбуждении АСЛ в ИК области с применением GaAs лазерного фотодиода (980 нм, 100 мВт), монохроматора МДР-3 и ФЭУ-106 [73].

2.2. Люминесцентная спектроскопия при рентгеновском и катодном возбуждении

Измерения спектров стационарной рентгенолюминесценции РЛ (200–800 нм) и исследования термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в интервале температур 80–600 К выполнены на созданной в лаборатории ФТТ автоматизированной установке на базе монохроматора МДР-3. Рентгеновский аппарат УРС-55А (Cu анод, 30 кВ, 14 мА) использовался как источник возбуждения. Техника и методика эксперимента подробно описаны в учебном пособии [72].

Спектры и кинетика затухания РЛ исследовались на двух установках.

1 – спектры РЛ стационарные и с субнаносекундным временным разрешением в области 200–800 нм, а также кинетика затухания РЛ (1–500 нс) в интервале температур 80–500 К измерены на канале № 6 синхротрона-коллайдера ВЭПП-3 в Институте ядерной физики СО РАН (Новосибирск) с применением метода электронно-оптической хронографии. Использовалось импульсное возбуждение синхротронным излучением рентгеновского диапазона ($E = 3–60$ кэВ, $\text{FWHM} \sim 1$ нс, частота следования 4–8 МГц);

2 – низкотемпературные спектры РЛ с субнаносекундным временным разрешением в УФ/ВУФ области (120–500 нм), спектры возбуждения РЛ в области ультрамягкого рентгена (50–700 эВ), а также кинетика затухания РЛ (0,25–500 нс) в интервале температур 6–300 К при селективном рентгеновском возбуждении измерены на канале BW3 синхротрона DESY с применением ондуляторного излучения и рентгеновского монохроматора Zeiss SX700. Вторичный вакуумный монохроматор и микроканальный детектор MCP 1645 (Hamamatsu, $\text{FWHM} \sim 250$ пс) использовались для регистрации РЛ.

Спектры и кинетика импульсной катодолюминесценции (КЛ) измерены на двух установках.

1 – в Институте физики Тартуского университета (Эстония) с применением

импульсного электронного ускорителя Radan-330A ($E = 120$ кэВ, FWHM = 200 пс, частота 5 Гц). 0,3 м Andor Shamrock 303i монохроматор и MCP-PMT детектор использовались для регистрации КЛ;

2 – кинетика импульсной КЛ исследовалась в лаборатории ФТТ кафедры с применением ускорителя MIRA-2D как источника возбуждения, с электронной трубкой IMA-2-150E ($E = 150$ кэВ, 1 А/см², длительность импульса ~ 20 нс), монохроматоров ДМР-4, фотоэлектронного умножителя R6358-10 Hamamatsu и цифрового осциллографа Tetronix TDS-2002, связанного в ПЭВМ. Спектры стационарной КЛ измерены также с применением электронного ускорителя MIRA-2D, но ввиду геометрической нестабильности пучка в данном случае КЛ регистрировалась в режиме накопления с применением спектрографа Oriel Instruments FICS 77443 с неохлаждаемым CCD детектором.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Спектроскопия ионов Ce^{3+}

Среди всех трехвалентных РЗ ионов Ce^{3+} наиболее часто применяется в качестве примесного иона в современных люминесцентных неорганических материалах. Трехвалентный ион Ce^{3+} имеет простейшую схему электронной конфигурации $4f^1$ с основными состояниями $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$, при этом ближайшие возбужденные состояния находятся на 5d оболочке иона. Таким образом, оптическое поглощение и люминесценция ионов Ce^{3+} связаны с электрон-дипольными межконфигурационными $4f \rightarrow 5d$ переходами. Данный вид переходов разрешен по четности и характеризуется высокой силой осциллятора, что обуславливает их высокую интенсивность. Кроме того, поскольку 5d состояния, в отличие от 4f состояний, сильно подвержены действию кристаллического поля, спектры $4f \rightarrow 5d$ переходов проявляются в виде широких полос. Короткое время затухания ($\tau \sim 30\text{--}60$ нс) $d \rightarrow f$ люминесценции ионов Ce^{3+} обуславливает их широкое применение в качестве активаторов при разработке быстрых сцинтилляторов.

Среди допированных церием материалов, исследованных на кафедре ЭФ, были фториды SrAlF_5 и наноразмерный BaF_2 [1, 13], бромиды лантана [2–5], комплексные бораты лития $\text{Li}_6(\text{Gd}, \text{Y})(\text{BO}_3)_3$ [6–10], силикаты лютеция $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и Lu_2SiO_5 [11], комплексные силикаты лития-лантана $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [16], комплексные фосфаты [12, 15, 17, 31, 32, 34], бериллат лантана [14, 20, 27] и многие другие.

В качестве примера рассмотрим результаты, полученные при исследовании кристаллов $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ [2–5]. Эти монокристаллы являются эффективным современным сцинтилляционным материалом для спектрометрических детекторов фотонного излучения, характеризуются высоким световыходом (~ 60 000 фотонов/МэВ), малым временем затухания сцинтимпульса (16–25 нс), высокой стабильностью параметров в широком диапазоне температур. Благодаря высокому энергетическому разрешению (2,8–3,2 % при энергии 661 кэВ), хорошей радиационной стойкости они актуальны для применения в гамма-спектрометрии и различных медицинских приложениях.

Спектры РЛ при комнатной температуре представлены неэлементарной полосой, которая формируется типичными $d \rightarrow f$ излучательными переходами из возбужденного $^2D_{3/2}$ состояния в расщепленное кристаллическим полем основное ($F_{5/2}$, $F_{7/2}$) состояние в ионе Ce^{3+} (рис.1). Полоса в области 500 нм связана со свечением продуктов коррозии, образующихся в результате взаимодействия этих гигроскопичных кристаллов с атмосферой.

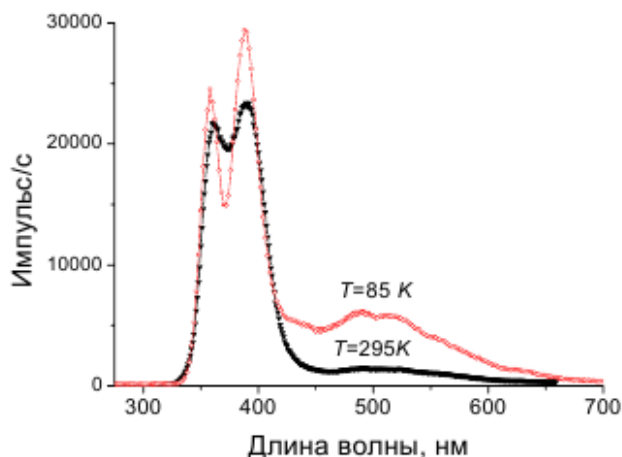


Рис. 1. Спектры РЛ кристаллов $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$. Спектр при $T = 85 \text{ K}$ записан после хранения кристалла в форвакууме в течение 24 часов при комнатной температуре

На рис. 2 показаны спектры возбуждения ФЛ ионов Ce^{3+} в сравнении со спектрами поглощения $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$. Подъем коэффициента поглощения в области 5,8 эВ связан с краем фундаментального поглощения, т. е. началом межзонных переходов ($E_g = 6,2 \text{ эВ}$). Поглощение в области 3,7–5,2 эВ связано с электронными переходами с основного состояния в пятикратно расщепленное кристаллическим полем возбужденное d-состояние ионов Ce^{3+} . Показана расчетная энергетическая позиция d-состояний Ce^{3+} иона в $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$.

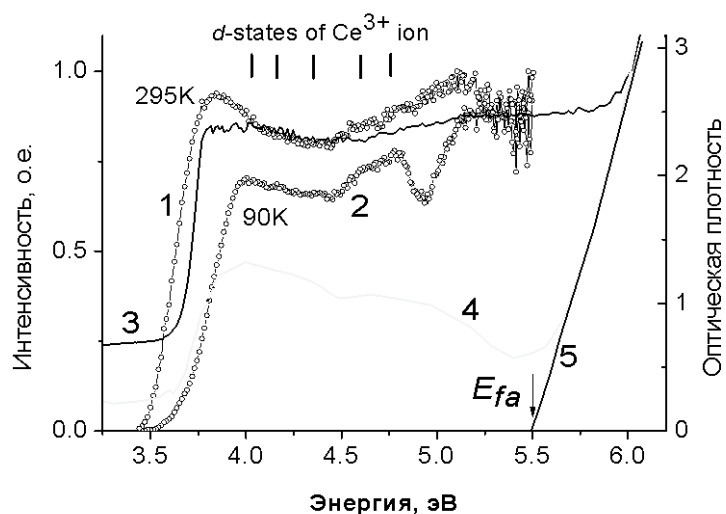


Рис. 2. Спектры возбуждения ФЛ для полосы 380 нм (1, 2), спектры поглощения $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ (5 %) (3) и $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ (0,5 %) (4), линейная аппроксимация края фундаментального поглощения (5)

Кинетика затухания ФЛ значительно зависит от энергии возбуждения (рис. 3). При внутрицентровом возбуждении (кривая 1) кинетика затухания моноэкспоненциальна, так как переходы $d \rightarrow f$ разрешены правилами отбора, время затухания приходится на наносекундный диапазон ($\tau = 23 \text{ нс}$). При возбуждении в области края фундаментального поглощения (кривая 2) в кинетике затухания появляются две нс-составляющие и компонент микросекундного диапазона, формирующий «пьедестал». Это связано с тем, что при такой энергии возбуждения образуются зонные носители заряда с низкой кинетической энергией.



Рис. 3. Кинетика затухания ФЛ LaBr₃:Ce (полоса эмиссии 380 нм) при различных энергиях возбуждения: $E_{exc} = 3,8-4,6$ (1), 5,5–6,4 (2), 20 (3) и 500 эВ (4)

При энергии возбуждения $E_{exc} = 500$ эВ кинетика затухания люминесценции аналогична таковой при возбуждении гамма-излучением. В этом случае создаются зонные носители заряда с высокой кинетической энергией и время затухания сокращается.

Большая часть исследований Ce³⁺-допированных материалов проводилась с использованием синхротронного излучения УФ/ВУФ и рентгеновского диапазонов, что позволило подробно изучить процессы возбуждения и релаксации примесных центров, в т. ч. при передаче на них энергии от собственных электронных возбуждений матрицы (электронно-дырочных пар, экситонов) или дефектов. Кроме того, применение возможностей селективного фотовозбуждения при низкотемпературных исследованиях комплексных силикатов [11, 16] и фосфатов [12, 17] позволило показать наличие неэквивалентных кристаллографических позиций, занимаемых ионами Ce³⁺. Пример спектров люминесценции и возбуждения люминесценции пары таких центров в LiLa₉(SiO₄)₆O₂, условно обозначенных как Ce(1) и Ce(2), представлены на рис. 4. Помимо различия в энергии уровней 5d состояний, ионы Ce³⁺, находящиеся в разных кристаллографических позициях, имеют различное время затухания люминесценции и температуру тушения люминесценции. Наиболее наглядно это продемонстрировано на примере анализа кинетики затухания люминесценции центров Ce(1) и Ce(2) в кристалле Sr₉Lu(PO₄)₇ (рис. 5).

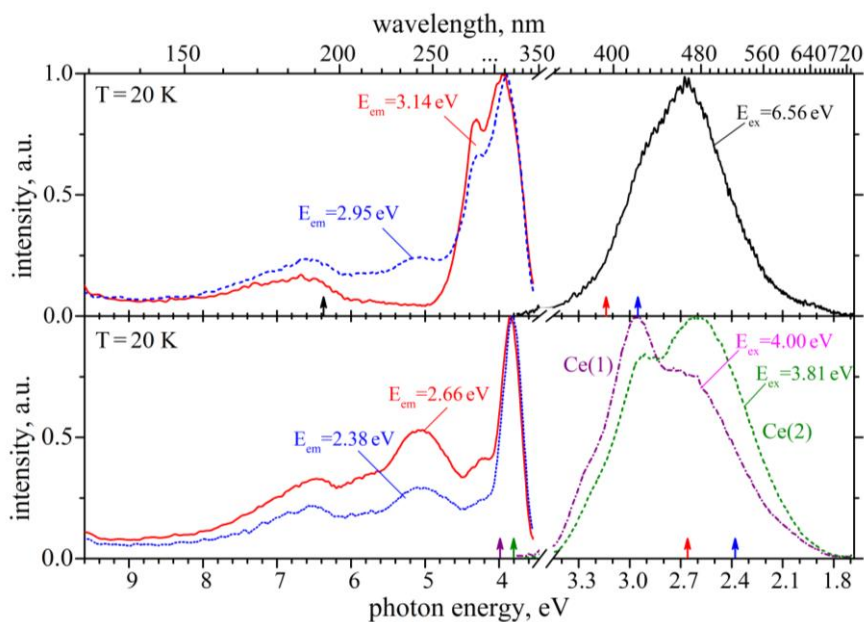


Рис. 4. Низкотемпературные спектры ФЛ и возбуждения ФЛ двух неэквивалентных центров Ce(1) и Ce(2) в LiLa₉(SiO₄)₆O₂:Ce³⁺. [Ось X (внизу) – энергия фотонов, эВ; ось X (вверху) – длина волны, нм; ось Y – Интенсивность, отн. ед.]

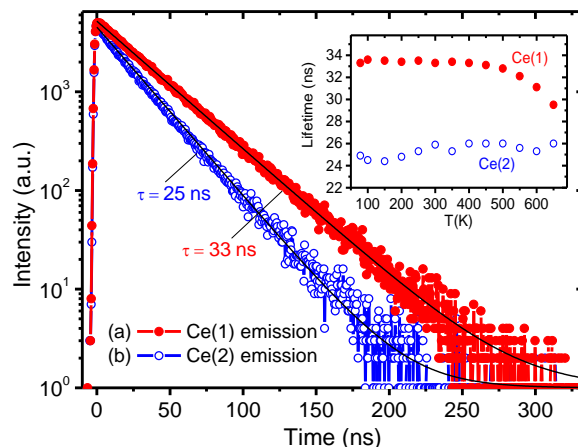


Рис. 5. Кинетики затухания люминесценции центров Ce(1) и Ce(2) в кристалле $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ при $T = 80$ К, температурные зависимости времени затухания люминесценции центров Ce(1) и Ce(2) в температурном интервале 80–650 К (см. рис в рис. 5) [Ось X – время, нс; ось Y – интенсивность, отн. ед.]

3.2. Спектроскопия ионов Pr^{3+}

Ионы Pr^{3+} , как и рассмотренные выше ионы Ce^{3+} , представляют интерес в качестве легирующей добавки в эффективных сцинтилляционных кристаллах. Поэтому активно проводилось изучение этих ионов в комплексных оксидах, преимущественно в фосфатах, боратах, силикатах. Существует три основных канала излучательной релаксации возбужденных состояний, характерных для соединений с примесным Pr^{3+} ионом, это межконфигурационные $5d \rightarrow 4f$, внутриконфигурационные $4f \rightarrow 4f$ излучательные переходы и люминесценция, связанная с дефектами. В приведенных ниже спектрах все излучательные переходы и электронные состояния иона Pr^{3+} были определены с помощью известной энергетической диаграммы Дике. Возможны три варианта расположения зоны $4f^15d$ состояний относительно уровня 1S_0 , как показано на рис. 6.

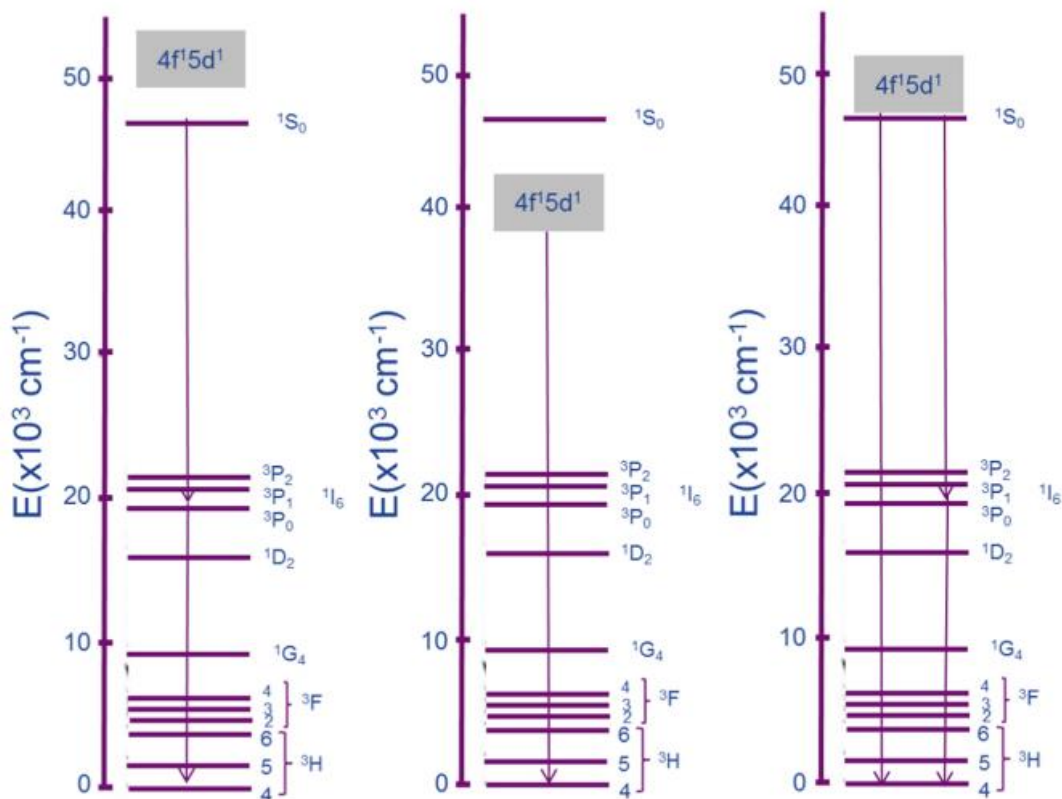


Рис. 6. Схема энергетических уровней электронных состояний в ионе Pr^{3+} . Показано три варианта расположения зоны $4f^15d$ состояний относительно уровня 1S_0

В первом случае ($4f^15d > {}^1S_0$) высока вероятность каскадной эмиссии фотонов. При ситуации $4f^15d < {}^1S_0$ доминируют $4f^15d^1 - {}^3H_4$ разрешенные излучательные переходы, формирующие в спектрах эмиссии широкие полосы в УФ-области спектра. При третьем варианте относительного расположения энергетических уровней ситуация достаточно разнообразна, поскольку во многом преобладание того или иного типа излучения определяется несколькими факторами, в т. ч. параметрами кристаллической решетки, концентрацией примесных ионов, стоксовым сдвигом и т. д.

Исследования излучательных процессов, транспорта энергии, роль дефектов кристаллической решетки, фазовых переходов в разных материалах, легированных ионами Pr^{3+} , представлены в наших публикациях [26–50]. Исследования выполнены с применением полного набора методик, описанных выше. В качестве примера на рис. 7. представлены результаты ФЛ-исследований кристаллов $KLuP_2O_7:Pr^{3+}$ (1 %) [46].

Широкие полосы 4,84 эВ (256 нм) и 4,27 эВ (290 нм) в УФ-области доминируют в спектрах ФЛ. Они относятся к разрешенным межконфигурационным излучательным переходам с низшего возбужденного $4f^15d$ состояния на мультиплеты 3H_J , 3F_J основного $4f^2$ состояния иона Pr^{3+} . Помимо этого, при более низкой энергии возбуждения $\sim 5,0$ эВ в спектре ФЛ преобладает широкая полоса в области 350–600 нм, соответствующая проявлению ФЛ дефектов кристаллической решетки.

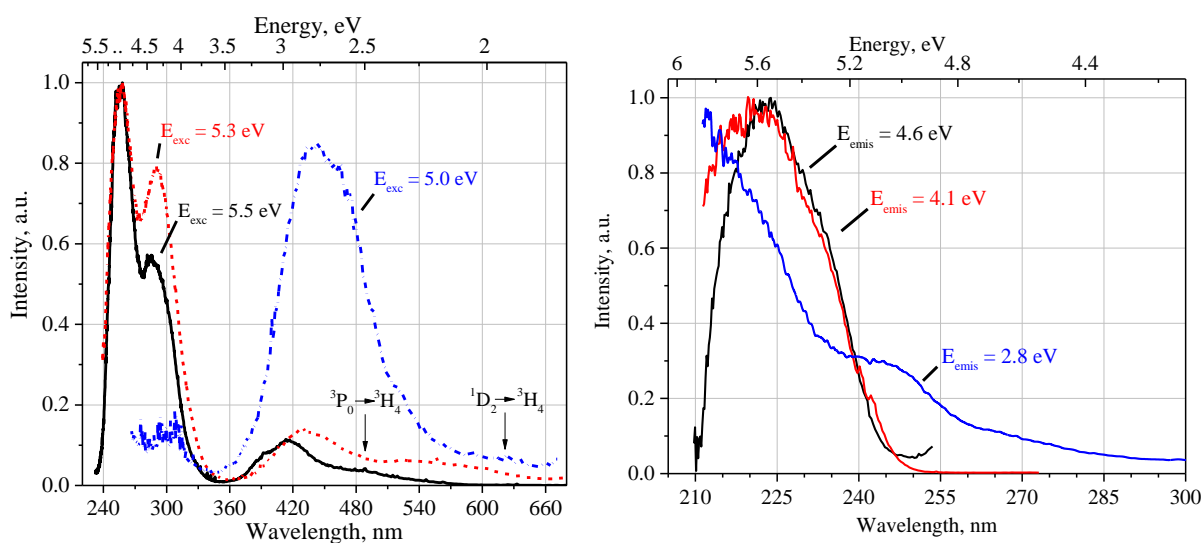


Рис. 7. Слева: спектры ФЛ $KLuP_2O_7:Pr^{3+}$ при УФ-возбуждении при различных энергиях возбуждения (E_{exc}), $T = 295$ К. Справа: спектры возбуждения ФЛ для разных энергий излучения (E_{emis}), $T = 295$ К. [Ось X (внизу) – длина волны, нм; ось X (вверху) – энергия, эВ; ось Y – интенсивность, отн. ед.]

Широкая неэлементарная полоса в области 200–250 нм в спектре возбуждения ФЛ характерна для внутрицентрового возбуждения межконфигурационных $4f \rightarrow 4f^15d$ переходов в ионах Pr^{3+} . Полоса излучения 450 нм, соответствующая люминесценции дефектов, обладает другим характером спектра возбуждения – наблюдается максимум в области 5 эВ с дальнейшим увеличением выхода эмиссии при возрастании энергии, что указывает на транспорт энергии в дефект-примесный центр. Приведенные спектры показывают преобладание межконфигурационных переходов над другими типами излучения. Однако при существующих трех конкурирующих каналах эмиссии интерес представляет соотношение интенсивностей $d \rightarrow f$ и $f \rightarrow f$ переходов. Это

соотношение представляет практический интерес, и оно преимущественно определяется величиной стокова сдвига. В случае ионов Pr^{3+} пороговым значением является величина сдвига $\sim 0,4$ эВ. Если величина сдвига меньше данного значения, в спектрах эмиссии преобладают межконфигурационные $d \rightarrow f$ переходы. Для демонстрации этого на рис. 8 приведены спектры ФЛ образцов с разным соотношением интенсивности $d \rightarrow f$ и $f \rightarrow f$ переходов.

Важнейшими параметрами для практического применения сцинтилляционных материалов являются кинетика затухания люминесценции и световыход. На примере представленного выше $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ можно продемонстрировать, что по сравнению с используемыми на практике кристаллами с примесью ионов церия люминесценция ионов Pr^{3+} обладает лучшими временными характеристиками, а спектр излучения сдвинут в более высокоэнергетическую область. Относительный световыход по сравнению с эталонным кристаллом германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ составляет порядка 40 %.

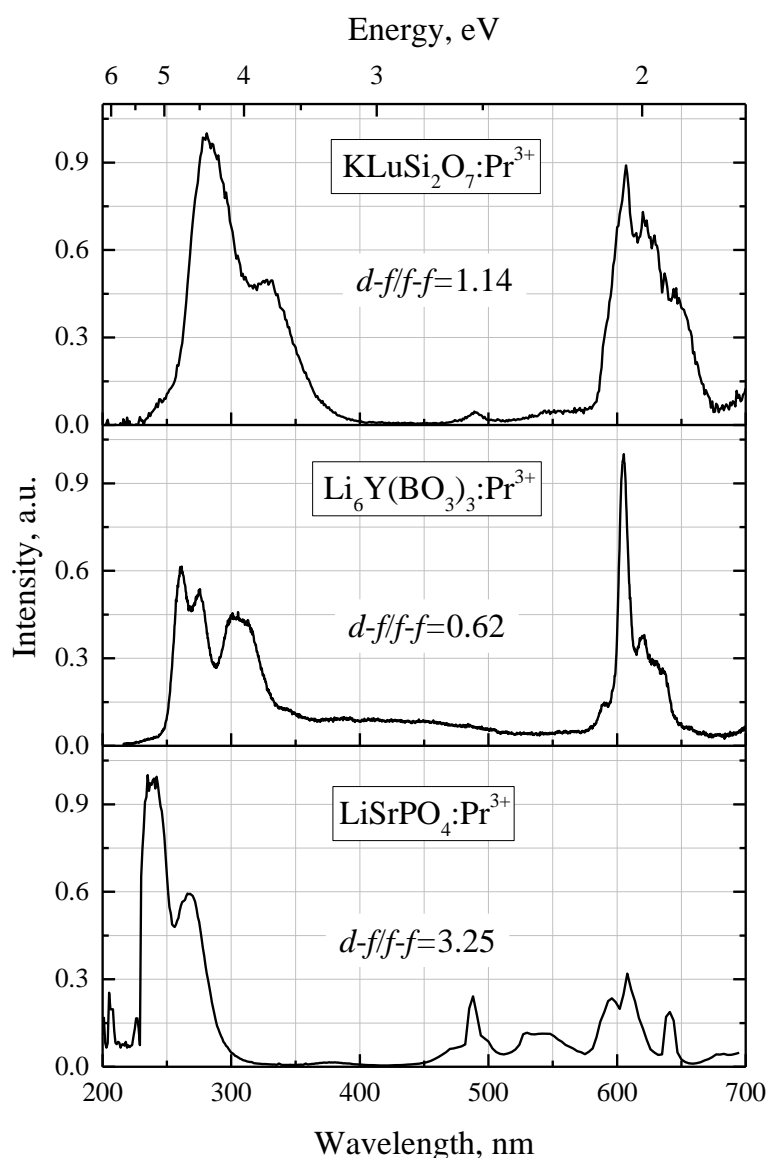


Рис. 8. Спектры люминесценции некоторых кристаллов при возбуждении рентгеновским синхротронным излучением при $T = 295$ К [39, 41, 44].

[Ось X (внизу) – длина волны, нм; ось X (вверху) – энергия, эВ; ось Y – интенсивность, отн. ед.]

На рис. 9 представлены кинетики затухания импульсной катодолюминесценции $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$, измеренные в диапазоне температур от

200–700 К, по данным [46]. Время затухания люминесценции составляет 15–21 нс, без наличия медленных компонент μs - ms диапазона. Наряду с высоким световыходом в широком диапазоне температур, это свидетельствует о перспективах применения данного материала как быстрого сцинтилляционного детектора.

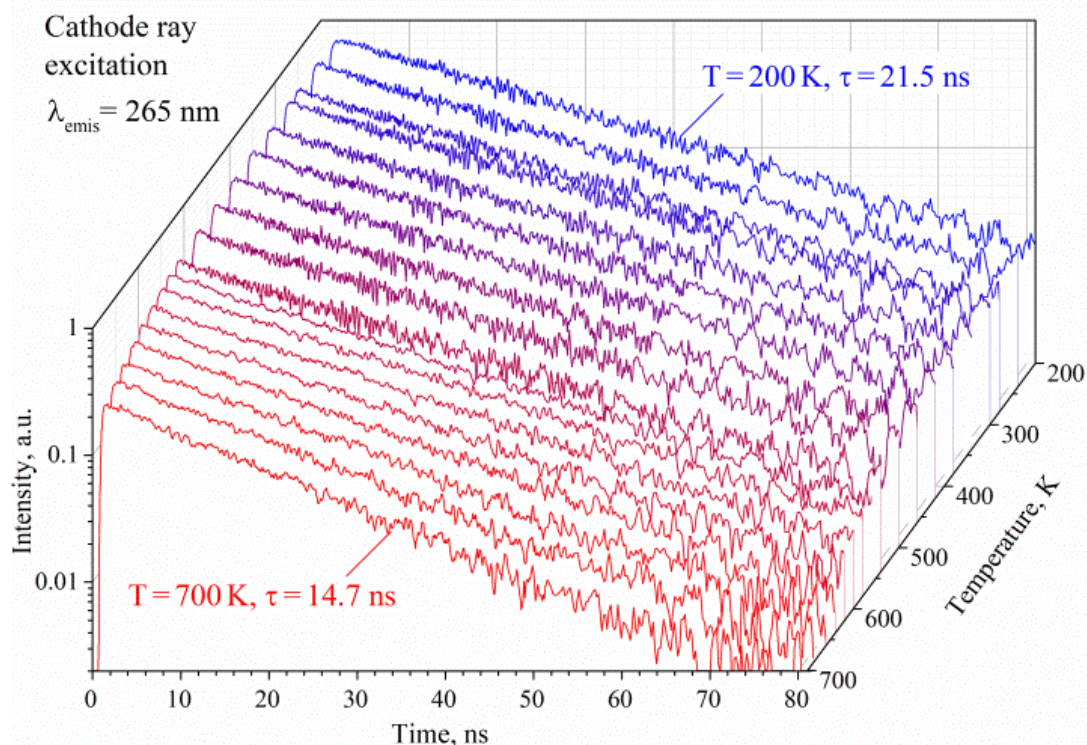


Рис. 9. Кинетика затухания импульсной катодолюминесценции $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ [46].
[Ось X – время, нс; ось Y – интенсивность, отн. ед.]

3.3. Спектроскопия ионов Eu^{3+} , Eu^{2+}

Типичные оптические спектры *трехвалентных* ионов европия Eu^{3+} показаны на рис. 10 на примере кристаллов бериллата лантана [20]. Указаны соответствующие переходы, формирующие пики в спектрах поглощения и ФЛ на основе известной диаграммы Дике. Спектры поглощения и ФЛ в указанном диапазоне содержат узкие пики и формируются внутрицентровыми запрещенными электронными $f \leftrightarrow f$ переходами. Спектр возбуждения ФЛ, помимо внутрицентровых $f \rightarrow f$ переходов в УФ-области, содержит широкую полосу, так называемую полосу переноса заряда.

Типичные оптические спектры *двухвалентных* ионов европия Eu^{2+} рассмотрим на примере кристаллов $\text{SrJ}_2:\text{Eu}^{2+}$. Сцинтиллятор на основе $\text{SrJ}_2:\text{Eu}^{2+}$, запатентованный Хофштадтером еще в 1968 г., привлекает к себе все большее внимание в связи с его выдающимися сцинтилляционными свойствами. Его световыход превышает 120 000 фотонов/МэВ, энергетическое разрешение составляет 2,8 % при энергии 662 кэВ, $z_{\text{eff}} = 50$, что, наряду с высокой линейностью амплитудной характеристики в широком энергетическом диапазоне и моноэкспоненциальной кинетикой затухания ($\tau = 1,1 \mu\text{s}$), делает его перспективным сцинтилляционным спектрометрическим материалом, позволяющим работать в сочетании с современными «синими» фотодиодами. Основной недостаток материала – высокая гигроскопичность. Спектры пропускания и ФЛ показаны на рис. 11, спектры возбуждения ФЛ в широкой области энергий приведены на рис. 12.

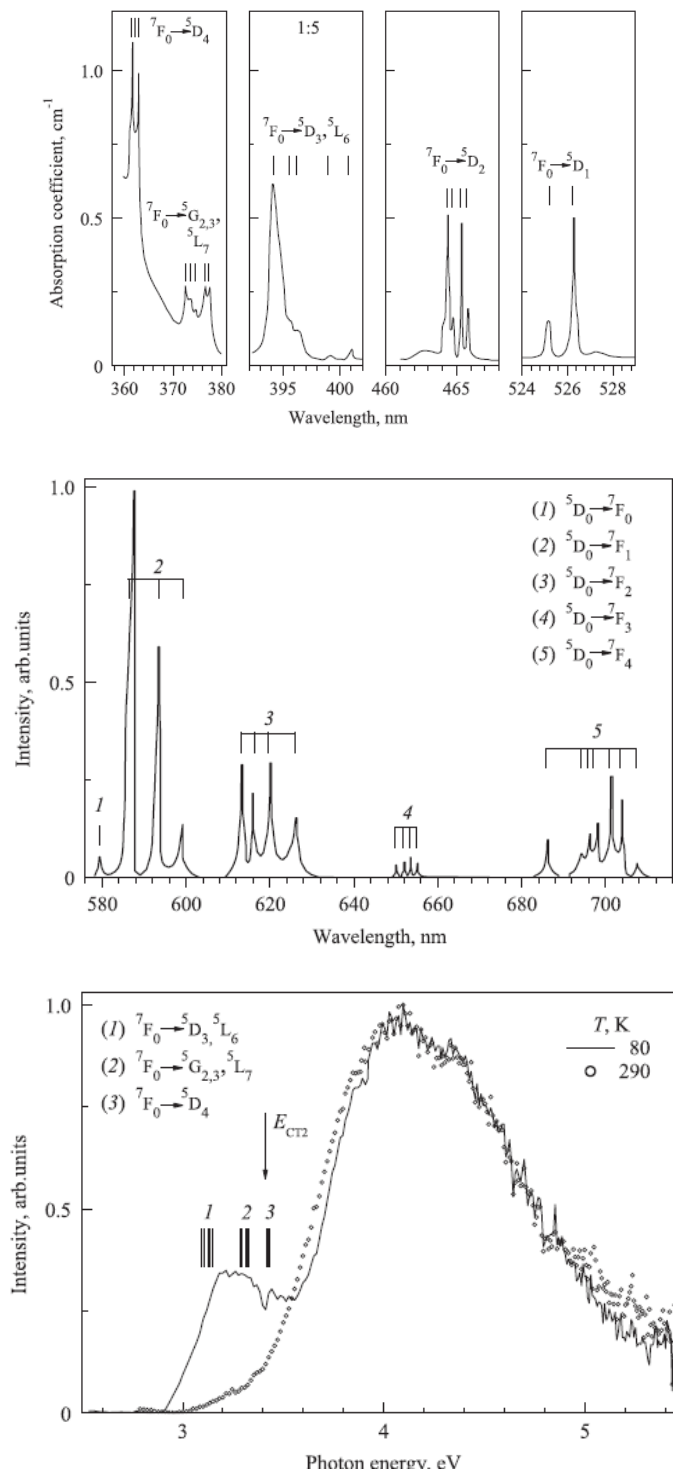


Рис. 10. Спектры поглощения, ФЛ ($E_{\text{exc}} = 3,9$ эВ) и возбуждения ФЛ ($\lambda_{\text{изл}} = 490$ нм) кристаллов $\text{La}_2\text{Ve}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{3+}$ (0,5 мол. %) [20]. [Верхняя панель: ось X – длина волны, нм; ось Y – коэффициент поглощения, cm^{-1} ; средняя панель: ось X – длина волны, нм; ось Y – интенсивность, отн. ед.; нижняя панель: ось X – энергия, эВ; ось Y – интенсивность, отн. ед.]

Оптическое пропускание практически падает до нуля в области длин волн ниже 280 нм (4,42 эВ). Минимальная энергия межзонных переходов E_g составляет 4,7–4,8 эВ. Поглощение в области 350–420 нм и полоса возбуждения ФЛ в этой области связаны с внутрицентровыми $f \rightarrow d$ переходами в ионах Eu^{2+} . Такая особенность спектров в этой области характерна для самых разных матриц, легированных ионами Eu^{2+} . Падение коэффициента пропускания и полоса в спектре возбуждения ФЛ обусловлены внутрицентровыми *межконфигурационными* переходами электронов с основного $8S_{7/2}$ состояния $4f^7$ конфигурации в зону смешанной $4f^65d^1$ конфигурации ионов Eu^{2+} .

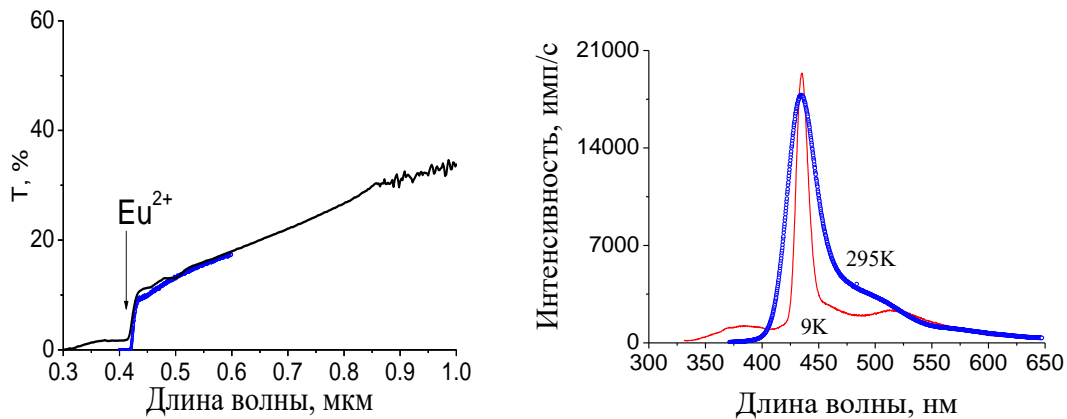


Рис. 11. Спектры пропускания (толщина 1,3 мм) и ФЛ ($E_{exc} = 4,5\text{--}30$ эВ) $\text{SrJ}_2:\text{Eu}^{2+}$ (1 ат. %) [19]

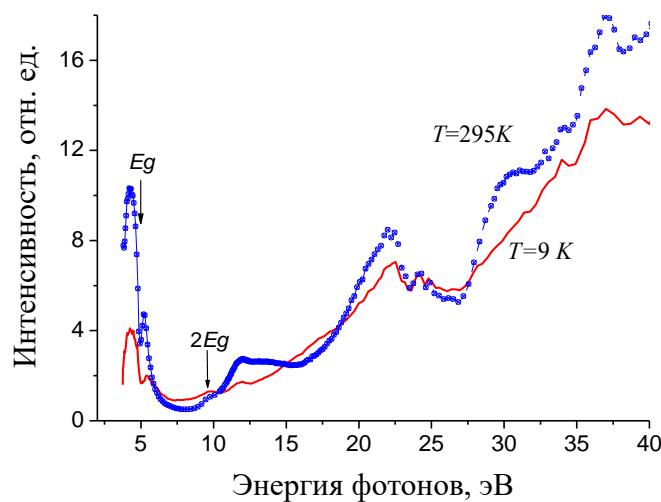


Рис. 12. Спектры возбуждения ФЛ ($\lambda_{изл} = 435$ нм) монокристаллов $\text{SrJ}_2:\text{Eu}^{2+}$

Спектры ФЛ или РЛ характеризуются доминирующей относительно широкой полосой в синей области с максимумом 435 нм. Отметим, что характерное линейчатое $f \rightarrow f$ свечение ионов Eu^{3+} в красной области спектра ФЛ (~ 615 нм) совершенно отсутствует. Полоса ФЛ 435 нм соответствуют *межконфигурационным* $d \rightarrow f$ излучательным переходам в ионах Eu^{2+} . Излучение возникает при переходе электрона с нижнего уровня $4f^65d^1$ конфигурации в основное ${}^8S_{7/2}$ состояние $4f^7$ конфигурации ионов Eu^{2+} . При энергии возбуждения более $2E_g$ наблюдается ступенчатый рост выхода ФЛ, связанный с ярким проявлением эффекта размножения электронных возбуждений, так называемого фотонного умножения, необходимого условия для эффективного сцинтиллятора.

3.4. Спектроскопия ионов Er^{3+} и антистоксова люминесценция (процессы up- и down-конверсии)

Солнечная энергия является одним из самых известных видов альтернативных источников энергии. Однако и по сей день использование солнечного излучения для генерации электроэнергии имеет ряд существенных трудностей, и эффективность конверсии солнечной энергии в электрическую остается невысокой. Одним из способов повышения эффективности преобразования энергии является расширение рабочего диапазона конверторов

излучения с применением РЗ ионов. Трехвалентные РЗ ионы примечательны своей энергетической структурой, содержащей множество возбужденных состояний в широком спектральном диапазоне. Такая энергетическая структура позволяет реализовывать процессы конверсии поглощенной энергии как «вниз» (down-конверсия), так и «вверх» (up-конверсия, или антистоксова люминесценция – АСЛ). Материалы с РЗ ионами могут использоваться в так называемых люминесцентных солнечных концентраторах, которые применяют в качестве дополнительных слоев в составе традиционных солнечных панелей на основе кремния. Одной из важных задач исследований в этой области является поиск кристаллических матриц для легирования РЗ ионами, обеспечивающих оптимальные люминесцентные свойства и высокую эффективность конверсии.

За последние годы на кафедре ЭФ было опубликовано более десятка работ, посвященных вопросам конверсии энергии (в т. ч. up-конверсии) в различных материалах, легированных ионами Er^{3+} или парой ионов $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ (например, нанокристаллический Gd_2O_3 , монокристаллы SrF_2 , KPr_2Cl_5 и др.) [51–61]. Область применения люминесценции ионов Er^{3+} , разумеется, не ограничивается устройствами фотовольтаики – материалы на его основе находят применение в лазерах, оптоволоконных материалах, маркерах для биологических исследований, произведений искусств и др. Для иона Er^{3+} характерно яркое излучение в зеленом и красном спектральных диапазонах, а структура его энергетических уровней позволяет возбуждать эмиссию в видимом диапазоне как УФ-излучением, так и ИК-излучением путем up-конверсии.

Авторами [54, 55] впервые на кафедре в 2017 г. была зарегистрирована АСЛ – наблюдался процесс up-конверсии при возбуждении нанокристаллов $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ излучением лазерного диода с длиной волны 980 нм. Ион Er^{3+} имеет возбужденный уровень $^4\text{I}_{11/2}$ (~ 970 нм), и с определенной вероятностью возможно поглощение этим ионом двух фотонов возбуждающего ИК-излучения и последовательная эмиссия фотонов в видимом спектральном диапазоне (рис. 13 (а)). Помимо этого, при солегировании $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ ионами Zn^{2+} изменяются относительные вероятности различных излучательных переходов в ионе Er^{3+} и выход АСЛ (рис. 14). Перераспределение этих вероятностей нелинейно зависит от концентрации примесных ионов Zn^{2+} [57, 58].

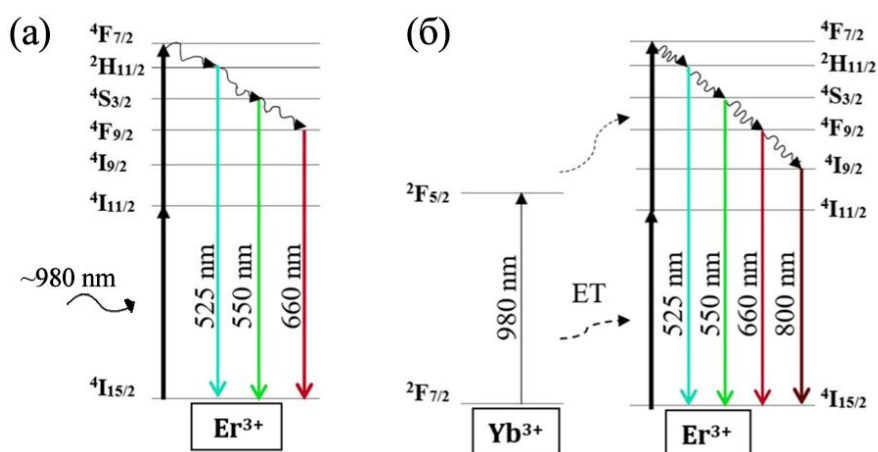


Рис. 13. Схема процесса up-конверсии в ионе Er^{3+} : последовательное поглощение двух фотонов ИК диапазона (а), поглощение ИК-излучения сенсibilизатором (ионом Yb^{3+}) и резонансная передача энергии иону Er^{3+} (б) [nm = nm]

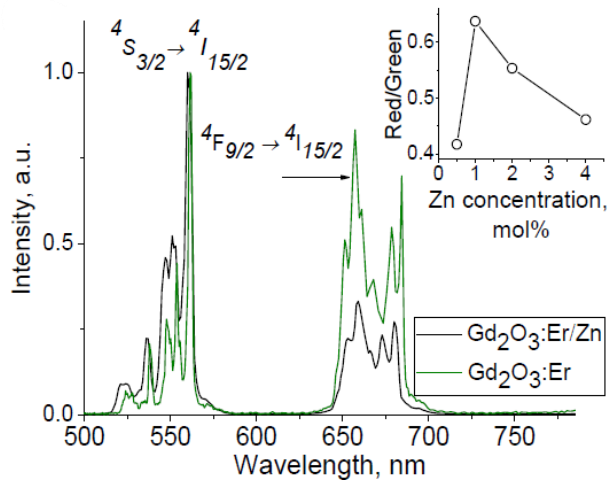


Рис. 14. Спектры АСЛ $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ (зеленая линия), $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$ (черная линия), $\lambda_{\text{возб}} = 980$ нм. [Ось X – длина волны, нм; ось Y – интенсивность, отн. ед.]. На вставке показана зависимость отношения интенсивностей люминесценции в красной и зеленых спектральных областях от концентрации ионов Zn^{2+} [58]

Возможен и другой механизм up-конверсии, который наблюдается при одновременном легировании кристаллов ионами Yb^{3+} и Er^{3+} [54, 57] (рис. 13 (б)). В этом случае Yb^{3+} выступает в роли так называемого сенсбилизатора, так как в Yb^{3+} имеется один возбужденный энергетический уровень $^2\text{F}_{5/2}$ на позиции ~ 980 нм. Посредством переноса энергии (ЕТ) от ионов Yb^{3+} ионам Er^{3+} реализуется уже описанный ранее процесс преобразования энергии поглощенных фотонов «вверх». Качественных отличий в спектрах $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ при этом не наблюдается, но выход АСЛ становится значительно выше.

Люминесцентные свойства Er^{3+} исследовались и в других кристаллических матрицах. Например, в работе [56] были изучены спектры АСЛ в монокристаллах $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ при возбуждении ИК-излучением. Важным наблюдением является температурная зависимость относительного выхода люминесценции в разных спектральных областях. Обнаружено, что в низких температурах «зеленое» свечение превалирует, однако в более высоких температурах максимум интенсивности АСЛ смещается в «красную» область, и, кроме этого, проявляется новая полоса излучения в ближней ИК-области. Это позволяет использовать данные РЗ ионы в разных матрицах в качестве чувствительных бесконтактных датчиков температуры.

Монокристаллы галогенидов калия-рубидия-свинца с общей химической формулой $(\text{K-Rb})\text{Pb}_2(\text{Cl-Br})_5$ являются перспективными материалами для лазеров, они обладают качественными химическими свойствами и допускают легирование РЗ ионами в высоких концентрациях. РЗ ионы в таких лазерах выступают в качестве эффективных конверторов энергии – накачка осуществляется лазерными диодами, а путем up-конверсии генерируется свечение в видимом диапазоне. В работах [59-61] изучались кристаллы KPb_2Cl_5 и RbPb_2Br_5 , легированные как ионами Er^{3+} , так и парами ионов $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$. Любопытным наблюдением оказалось значительное отличие спектров АСЛ $\text{RbPb}_2\text{Br}_5:\text{Er}^{3+}$ от спектров АСЛ во всех ранее рассмотренных материалах, заключающееся в ином положении максимума спектра АСЛ в области около 500 нм, тогда как в объектах на основе Gd_2O_3 , SrF_2 и KPb_2Cl_5 максимум интенсивности приходится на область ~ 550 нм или ~ 650 нм в зависимости от температуры (рис. 15). По результатам работ [59–61] был сделан вывод о превосходных свойствах монокристаллов $\text{KPb}_2\text{Br}_5:(\text{Er}^{3+}+\text{Yb}^{3+})$ для применения в качестве эффективных конверторов энергии ИК-излучения как материала для АСЛ, так и лазерных систем.

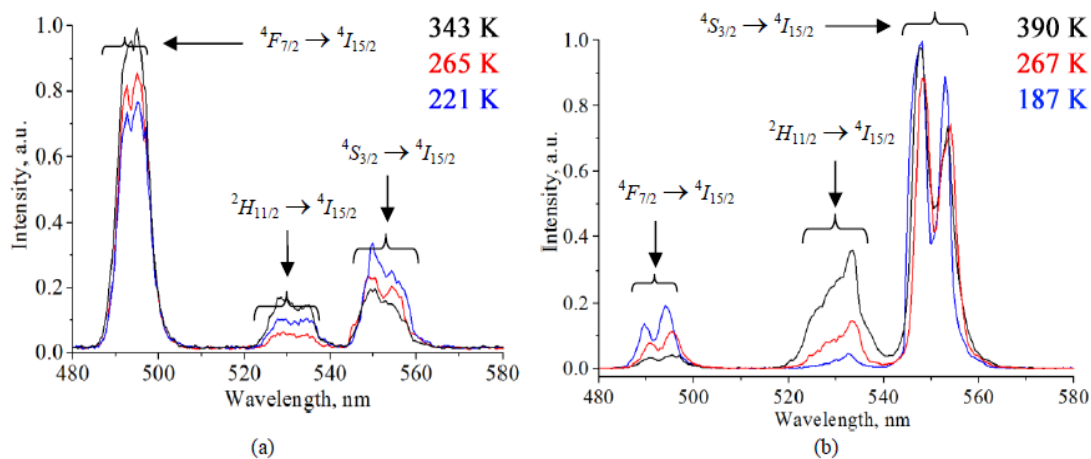


Рис. 15. Спектры АСЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 980 \text{ nm}$) $\text{RbPb}_2\text{Br}_5:\text{Er}^{3+}$ (a) и $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ (b) [61].
[Ось X – длина волны, nm; ось Y – интенсивность, отн. ед.]

3.5. Спектроскопия ионов Yb^{2+}

Исследования люминесцентных спектроскопических свойств ионов Yb^{2+} обусловлены фундаментальным интересом к пониманию природы так называемой аномальной люминесценции, необходимым условием возникновения которой является расположение возбужденного 5d уровня в зоне проводимости. Автоионизация 5d электрона приводит к созданию центра трехвалентного иона Yb^{3+} с меньшим ионным радиусом. Это вызывает релаксацию анионной подрешетки в сторону иона Yb^{3+} , как показано на рис. 16. Потенциальная энергия Маделунга, действующая на ион Yb^{3+} , становится более отрицательной, что приводит к повышению энергии уровней незаполненной 5d оболочки иона. Одновременно кулоновское взаимодействие электрона и иона Yb^{3+} вызывает создание так называемого экситона, локализованного на примеси (impurity-trapped exciton, ITE). Излучательная релаксация такого экситонного состояния приводит к аномальной люминесценции, которая характеризуется чрезвычайно высоким стоксовым сдвигом.

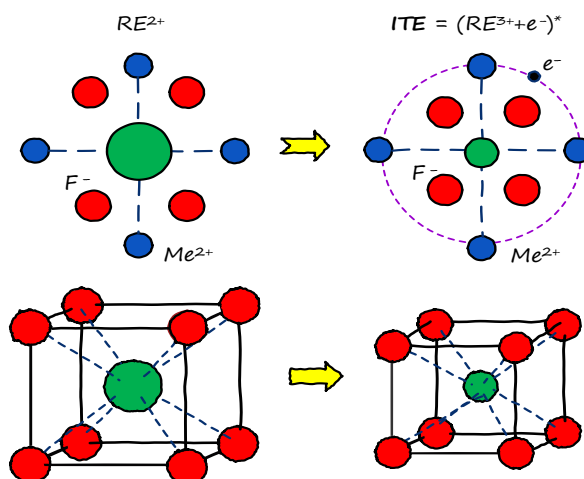


Рис. 16. Ионизация иона Yb^{2+} , релаксация анионной подрешетки и формирование экситона локализованного на примеси ($\text{Yb}^{2+} + e^-$)

Результаты исследования процессов ионизации и релаксации иона Yb^{2+} во фторидных матрицах были представлены в работах [67–70]. В качестве примера на рис. 17 представлены спектры ФЛ и возбуждения ФЛ экситонов, локализованных на

примеси (ITE), и автолокализованных экситонов (self-trapped excitons, STE) в кристалле $\text{NaMgF}_3:\text{Yb}^{2+}$. Спектры показывают особенности природы экситонов ITE, которые создаются преимущественно при внутрицентровом $4f \rightarrow 5d$ возбуждении ионов Yb^{2+} . В то же время «классические» автолокализованные экситоны возбуждаются вблизи и выше края фундаментального поглощения матрицы NaMgF_3 .

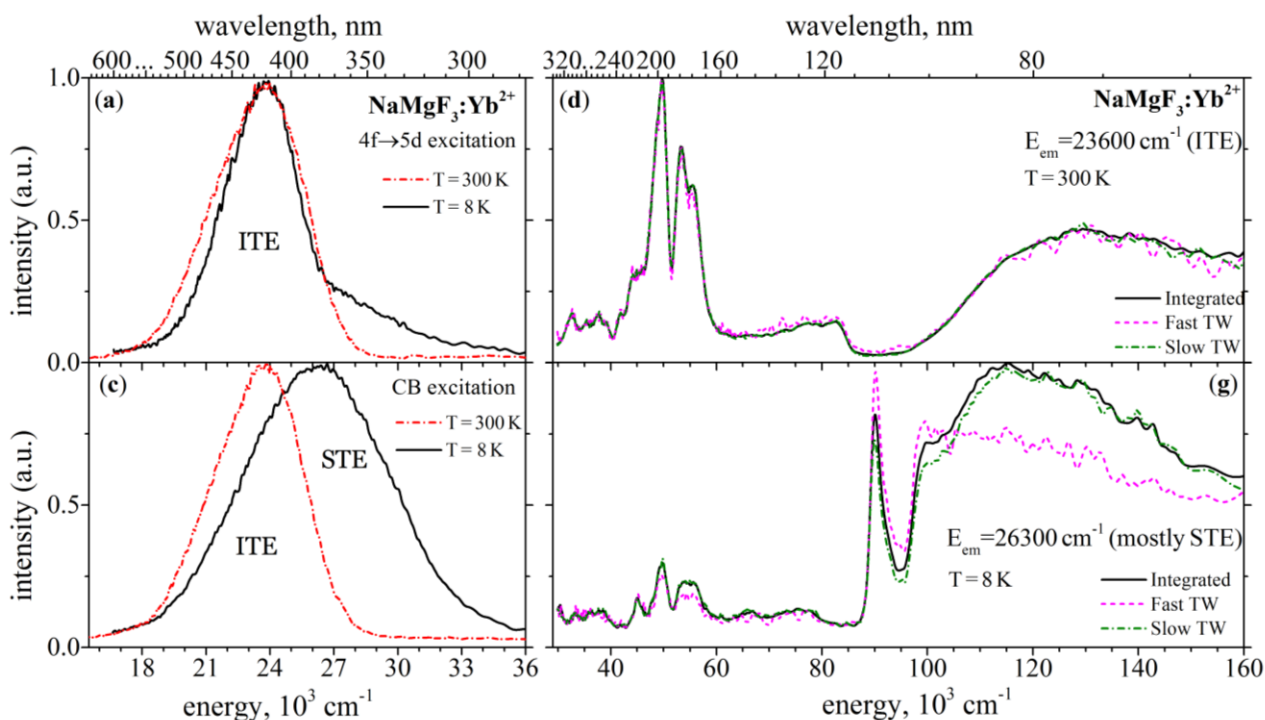


Рис. 17. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции ITE и STE экситонов в кристалле $\text{NaMgF}_3:\text{Yb}^{2+}$ при температурах 8 и 300 K. [Ось X (внизу) – волновое число, cm^{-1} ; ось X (вверху) – длина волны, нм; ось Y – интенсивность, отн. ед.]

4. Выводы

В работе представлены результаты исследований, выполненных сотрудниками кафедры экспериментальной физики ФТИ УрФУ в течение последних 10–12 лет. Это исследования по спектроскопии перспективных функциональных материалов, легированных редкоземельными ионами, с применением методов низкотемпературной время-разрешенной УФ/ВУФ-люминесценции, лазерной, оптической и ИК-спектроскопии. Исследования выполнены совместно с зарубежными и отечественными научными лабораториями с привлечением экспериментального оборудования кафедры ЭФ, а также экспериментальных установок международных научных центров за счет полученных на конкурсной основе грантов на проведение экспериментов с использованием пучкового времени коллайдера ВЭПП-3 (Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск), Немецкого электронного синхротрона DESY (Гамбург, Германия), синхротрона IV поколения MAX-Lab (Лунд, Швеция), синхротрона BSRF (Институт физики высоких энергий, Пекин, Китай). Публикации по спектроскопии РЗ ионов за этот период представлен в списке литературы [1–83], в который включены публикации авторов, индексируемые в международных базах Scopus или Web of Science. В настоящее время работы по спектроскопии новых классов соединений, легированных различными РЗ ионами, сотрудниками кафедры с привлечением аспирантов и студентов активно продолжаются.

5. Благодарности

Работа частично поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (в рамках базовой части государственного задания, проект № FEUZ-2023-0013) и Программой развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина «Приоритет-2030».

6. Список литературы

1. The luminescence spectroscopy and theoretical study of 4f-5d transitions of Ce³⁺ ions in doped SrAlF₅ crystals / S. I. Omelkov, M. G. Brik, M. Kirm [et al.] // J. of Physics: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23, 105501.
2. Time-Resolved Photoluminescence of LaBr₃:Ce Scintillation Crystals under Ultrasoft X-Ray Excitation / V. A. Pustovarov, V. Yu. Ivanov, D. I. Vyprintsev [et al.] // Technical Phys. Letters. – 2012. – Vol. 38, No. 9. – P. 784–788.
3. Time-Resolved Luminescence of LaBr₃-Ce Scintillation Crystals Upon Selective UV–VUV–XUV Excitation / V. A. Pustovarov, A. N. Razumov, V. Yu. Ivanov [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2013. – Vol. 77, №. 2. – P. 217–220.
4. Luminescence of LaBr₃:Ce,Hf scintillation crystals under UV-VUV and X-ray excitation / V. A. Pustovarov, V. Yu. Ivanov, A. N. Razumov [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2013. – Vol. 49, 012047.
5. Pustovarov, V. A. Luminescence of LaBr₃:Ce, Hf Crystals under Photon Excitation in the Ultraviolet, Vacuum Ultraviolet, and X-Ray Ranges / V. A. Pustovarov, A. N. Razumov, D. I. Vyprintsev // Physics of the Solid State. – 2014. – Vol. 56, No. 2. – P. 347–352.
6. Ogorodnikov, I. N. Anomal luminescence of impurity-bound excitons in lithium borate crystals doped of cerium ions / I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov // JETP Letters. – 2012. – Vol. 96, No.5. – P. 308–312.
7. Ogorodnikov, I. N. Luminescence of impurity-bound excitons in Li₆Gd(BO₃)₃:Ce³⁺ single crystals / I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov // Journal of Physics: Condensed. Matter. – 2012. – Vol. 24, 405902.
8. Energy transfer processes in Li₆(Gd,Y)(BO₃)₃:Ce bulk crystals and fibers / I. N. Sedunova, I. N. Ogorodnikov, V. Yu. Ivanov [et al.] // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Physics. – 2012. Vol. 55, №11–3. – P. 194–198.
9. Thermoluminescent and photoluminescent spectroscopy of Li₆Gd(BO₃)₃:Ce crystal-fibers / D. O. Vostrov, I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov, [et al.] // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Physics. – 2014. – No 12/3. P. 80–84.
10. Thermoluminescent and photoluminescent spectroscopy of Li₆Gd(BO₃)₃:Ce crystal-fibers / D. O. Vostrov, I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov, [et al.] // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Physics. – 2017. – Vol.57, Iss. 12–3. – P. 80–84.
11. UV-luminescence in Lu₂Si₂O₇:Ce and Lu₂SiO₅:Ce crystals at VUV and soft X-ray excitation / V. Yu. Ivanov, I. N. Sedunova, Ia. V. Gerasimov [et al.] // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Physics. – 2012, Vol.55, No 11–3. – P. 54–57.
12. Site occupancy and luminescence of Ce³⁺ ions in whitlockite-related strontium lutetium phosphate / Y. Geng, Q. Shi, F. You [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2019. – Vol. 116. – P. 106–110.
13. A closer look at the defects and luminescence of nanocrystalline fluorides synthesized via ionic liquids: the case of Ce³⁺-doped BaF₂ / R. K. Sharma, Y. N. Chouryal, A. I. Slesarev [et al.] // New J. of Chemistry. – 2020. – Vol. 44. – P. 200–209.

14. Пустоваров, В. А. Время-разрешенная люминесценция кристаллов $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$, легированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} , при селективном UV–VUV–XUV возбуждении / В. А. Пустоваров // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – №11. Р. 55–59.
15. Pustovarov, V. A. Luminescence of Impurity Ce^{3+} Centers in $\text{KH}_2\text{PO}_4:\text{Ce}$ Crystals / V. A. Pustovarov, I. N. Ogorodnikov, S. I. Omel'kov // Physics of the Solid State. – 2018. – Vol. 60, No. 1. – P. 147–152.
16. Pustovarov, V. A. Impurity and Defect-related Luminescence of Ce^{3+} Doped $\text{LiLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ Crystals upon UV–VUV, X-ray and Cathode Ray Excitation / V. A. Pustovarov, K. V. Ivanovskikh, Qiufeng Shi [et al.] // Optical materials. – 2018. Vol. 84, – P. 66–72.
17. Luminescence properties and host sensitization study of $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ with (V)UV and X-ray excitation / Q. Shi, Y. Huang, K. V. Ivanovskikh [et al.] // J. of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 817, 152704.
18. Luminescent-optical properties of cerium dioxide nanoparticles annealed in a reducing atmosphere / A. V. Myshkina, I. N. Bazhukova, V. A. Pustovarov [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174, 020141.
19. A luminescence spectroscopy study of scintillation crystals SrJ_2 doped with Eu^{2+} / V. A. Pustovarov, I. N. Ogorodnikov, A. A. Goloshumova [et al.] // Optical materials. – 2012. – Vol. 34, Iss. 5. – P. 926–930.
20. Ogorodnikov, I. N. Linear optical, luminescence and electronic properties of the $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ laser crystals doped with Ce^{3+} or Eu^{3+} / I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov // J. of Lumin. – 2015. – Vol. 162. – P. 50–57.
21. Temperature dependent quantum cutting in cubic $\text{BaGdF}_5:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors / Y. N. Chouryal, R. K. Sharma, K. V. Ivanovskikh [et al.] // New J. of Chemistry. – 2021. – Vol. 45. – P. 1463–1473.
22. A high color purity red-emission phosphor based on Sm^{3+} and Eu^{3+} co-doped $\text{Ba}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ / H. Guo, Q. Shi, K. V. Ivanovskikh [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2020. – Vol. 126, 110836.
23. VUV–UV 5d–4f interconfigurational transitions of Nd^{3+} in BaMgF_4 ferroelectric crystals / M. Trecisani, K. V. Ivanovskikh, M. O. Ramírez [et al.] // J. of Luminescence. – 2014. – Vol. 153. – P. 136–139.
24. A luminescence spectroscopy study of $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ single crystals / I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov, A. A. Goloshumova [et al.] // Journal of Luminescence – 2013. – Vol. 143. – P. 101–107.
25. Pustovarov, V. A. A spectroscopy study of the impurity related lattice defects in $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ single crystals doped with Pr, Nd, or Er ions / V. A. Pustovarov, I. N. Ogorodnikov // J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016. – Vol. 10, No. 1. – P. 48–57.
26. The luminescence microspectroscopy of Pr^{3+} -doped LiBaAlF_6 and $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ crystals / S. I. Omel'kov, V. Kiisk, I. Sildos [et al.] // Radiation Measurements. – 2013. – Vol. 56. – P. 49–53.
27. Ogorodnikov, I. N. Recombination processes in lanthanum beryllate single crystals doped with Ce^{3+} and Pr^{3+} ions / I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov // Radiation Measurements. – 2016. – Vol. 90. – P. 178–182.
28. Fast UV luminescence in Pr^{3+} -doped eulytite double phosphates / K. V. Ivanovskikh, A. Meijerink, C. Ronda [et al.] // Optical Materials. – 2011. – Vol. 34. – P. 419–423.

29. *Ivanovskikh, K. V.* VUV Spectroscopy of $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$: Scintillator Optimization by Co-Doping with Mg^{2+} / K. V. Ivanovskikh, A. Meijerink, F. Piccinelli // ECS J. of Solid State Science and Technology. – 2012. – Vol. 1, R127-R130.
30. Fast UV Luminescence of Pr^{3+} -Doped Calcium Lutetium Whitlockite / M. Trevisani, K. V. Ivanovskikh, F. Piccinelli [et al.] // ECS Transactions. – 2012. – Vol. 41. – P. 11–17.
31. Interconfigurational 5d \rightarrow 4f luminescence of Ce^{3+} and Pr^{3+} in $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ / M. Trevisani, K. V. Ivanovskikh, F. Piccinelli [et al.] // J. of Physics: Condensed Matter. – 2012. – V. 24, 385502.
32. Corrigendum: Interconfigurational 5d \rightarrow 4f luminescence of Ce^{3+} and Pr^{3+} in $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ / M. Trevisani, K. V. Ivanovskikh, F. Piccinelli [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2012. – Vol. 24, 489501.
33. Luminescence Temperature Quenching for Ce^{3+} and Pr^{3+} d-f Emission in YAG and LuAG / K. V. Ivanovskikh, J. M. Ogiegłó, A. Zych [et al.] // ECS J. of Solid State Science and Technology. – 2013. – Vol. 2, R3148–R3152.
34. Analysis of vacuum ultraviolet electronic spectra of Ce^{3+} and Pr^{3+} ions in $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$: crystal-field calculations and simulation of optical spectra / C.-G. Ma, M. Trevisani, F. Piccinelli [et al.] // J. of Physics: Condensed Matter. – 2013. – Vol. 25, 165503.
35. Structural characterisation and time-resolved luminescence spectroscopy of nanocrystalline $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ powders / M. Trevisani, K. V. Ivanovskikh, N. Grillet, [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2013. – Vol. 565. – P. 80–85.
36. YAG: Pr^{3+} transparent ceramics for applications in photonics: synthesis and characterization / E. Cavalli, L. Esposito, M. Bettinelli [et al.] // Materials Research Express. – 2014. – Vol. 1, 045903.
37. Synchrotron Radiation Study of Interconfigurational 5d-4f Luminescence of Pr^{3+} in KLuP_2O_7 / M. Trevisani, K. V. Ivanovskikh, F. Piccinelli [et al.] // Zeitschrift für Naturforschung B. – 2014. – Vol. 69b. – P. 205–209.
38. Fast 5d-4f luminescence in Pr^{3+} -doped $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ / M. Trevisani, K. V. Ivanovskikh, F. Piccinelli [et al.] // J. of Luminescence. – 2014. – Vol.152. – P. 2–6.
39. Energy conversion in LiSrPO_4 doped with Pr^{3+} ions / V. A. Pustovarov, K. V. Ivanovskikh, Yu. E. Khatchenko [et al.] // Radiation Measurements. – 2019. – Vol. 123. – P. 39–43.
40. *Pustovarov, V. A.* Luminescence Spectroscopy and Decay Kinetics of Pr^{3+} Ions in $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ / V. A. Pustovarov, K. V. Ivanovskikh, Yu. E. Khatchenko // Physics of the Solid State. – 2019. – Vol. 61, No. 5. – P. 752–757.
41. *Khatchenko, Yu. E.* Fast d-f Luminescence of Pr^{3+} Ions in Some Complex Phosphates and Silicates: Comparative Characteristics / Yu. E. Khatchenko, V. A. Pustovarov // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174, 020117.b
42. *Trofimova, E. S.* 5d \rightarrow 4f luminescence in $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ doped with Pr^{3+} ions / E. S. Trofimova, V. A. Pustovarov, Q. Shi // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174, 020178.
43. Luminescence of Impurity Pr^{3+} Centers and Defects in $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ / V. A. Pustovarov, K. V. Ivanovskikh, Yu. E. Khatchenko [et al.] // Physics of the Solid State. – 2019. – Vol. 61, No. 5. – P. 758–762.
44. *Kiselev, S. A.* Luminescence of $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ Doped with Pr^{3+} Ions under X-Ray, Electron Beam and Ultraviolet Excitation / S. A. Kiselev, V. A. Pustovarov // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174, 020120.
45. *Kiselev, S. A.* Luminescent spectroscopy of Pr^{3+} ions in some phosphates, borates and

- silicates using X-ray synchrotron radiation from VEPP-3 storage ring / S. A. Kiselev, V. A. Pustovarov, M. Bettinelli // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2299, 800022020.
46. Testing performance of Pr³⁺-doped KLuP₂O₇ upon UV-, synchrotron X-ray and cathode-ray excitation / V. A. Pustovarov, K. V. Ivanovskikh, S. A. Kiselev [et al.] // Optical Materials. – 2020. – Vol. 108, 110234.
47. *Kiselev, S. A.* Luminescence of KLuP₂O₇ Powder Doped with Pr³⁺ Ions upon Different Types of Excitation / S. A. Kiselev, V. A. Pustovarov // 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE), Tomsk, Russia. – 2020. – P. 975–979.
48. Energy Transfer in LiSrPO₄ Doped with Pr³⁺ and Co-Doped with Dy³⁺, Sm³⁺, 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE) / E. S. Trofimova, I. Romet, V. A. Pustovarov, M. Kirm [et al.]. – Tomsk, Russia. – 2020. – P. 886–891.
49. *Kiselev, S. A.* Luminescence study of KLuP₂O₇ doped with Pr³⁺ ions under different types of excitation / S. A. Kiselev, V. A. Pustovarov // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2313, 030018.
50. Phase transition, radio- and photoluminescence of K₃Lu(PO₄)₂ doped with Pr³⁺ ions / K. V. Ivanovskikh, V. A. Pustovarov, S. I. Omelkov [et al.] // J. of Luminescence. – 2021. – V. 230, 117749.
51. Luminescence of rare-earth ions and intrinsic defects in Gd₂O₃ matrix / Yu. A. Kuznetsova, A. F. Zatsepin, R. A. Tselybeev [et al.] // J. of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 741, 012089.
52. Photosensitive defects in Gd₂O₃ – advanced material for solar energy conversion / A. F. Zatsepin, Yu. A. Kuznetsova, L. Spallino [et al.] // Energy Procedia. – 2016. – Vol. 102. – P. 144–151.
53. Energy transfer in Gd₂O₃:Er nanoparticles applying as a down-conversion layer for solar cell / Yu. A. Kuznetsova, A. F. Zatsepin, V. A. Pustovarov [et al.] // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – Vol. 917, 052015.
54. Upconversion Luminescence of Gd₂O₃ Nanocrystals Doped with Er³⁺ and Yb³⁺ Ions / V. A. Pustovarov, E. S. Trofimova, Yu. A. Kuznetsova [et al.] // Technical Phys. Letters. – 2018. – Vol. 44, No. 7. – P. 622–625.
55. Energy conversion of X-ray, ultraviolet and infrared radiation in Gd₂O₃ crystals doped with Er³⁺ ions / E. S. Trofimova, V. A. Pustovarov, Yu. A. Kuznetsova [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 1886, 020024.
56. *Kiselev, S. A.* Luminescence of Er³⁺ ions in SrF₂ crystals under X-ray, ultraviolet and infrared excitation / S. A. Kiselev, V. A. Pustovarov // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2015, 020040.
57. Up-conversion emission in Gd₂O₃ doped with RE-ions / E. S. Trofimova, V. A. Pustovarov, Yu. A. Kuznetsova [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2015, 020104.
58. *Trofimova, E. S.* Energy Conversion in Gd₂O₃ Nanocrystals Doped with Er³⁺ Ions / E. S. Trofimova, V. A. Pustovarov, A. F. Zatsepin // Physics of the Solid State. – 2019. – Vol. 61, No. 5. – P. 763–767.
59. Spectroscopic Properties of KPb₂Cl₅ and RbPb₂Br₅ Doped with Er³⁺ and Yb³⁺ / A. R. Serazetdinov, A. A. Smirnov, V. A. Pustovarov [et al.] // Physics of the Solid State. – 2019. – Vol. 61, No. 5. – P. 811–817.
60. Luminescence of Er³⁺ doped double lead halide crystals under X-ray, UV, VIS and IR excitation / A. R. Serazetdinov, A. A. Smirnov, V. A. Pustovarov [et al.] // AIP Conf.

- Proceedings. – 2017. – Vol. 1886. 020078.
61. Up-conversion luminescence of Er^{3+} doped KPb_2Cl_5 and RbPb_2Br_5 crystals / A. R. Serazetdinov, A. A. Smirnov, V. A. Pustovarov [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. – 2015, 020092.
 62. Luminescence and Energy Transfer in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Scintillators Co-Doped with Ce^{3+} and Tb^{3+} / J. M. Ogiegło, A. Zych, K. V. Ivanovskikh [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – Vol. 116. – P. 8464–8474.
 63. Cerium-, praseodymium- and terbium-trapped excitons in oxides / C. Pedrini, A. Belsky, K. V. Ivanovskikh [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2011. – Vol. 515. – P. 258–262.
 64. Гапоненко, Н. В. Люминесценция тербия в ксерогеле алюминия, сформированном в матрице анодного оксида алюминия, при различных видах возбуждения / Н. В. Гапоненко, В. С. Кортков, Т. И. Ореховская [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, вып. 7. С. 980–983.
 65. Terbium Luminescence in Alumina Xerogel Fabricated in Porous Anodic Alumina Matrix under Various Excitation Conditions / N. V. Gaponenko, V. S. Kortov, T. I. Orekhovskaya [et al.] // Semiconductors. – 2011. – Vol. 45, No 7. – P. 950–953.
 66. Гапоненко, Н. В. Матричный преобразователь ионизирующего излучения (варианты) / Н. В. Гапоненко, В. С. Кортков, М. М. Руденко [и др.] // Патент на полезную модель № 115506. Заявка № 2011149006 от 01.12.2011. Оpubл. 27.04.2012.
 67. Excitons and interconfigurational transitions in $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{2+}$ crystals / R. B. Hughes-Currie, A. J. Salkeld, K. V. Ivanovskikh [et al.] // J. of Luminescence. – 2015. – Vol. 158. – P. 197–202.
 68. Vacuum ultraviolet synchrotron measurements of excitons in $\text{NaMgF}_3:\text{Yb}^{2+}$ / R. B. Hughes-Currie, K. V. Ivanovskikh, M. F. Reid [et al.] // Journal of Luminescence. – 2016. – Vol. 169, Part B. – P. 419–421.
 69. X-ray Excitation Triggers Ytterbium Anomalous Emission in $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ but Not in $\text{SrF}_2:\text{Yb}$ / R. B. Hughes-Currie, K. V. Ivanovskikh, J. -P. R. Wells [et al.] // The J. of Physical Chemistry Letters. – 2017. – Vol. 8. – P. 1175–1178.
 70. Hughes-Currie, R. B. Intrinsic electronic excitations and impurity luminescent centres in NaMgF_3 and MgF_2 doped with Yb^{2+} / R. B. Hughes-Currie, K. V. Ivanovskikh, J.-P. R. Wells [et al.] // Optical Materials. – 2020. – Vol. 99, 109553.
 71. Люминесцентные наноматериалы, допированные редкоземельными ионами, и перспективы их биомедицинского применения (обзор) / И. Н. Бажукова, В. А. Пустоваров, А. В. Мышкина [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2020. Т. 128, вып. 12. – С. 1938–1957.
 72. Пустоваров, В. А. Спектроскопия редкоземельных ионов. Учебное пособие. / В. А. Пустоваров // ЭОР УрФУ. №13485 от 06.04.2016. – 70 с. <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13485>.
 73. Пустоваров, В. А. Люминесценция твердых тел: учебное пособие / В. А. Пустоваров. – Екатеринбург : Изд-во Уральского университета, 2017. – 128 с. <http://elar.urfu.ru/handle/10995/48987>.
 74. Luminescence properties and host sensitization study of $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ with (V)UV and X-ray excitation / Q. Shi, Y. Huang, K. V. Ivanovskikh [et al.] // J. of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 817, Article #152704.
 75. Luminescence Properties and Energy Transfer Processes in LiSrPO_4 Doped with Pr^{3+} and

- co-Doped with Na⁺ and Mg²⁺ / E. S. Trofimova, S. I. Omelkov, I. Romet [et al.] // J. of Luminescence. – 2021. – Vol. 240, 118455
76. Towards effective indirect radioisotope energy converters with bright and radiation hard scintillators of (Gd, Y)3Al2Ga3O12 / M. Korzhik, R. Abashev, A. Fedorov [et al.] // Nuclear Engineering and Technology. – 2022. – Vol. 54. – P. 2579–2585.
77. *Kiselev, S. A.* Influence of electron irradiation on spectroscopic properties of some phosphates with Pr³⁺ impurity / S. A. Kiselev, V. A. Pustovarov, A. S. Lukashov // AIP Conference Proceedings. – 2022. – Vol. 2466, 030010
78. Site-selective luminescence of solid solutions based on silicate-tungstates doped with Eu³⁺ ions / K. S. Mirgorodskih, V. A. Pustovarov, A. A. Vasin [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2022. – Vol. 2466, 060040.
79. Luminescence of solid solutions based on silicate-germanate with apatite structure doped with Eu³⁺ ions / P. V. Mikhailova, V. A. Pustovarov, A. A. Vasin [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2022. – Vol. 2466, 060041.
80. Role of the dilution of the Gd sublattice in forming the scintillation properties of quaternary (Gd,Lu)3Al2Ga3O12: Ce ceramics / M. Korzjik, V. Retivov, A. Bondarau [et al.] // Crystals. – 2022. – Vol. 12, No. 9, 1196
81. Lanthanoid-doped quaternary garnets as phosphors for high brightness cathodoluminescence-based light sources / M. Korzhik, A. Bondarau, G. Dosovitskiy [et al.] // Helvion. – 2022, e10193.
82. *Трофимова, Е. С.* Дефекты и перенос энергии в Sr9Lu(PO4)7, легированном ионами Pr³⁺ / Е. С. Трофимова, В. А. Пустоваров, А. Ф. Зацепин // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130, вып.10. – С. 1484–1490.
83. *Pustovarov, V. A.* Site-selective luminescence of Eu³⁺ ions in silicate-tungstates with apatite and scheelite structures / V. A. Pustovarov, A. A. Vasin, M. G. Zuev // Optical Materials: X. – 2022. – Vol. 15, 100186.

Сведения об авторах:

Пустоваров Владимир Алексеевич, д. ф.-мат. н., профессор кафедры экспериментальной физики Физико-технологического института УрФУ, Екатеринбург, Россия. Эл. почта: v.a.pustovarov@urfu.ru

Ивановских Константин Васильевич, к. ф.-м. н., замдиректора по науке и инновациям, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности им. Н. П. Сажина», Москва, Россия.

Иванов Владимир Юрьевич, к. ф.-м. н., доцент, завкафедрой экспериментальной физики, директор Физико-технологического института УрФУ, Екатеринбург, Россия.

Трофимова Елена Сергеевна, м. н. с. НИИ ядерной физики им. Д. В. Скобельцына Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия.

Киселев Святослав Андреевич, аспирант, ассистент кафедры Экспериментальной физики Физико-технологического института УрФУ, Екатеринбург, Россия.

TIME-RESOLVED LUMINESCENCE OF DIELECTRIC CRYSTALS DOPED WITH RARE-EARTH IONS AS RADIATION ENERGY CONVERTERS

V. A. Pustovarov ¹, K. V. Ivanovskikh ², V. Yu. Ivanov ¹, E. S. Trofimova ^{1,3}, S. A. Kiselev ¹

¹ Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

² State Research and Planning Institute for the Rare Metal Industry – Giredmet, Moscow, Russia

³ Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

The article presents a review of studies carried out at the Department of Experimental Physics of the Institute of Physics and Technology of the Ural Federal University in recent years (2011-2022) in the field of luminescence and optical spectroscopy of promising functional materials doped with rare-earth ions, using methods low-temperature time-resolved luminescence in the visible, ultraviolet and vacuum ultraviolet ranges, as well as methods of laser, optical and infrared spectroscopy. The studies were carried out jointly with foreign and domestic scientific laboratories with the involvement of experimental equipment of the Experimental Physics Department, as well as experimental facilities of international scientific centers at the expense of received grants for experiments using the beam-time of the VEPP-3 collider (Institute of Nuclear Physics SB RAS, Novosibirsk), German electron synchrotron DESY (Hamburg, Germany), synchrotron MAX-Lab (Lund, Sweden), synchrotron BSRF (Institute for High Energy Physics, Beijing, China).

Key words: luminescence; inorganic crystals; rare earth ions; synchrotron radiation; energy transfer.

References

1. The luminescence spectroscopy and theoretical study of 4f-5d transitions of Ce³⁺ ions in doped SrAlF₅ crystals / S. I. Omelkov, M. G. Brik, M. Kirm [et al.] // J. of Physics: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23, 105501.
2. Time-Resolved Photoluminescence of LaBr₃:Ce Scintillation Crystals under Ultrasoft X-Ray Excitation / V. A. Pustovarov, V. Yu. Ivanov, D. I. Vyprintsev [et al.] // Technical Phys. Letters. – 2012. – Vol. 38, No. 9. – P. 784–788.
3. Time-Resolved Luminescence of LaBr₃–Ce Scintillation Crystals Upon Selective UV–VUV–XUV Excitation / V. A. Pustovarov, A. N. Razumov, V. Yu. Ivanov [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2013. – Vol. 77, №. 2. – P. 217–220.
4. Luminescence of LaBr₃:Ce,Hf scintillation crystals under UV-VUV and X-ray excitation / V. A. Pustovarov, V. Yu. Ivanov, A. N. Razumov [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2013. – Vol. 49, 012047.

5. *Pustovarov, V. A.* Luminescence of LaBr₃:Ce, Hf Crystals under Photon Excitation in the Ultraviolet, Vacuum Ultraviolet, and X-Ray Ranges / V. A. Pustovarov, A. N. Razumov, D. I. Vyprintsev // *Physics of the Solid State*. – 2014. – Vol. 56, No. 2. – P. 347–352.
6. *Ogorodnikov, I. N.* Anomal luminescence of impurity-bound excitons in lithium borate crystals doped of cerium ions / I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov // *JETF Letters*. – 2012. – Vol. 96, No.5. – P. 308–312.
7. *Ogorodnikov, I. N.* Luminescence of impurity-bound excitons in Li₆Gd(BO₃)₃:Ce³⁺ single crystals / I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov // *Journal of Physics: Condensed. Matter*. – 2012. – Vol. 24, 405902.
8. Energy transfer processes in Li₆(Gd,Y)(BO₃)₃:Ce bulk crystals and fibers / I. N. Sedunova, I. N. Ogorodnikov, V. Yu. Ivanov [et al.] // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Physics*. – 2012. Vol. 55, №11–3. – P. 194–198.
9. Thermoluminescent and photoluminescent spectroscopy of Li₆Gd(BO₃)₃:Ce crystal-fibers / D. O. Vostrov, I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov, [et al.] // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Physics*. – 2014. – No 12/3. P. 80–84.
10. Thermoluminescent and photoluminescent spectroscopy of Li₆Gd(BO₃)₃:Ce crystal-fibers / D. O. Vostrov, I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov, [et al.] // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Physics*. – 2017. – Vol.57, Iss. 12–3. – P. 80–84.
11. UV-luminescence in Lu₂Si₂O₇:Ce and Lu₂SiO₅:Ce crystals at VUV and soft X-ray excitation / V. Yu. Ivanov, I. N. Sedunova, Ia. V. Gerasimov [et al.] // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Physics*. – 2012, Vol.55, No 11–3. – P. 54–57.
12. Site occupancy and luminescence of Ce³⁺ ions in whitlockite-related strontium lutetium phosphate / Y. Geng, Q. Shi, F. You [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2019. – Vol. 116. – P. 106–110.
13. A closer look at the defects and luminescence of nanocrystalline fluorides synthesized via ionic liquids: the case of Ce³⁺-doped BaF₂ / R. K. Sharma, Y. N. Chouryal, A. I. Slesarev [et al.] // *New J. of Chemistry*. – 2020. – Vol. 44. – P. 200–209.
14. *Pustovarov, V. A.* Vremya–razreshennaya lyuminescenciya kristallov La₂Be₂O₅, legirovannykh ionami Se³⁺ i Pr³⁺, pri selektivnom UV–VUV–XUV vzbuzhdenii / V. A. Pustovarov // *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya*. – 2015. – №11. P. 55–59. (In Russian).
15. *Pustovarov, V. A.* Luminescence of Impurity Ce³⁺ Centers in KH₂PO₄:Ce Crystals / V. A. Pustovarov, I. N. Ogorodnikov, S. I. Omel'kov // *Physics of the Solid State*. – 2018. – Vol. 60, No. 1. – P. 147–152.
16. *Pustovarov, V. A.* Impurity and Defect-related Luminescence of Ce³⁺ Doped LiLa₉(SiO₄)₆O₂ Crystals upon UV-VUV, X-ray and Cathode Ray Excitation / V. A. Pustovarov, K. V. Ivanovskikh, Qiufeng Shi [et al.] // *Optical materials*. – 2018. Vol. 84, – P. 66–72.
17. Luminescence properties and host sensitization study of Ba₃La(PO₄)₃:Ce³⁺ with (V)UV and X-ray excitation / Q. Shi, Y. Huang, K. V. Ivanovskikh [et al.] // *J. of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 817, 152704.
18. Luminescent-optical properties of cerium dioxide nanoparticles annealed in a reducing atmosphere / A. V. Myshkina, I. N. Bazhukova, V. A. Pustovarov [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2174, 020141.
19. A luminescence spectroscopy study of scintillation crystals SrJ₂ doped with Eu²⁺ / V. A. Pustovarov, I. N. Ogorodnikov, A. A. Goloshumova [et al.] // *Optical materials*. – 2012. – Vol. 34, Iss. 5. – P. 926–930.

20. *Ogorodnikov, I. N.* Linear optical, luminescence and electronic properties of the La₂Be₂O₅ laser crystals doped with Ce³⁺ or Eu³⁺ / I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov // *J. of Lumin.* – 2015. – Vol. 162. – P. 50–57.
21. Temperature dependent quantum cutting in cubic BaGdF₅:Eu³⁺ nanophosphors / Y. N. Chouryal, R. K. Sharma, K. V. Ivanovskikh [et al.] // *New J. of Chemistry.* – 2021. – Vol. 45. – P. 1463–1473.
22. A high color purity red-emission phosphor based on Sm₃₊ and Eu₃₊ co-doped Ba₃Bi(PO₄)₃ / H. Guo, Q. Shi, K. V. Ivanovskikh [et al.] // *Materials Research Bulletin.* – 2020. – Vol. 126, 110836.
23. VUV–UV 5d–4f interconfigurational transitions of Nd³⁺ in BaMgF₄ ferroelectric crystals / M. Trecisani, K. V. Ivanovskikh, M. O. Ramírez [et al.] // *J. of Luminescence.* – 2014. – Vol. 153. – P. 136–139.
24. A luminescence spectroscopy study of SrI₂:Nd³⁺ single crystals / I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov, A. A. Goloshumova [et al.] // *Journal of Luminescence* – 2013. – V. 143. – P. 101–107.
25. *Pustovarov, V. A.* A spectroscopy study of the impurity related lattice defects in La₂Be₂O₅ single crystals doped with Pr, Nd, or Er ions / V. A. Pustovarov, I. N. Ogorodnikov // *J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* – 2016. – Vol. 10, No. 1. – P. 48–57.
26. The luminescence microspectroscopy of Pr³⁺-doped LiBaAlF₆ and Ba₃Al₂F₁₂ crystals / S. I. Omelkov, V. Kiisk, I. Sildos [et al.] // *Radiation Measurements.* – 2013. – Vol. 56. – P. 49–53.
27. *Ogorodnikov, I. N.* Recombination processes in lanthanum beryllate single crystals doped with Ce³⁺ and Pr³⁺ ions / I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov // *Radiation Measurements.* – 2016. – Vol. 90. – P. 178–182.
28. Fast UV luminescence in Pr³⁺ - doped eulytite double phosphates / K. V. Ivanovskikh, A. Meijerink, C. Ronda [et al.] // *Optical Materials.* – 2011. – Vol. 34. – P. 419–423.
29. *Ivanovskikh, K. V.* VUV Spectroscopy of Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Pr³⁺: Scintillator Optimization by Co-Doping with Mg²⁺ / K. V. Ivanovskikh, A. Meijerink, F. Piccinelli // *ECS J. of Solid State Science and Technology.* – 2012. – Vol. 1, R127-R130.
30. Fast UV Luminescence of Pr³⁺-Doped Calcium Lutetium Whitlockite / M. Trevisani, K. V. Ivanovskikh, F. Piccinelli [et al.] // *ECS Transactions.* – 2012. – Vol. 41. – P. 11– 17.
31. Interconfigurational 5d → 4f luminescence of Ce³⁺ and Pr³⁺ in Ca₉Lu(PO₄)₇ / M. Trevisani, K. V. Ivanovskikh, F. Piccinelli [et al.] // *J. of Physics: Condensed Matter.* – 2012. – V. 24, 385502.
32. Corrigendum: Interconfigurational 5d → 4f luminescence of Ce³⁺ and Pr³⁺ in Ca₉Lu(PO₄)₇ / M. Trevisani, K. V. Ivanovskikh, F. Piccinelli [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2012. – Vol. 24, 489501.
33. Luminescence Temperature Quenching for Ce³⁺ and Pr³⁺ d-f Emission in YAG and LuAG / K. V. Ivanovskikh, J. M. Ogięto, A. Zych [et al.] // *ECS J. of Solid State Science and Technology.* – 2013. – Vol. 2, R3148–R3152.
34. Analysis of vacuum ultraviolet electronic spectra of Ce³⁺ and Pr³⁺ ions in Ca₉Lu(PO₄)₇: crystal-field calculations and simulation of optical spectra / C.-G. Ma, M. Trevisani, F. Piccinelli [et al.] // *J. of Physics: Condensed Matter.* – 2013. – Vol. 25, 165503.

35. Structural characterisation and time-resolved luminescence spectroscopy of nanocrystalline $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ powders / M. Trevisani, K. V. Ivanovskikh, N. Grillet, [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2013. – Vol. 565. – P. 80–85.
36. YAG: Pr^{3+} transparent ceramics for applications in photonics: synthesis and characterization / E. Cavalli, L. Esposito, M. Bettinelli [et al.] // *Materials Research Express*. – 2014. – Vol. 1, 045903.
37. Synchrotron Radiation Study of Interconfigurational 5d-4f Luminescence of Pr^{3+} in KLuP_2O_7 / M. Trevisani, K. V. Ivanovskikh, F. Piccinelli [et al.] // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 2014. – Vol. 69b. – P. 205–209.
38. Fast 5d-4f luminescence in Pr^{3+} -doped $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ / M. Trevisani, K. V. Ivanovskikh, F. Piccinelli [et al.] // *J. of Luminescence*. – 2014. – Vol.152. – P. 2–6.
39. Energy conversion in LiSrPO_4 doped with Pr^{3+} ions / V. A. Pustovarov, K. V. Ivanovskikh, Yu. E. Khatchenko [et al.] // *Radiation Measurements*. – 2019. – Vol. 123. – P. 39–43.
40. *Pustovarov, V. A.* Luminescence Spectroscopy and Decay Kinetics of Pr^{3+} Ions in $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ / V. A. Pustovarov, K. V. Ivanovskikh, Yu. E. Khatchenko // *Physics of the Solid State*. – 2019. – Vol. 61, No. 5. – P. 752–757.
41. *Khatchenko, Yu. E.* Fast d-f Luminescence of Pr^{3+} Ions in Some Complex Phosphates and Silicates: Comparative Characteristics / Yu. E. Khatchenko, V. A. Pustovarov // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2174, 020117.b
42. *Trofimova, E. S.* 5d→4f luminescence in $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ doped with Pr^{3+} ions / E. S. Trofimova, V. A. Pustovarov, Q. Shi // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2174, 020178.
43. Luminescence of Impurity Pr^{3+} Centers and Defects in $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ / V. A. Pustovarov, K. V. Ivanovskikh, Yu. E. Khatchenko [et al.] // *Physics of the Solid State*. – 2019. – Vol. 61, No. 5. – P. 758–762.
44. *Kiselev, S. A.* Luminescence of $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ Doped with Pr^{3+} Ions under X-Ray, Electron Beam and Ultraviolet Excitation / S. A. Kiselev, V. A. Pustovarov // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2174, 020120.
45. *Kiselev, S. A.* Luminescent spectroscopy of Pr^{3+} ions in some phosphates, borates and silicates using X-ray synchrotron radiation from VEPP-3 storage ring / S. A. Kiselev, V. A. Pustovarov, M. Bettinelli // *AIP Conference Proceedings*. – 2020. – Vol. 2299, 800022020.
46. Testing performance of Pr^{3+} -doped KLuP_2O_7 upon UV-, synchrotron X-ray and cathode-ray excitation / V. A. Pustovarov, K. V. Ivanovskikh, S. A. Kiselev [et al.] // *Optical Materials*. – 2020. – Vol. 108, 110234.
47. *Kiselev, S. A.* Luminescence of KLuP_2O_7 Powder Doped with Pr^{3+} Ions upon Different Types of Excitation / S. A. Kiselev, V. A. Pustovarov // *7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE)*, Tomsk, Russia. – 2020. – P. 975–979.
48. Energy Transfer in LiSrPO_4 Doped with Pr^{3+} and Co-Doped with Dy^{3+} , Sm^{3+} , 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE) / E. S. Trofimova, I. Romet, V. A. Pustovarov, M. Kirm [et al.]. – Tomsk, Russia. – 2020. – P. 886–891.
49. *Kiselev, S. A.* Luminescence study of KLuP_2O_7 doped with Pr^{3+} ions under different types of excitation / S. A. Kiselev, V. A. Pustovarov // *AIP Conference Proceedings*. – 2020. – Vol. 2313, 030018.

50. Phase transition, radio- and photoluminescence of $K_3Lu(PO_4)_2$ doped with Pr^{3+} ions / K. V. Ivanovskikh, V. A. Pustovarov, S. I. Omelkov [et al.] // J. of Luminescence. – 2021. – V. 230, 117749.
51. Luminescence of rare-earth ions and intrinsic defects in Gd_2O_3 matrix / Yu. A. Kuznetsova, A. F. Zatsepin, R. A. Tselybееv [et al.] // J. of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 741, 012089.
52. Photosensitive defects in Gd_2O_3 – advanced material for solar energy conversion / A. F. Zatsepin, Yu. A. Kuznetsova, L. Spallino [et al.] // Energy Procedia. – 2016. – Vol. 102. – P. 144–151.
53. Energy transfer in $Gd_2O_3:Er$ nanoparticles applying as a down-conversion layer for solar cell / Yu. A. Kuznetsova, A. F. Zatsepin, V. A. Pustovarov [et al.] // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – Vol. 917, 052015.
54. Upconversion Luminescence of Gd_2O_3 Nanocrystals Doped with Er^{3+} and Yb^{3+} Ions / V. A. Pustovarov, E. S. Trofimova, Yu. A. Kuznetsova [et al.] // Technical Phys. Letters. – 2018. – Vol. 44, No. 7. – P. 622–625.
55. Energy conversion of X-ray, ultraviolet and infrared radiation in Gd_2O_3 crystals doped with Er^{3+} ions / E. S. Trofimova, V. A. Pustovarov, Yu. A. Kuznetsova [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 1886, 020024.
56. Kiselev, S. A. Luminescence of Er^{3+} ions in SrF_2 crystals under X-ray, ultraviolet and infrared excitation / S. A. Kiselev, V. A. Pustovarov // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2015, 020040.
57. Up-conversion emission in Gd_2O_3 doped with RE-ions / E. S. Trofimova, V. A. Pustovarov, Yu. A. Kuznetsova [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2015, 020104.
58. Trofimova, E. S. Energy Conversion in Gd_2O_3 Nanocrystals Doped with Er^{3+} Ions / E. S. Trofimova, V. A. Pustovarov, A. F. Zatsepin // Physics of the Solid State. – 2019. – Vol. 61, No. 5. – P. 763–767.
59. Spectroscopic Properties of KPb_2Cl_5 and $RbPb_2Br_5$ Doped with Er^{3+} and Yb^{3+} / A. R. Serazetdinov, A. A. Smirnov, V. A. Pustovarov [et al.] // Physics of the Solid State. – 2019. – Vol. 61, No. 5. – P. 811–817.
60. Luminescence of Er^{3+} doped double lead halide crystals under X-ray, UV, VIS and IR excitation / A. R. Serazetdinov, A. A. Smirnov, V. A. Pustovarov [et al.] // AIP Conf. Proceedings. – 2017. – Vol. 1886. 020078.
61. Up-conversion luminescence of Er^{3+} doped KPb_2Cl_5 and $RbPb_2Br_5$ crystals / A. R. Serazetdinov, A. A. Smirnov, V. A. Pustovarov [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. – 2015, 020092.
62. Luminescence and Energy Transfer in $Lu_3Al_5O_{12}$ Scintillators Co-Doped with Ce^{3+} and Tb^{3+} / J. M. Ogiegłó, A. Zych, K. V. Ivanovskikh [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – Vol. 116. – P. 8464–8474.
63. Cerium-, praseodymium- and terbium-trapped excitons in oxides / C. Pedrini, A. Belsky, K. V. Ivanovskikh [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2011. – Vol. 515. – P. 258–262.
64. Gaponenko, N. V. Lyuminescenciya terbiya v kserogele alyuminiya, sformirovannom v matricе anodnogo oksida alyuminiya, pri razlichnyh vidah vozbuzhdeniya / V. S. Kortov, T. I. Orekhovskaya, I. A. Nikolaenko [et al.] // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. – 2011. – Vol. 45, No. 7. – P. 980–983. (In Russian).

65. Terbium Luminescence in Alumina Xerogel Fabricated in Porous Anodic Alumina Matrix under Various Excitation Conditions / N. V. Gaponenko, V. S. Kortov, T. I. Orekhovskaya [et al.] // *Semiconductors*. – 2011. – Vol. 45, No 7. – P. 950–953.
66. *Gaponenko, N. V. Matrichnyj preobrazovatel' ioniziruyushchego izlucheniya (varianty) / N. V. Gaponenko, V. S. Kortov, M. M. Rudenko [et al.] // Patent na poleznuyu model' № 115506. 2011149006. 27.04.2012. (In Russian)*
67. Excitons and interconfigurational transitions in $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{2+}$ crystals / R. B. Hughes-Currie, A. J. Salkeld, K. V. Ivanovskikh [et al.] // *J. of Luminescence*. – 2015. – Vol. 158. – P. 197–202.
68. Vacuum ultraviolet synchrotron measurements of excitons in $\text{NaMgF}_3:\text{Yb}^{2+}$ / R. B. Hughes-Currie, K. V. Ivanovskikh, M. F. Reid [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2016. – Vol. 169, Part B. – P. 419–421.
69. X-ray Excitation Triggers Ytterbium Anomalous Emission in $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ but Not in $\text{SrF}_2:\text{Yb}$ / R. B. Hughes-Currie, K. V. Ivanovskikh, J.-P. R. Wells [et al.] // *The J. of Physical Chemistry Letters*. – 2017. – Vol. 8. – P. 1175–1178.
70. *Hughes-Currie, R. B. Intrinsic electronic excitations and impurity luminescent centres in NaMgF_3 and MgF_2 doped with Yb^{2+} / R. B. Hughes-Currie, K. V. Ivanovskikh, J.-P. R. Wells [et al.] // *Optical Materials*. – 2020. – Vol. 99, 109553.*
71. Luminescent nanomaterials doped with rare-earth elements and prospects for their biomedical applications / V. A. Pustovarov, A. V. Myshkina, M. V. Ulitko, // *Optics and Spectroscopy*. – 2020. – Vol.128, No 12. – P. 1938–1957.
72. *Pustovarov, V. A. Spektroskopiya redkozemel'nyh ionov. / V. A. Pustovarov // Uchebnoe posobie. EOR UrFU №13485. 06.04.2016. – 70 – P. <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13485> (In Russian)*
73. *Pustovarov, V. A. Lyuminescenciya tverdyh tel: uchebnoe posobie. Ekaterinburg / V. A. Pustovarov // Izdatel'stvo Ural'skogo universiteta. 2017. – 128 p. <http://elar.urfu.ru/handle/10995/48987> (In Russian)*
74. Luminescence properties and host sensitization study of $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ with (V)UV and X-ray excitation / Q. Shi, Y. Huang, K. V. Ivanovskikh [et al.] // *J. of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 817, Article #152704.
75. Luminescence Properties and Energy Transfer Processes in LiSrPO_4 Doped with Pr^{3+} and co-Doped with Na^+ and Mg^{2+} / E. S. Trofimova, S. I. Omelkov, I. Romet [et al.] // *J. of Luminescence*. – 2021. – Vol. 240, 118455
76. Towards effective indirect radioisotope energy converters with bright and radiation hard scintillators of $(\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ / M. Korzhik, R. Abashev, A. Fedorov [et al.] // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2022. – Vol. 54. – P. 2579–2585.
77. *Kiselev, S. A. Influence of electron irradiation on spectroscopic properties of some phosphates with Pr^{3+} impurity / S. A. Kiselev, V. A. Pustovarov, A. S. Lukashov // AIP Conference Proceedings. – 2022. – Vol. 2466, 030010*
78. Site-selective luminescence of solid solutions based on silicate-tungstates doped with Eu^{3+} ions / K. S. Mirgorodskih, V. A. Pustovarov, A. A. Vasin [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. – 2022. – Vol. 2466, 060040.
79. Luminescence of solid solutions based on silicate-germanate with apatite structure doped with Eu^{3+} ions / P. V. Mikhailova, V. A. Pustovarov, A. A. Vasin [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. – 2022. – Vol. 2466, 060041.

80. Role of the dilution of the Gd sublattice in forming the scintillation properties of quaternary (Gd,Lu)₃Al₂Ga₃O₁₂: Ce ceramics / M. Korzjik, V. Retivov, A. Bondarau [et al.] // Crystals. – 2022. – Vol. 12, No. 9, 1196.
81. Lanthanoid-doped quaternary garnets as phosphors for high brightness cathodoluminescence-based light sources / M. Korzhik, A. Bondarau, G. Dosovitskiy [et al.] // Helvion. – 2022, e10193.
82. Trofimova, E. S. Defekty i perenos energii v Sr₉Lu(PO₄)₇, legirovannom ionami Pr³⁺ / E. S. Trofimova, V. A. Pustovarov, A. F. Zacepin // Optika i spektroskopiya. – 2022. 130, 10, – P. 1484-1490. (In Russian)
83. Pustovarov, V. A. Site-selective luminescence of Eu³⁺ ions in silicate-tungstates with apatite and scheelite structures / V. A. Pustovarov, A. A. Vasin, M. G. Zuev // Optical Materials: X. – 2022. – Vol. 15, 100186.