

Люминесценция и электронные возбуждения в кристаллах $K_2Al_2B_2O_7$ с дефектами

© И.Н. Огородников¹, В.А. Пустоваров¹, С.А. Яковлев¹, Л.И. Исаенко², С.А. Журков²

¹ Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

² Институт геологии и минералогии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: ogo@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 17 мая 2011 г.)

Представлены результаты комплексного исследования динамики электронных возбуждений в кристаллах $K_2Al_2B_2O_7$ (КАВО), полученные методом низкотемпературной люминесцентной вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии с наносекундным временным разрешением при фотовозбуждении синхротронным излучением. Впервые получены данные по кинетике затухания фотолюминесценции (ФЛ), спектрам ФЛ с временным разрешением, спектрам возбуждения ФЛ с временным разрешением и спектрам отражения при 7 К; установлен собственный характер ФЛ при 3.28 eV; выделены полосы люминесценции дефектов в видимой и ультрафиолетовой областях спектра; обнаружена интенсивная длинноволновая полоса ФЛ при 1.72 eV; обсуждаются каналы создания и распада электронных возбуждений в кристаллах $K_2Al_2B_2O_7$.

Работа частично поддержана HASYLAB DESY (проект № 20080019).

1. Введение

Оптические низкосимметричные кристаллы широко используются в современной коротковолновой лазерной технике и интегральной оптике в качестве нелинейных преобразователей, параметрических осцилляторов и других оптических элементов. В этом отношении кристаллы $K_2Al_2B_2O_7$ (КАВО) являются сравнительно новым нелинейно-оптическим материалом, разработанным для использования в широкой области спектра от 180 до 3600 nm. Они негигроскопичны, имеют плотность $2.46 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ и отличаются механической прочностью [1–3]. Кристаллы КАВО применяют для создания мощных источников когерентного излучения ультрафиолетового (УФ) и вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) диапазонов спектра путем генерации четвертой гармоники (266 nm) и суммарных частот (до 193 nm) излучения лазеров на ионах Nd^{3+} [4–8].

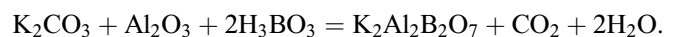
С кристаллографической точки зрения кристаллы КАВО относятся к тригональной сингонии (пространственная группа симметрии $P32_1$), элементарная ячейка содержит три формульные единицы (39 атомов) и характеризуется параметрами: $a = b = 0.85669(8) \text{ nm}$, $c = 0.8467(1) \text{ nm}$, $\gamma = 120^\circ$. Для КАВО характерна слоистая структура: основной структурный мотив представляет собой слой состава $Al_2(BO_3)_2O$, образованный искаженными тетраэдрами AlO_4 и треугольниками BO_3 , плоскости которых ориентированы почти параллельно оси c [9]. Мостиковые ионы кислорода объединяют соседние слои в объемный алюмо-борокислородный каркас, в пустотах которого размещены катионы калия, которые выполняют роль стабилизаторов структуры [10–13].

Серьезной проблемой, осложняющей практическое использование КАВО, является оптическое поглощение кристалла в области 190–280 nm, обусловленное примесными ионами железа [1]. Примесные дефекты на основе Fe^{3+} -ионов в кристаллах КАВО идентифицированы методами электронного парамагнитного резонанса и оптического поглощения [14,15]. Однако нам не известны данные по люминесцентной спектроскопии кристаллов КАВО и дефектов в них.

Целью настоящей работы явилось исследование процессов создания и эволюции электронных возбуждений в кристаллах КАВО с использованием методов низкотемпературной вакуумной ультрафиолетовой люминесцентной спектроскопии с временным разрешением при селективном возбуждении синхротронным излучением.

2. Детали эксперимента

В работе исследовали кристаллы КАВО оптического качества, выращенные в институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) раствор-расплавным методом с верхним положением затравки. В качестве исходных реактивов применяли K_2CO_3 , Al_2O_3 и H_3BO_3 марки о.с.ч. Порошок КАВО получали методом твердофазного синтеза из предварительно прокаленных при 400°C порошков исходных реактивов, взятых в стехиометрическом соотношении:



Для выращивания кристалла $K_2Al_2B_2O_7$ в платиновый тигель диаметром 40 mm и высотой 50 mm загружали предварительно синтезированный порошок КАВО, сме-

шанный с растворителем KBF_4 в молярном соотношении 4:1. Общий вес шихты составлял 50 г. Тигель помещали в ростовую печь и нагревали в течение 12 часов до температуры 950°C , при этом состав полностью расплавлялся. Расплав выдерживали при этой температуре в течение 4 часов для полной гомогенизации. Кристалл КАВО выращивали на затравку, ориентированную в направлении (110) при начальной температуре 920°C , затем температуру снижали со скоростью $2\text{--}4^\circ\text{C}$ в сутки, что обеспечивало получение шестигранной прозрачной пластины размером 20 мм и толщиной 1.5 мм. Образцы для спектроскопических исследований готовили в виде плоскопараллельных прозрачных пластин размерами $6 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$.

Времяразрешенные спектры фотолюминесценции (ФЛ) в спектральной области 1.2–6.2 эВ, времяразрешенные спектры возбуждения ФЛ (3.7–21 эВ), спектры отражения под углом 17° и кинетика затухания ФЛ с субнаносекундным временным разрешением были измерены при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением (СИ) на экспериментальной станции SUPERLUMI [16] лаборатории HASYLAB. Импульсы СИ накопителя DORIS имели гауссову форму (FWHM = 130 ps) с периодом повторения 96 ns. Измерения проводили при температуре 7 К с использованием продувочного гелиевого криостата, обеспечивающего вакуум не хуже $7 \cdot 10^{-10}$ Торр. Времяразрешенные спектры регистрировали во временном окне шириной Δt , задержанном относительно возбуждающего импульса СИ на δt . В настоящей работе проводили одновременную регистрацию в двух независимых окнах с параметрами $\delta t_1 = 0.5 \text{ ns}$, $\Delta t_1 = 2.3 \text{ ns}$ (быстрый компонент) и $\delta t_2 = 14 \text{ ns}$, $\Delta t_2 = 58 \text{ ns}$ (медленный компонент). Одновременно с этим регистрировали также спектр ФЛ без временного разрешения (времяинтегрированный спектр). Для селективного возбуждения ФЛ синхротронным излучением в области 3.7–21 эВ использовали 2м-вакуумный монохроматор, оборудованный Al-решеткой (спектральное разрешение 0.32 nm). Спектры возбуждения ФЛ нормированы на равное число фотонов, падающих на образец. Спектры ФЛ в области 1.5–6.2 эВ измеряли с помощью 0.3м-монохроматора ARC Spectra Pro-308i, фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) R6358P (Hamamatsu) или CCD-камеры. Спектры ФЛ не корректировали на спектральную чувствительность оптического тракта. Для анализа быстрых компонентов кинетики затухания ФЛ применяли метод интеграла свертки при учете аппаратного профиля импульса возбуждения (ширина на полувысоте около 300 ps).

3. Результаты эксперимента

Низкотемпературная люминесценция кристаллов КАВО исследована нами в широкой области спектра от 1.4 до 6.2 эВ при селективном возбуждении фотонами

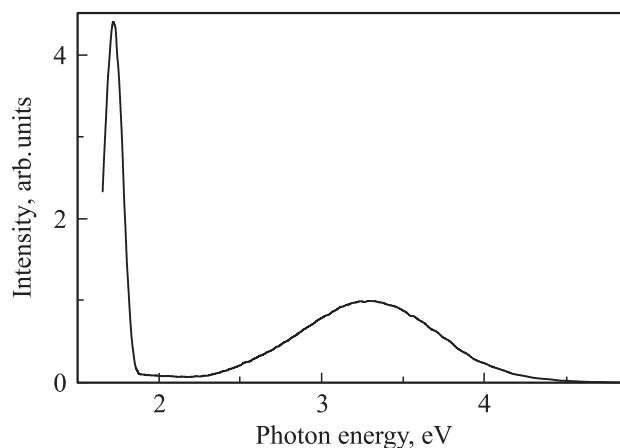


Рис. 1. Обзорный спектр ФЛ в области 1.5–5.0 эВ кристаллов КАВО при $T = 7 \text{ K}$ и $E_{\text{ex}} = 6.78 \text{ eV}$.

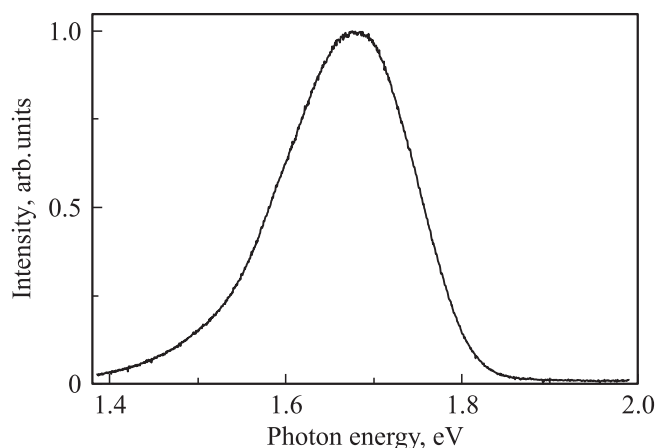


Рис. 2. Спектр ФЛ в области 1.4–2.0 эВ кристаллов КАВО при $T = 7 \text{ K}$ и $E_{\text{ex}} = 6.78 \text{ eV}$, измеренный с применением CCD-камеры.

различных энергий E_{ex} . На рис. 1 приведен обзорный спектр ФЛ в области 1.5–5.0 эВ кристалла КАВО при 7 К. В низкотемпературной области спектра обнаружена интенсивная полоса ФЛ при 1.72 эВ. Данная полоса расположена вблизи низкоэнергетической границы исследованного нами спектрального диапазона, что не позволило провести детальное изучение ее формы. На рис. 2 представлен спектр длинноволновой полосы ФЛ, измеренный при помощи CCD-камеры. Максимум полосы свечения при этом наблюдается при 1.677 эВ, что обусловлено различиями в спектральной чувствительности ФЭУ и CCD-камеры в данной области спектра. Другая группа интенсивных полос ФЛ сосредоточена в интервале 2.0–4.5 эВ (рис. 3). В высокоэнергетической области спектра при 4.5–6.2 эВ люминесценция при 7 К не наблюдается. Поэтому мы сосредоточим внимание, главным образом, на обсуждении спектров ФЛ в видимой и УФ-областях спектра.

На рис. 3 представлены спектры ФЛ КАВО, измеренные при $T = 7$ К. При возбуждении в полосе прозрачности кристалла ($E_{ex} = 4.28$ eV) наблюдается ФЛ,

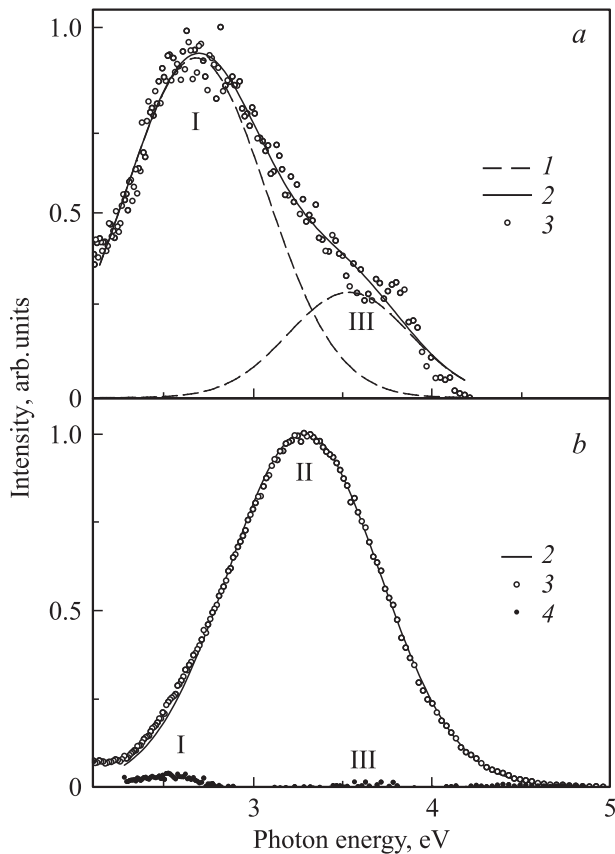


Рис. 3. Спектр ФЛ в видимой и УФ-области кристаллов КАВО при $T = 7$ К и $E_{ex} = 4.28$ eV (a) и 6.78 eV (b). 1 — основные элементарные полосы гауссовой формы, 2 — результат аппроксимации, 3 — экспериментальные данные, 4 — отклонение экспериментальных данных от кривой аппроксимации.

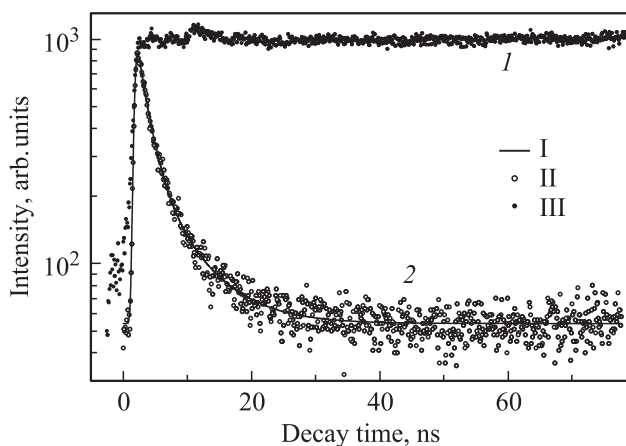


Рис. 4. Кинетика затухания ФЛ кристалла КАВО при 7 К, измеренная в полосе свечения при 2.90 eV для энергий возбуждающих фотонов 6.8 (1) и 4.1 eV (2). Сплошная линия 1 — результат аппроксимации, светлые и темные кружки 2, 3 — экспериментальные данные.

Параметры полос ФЛ кристалла КАВО при 7 К

Параметр	Полоса ФЛ		
	I	II	III
E_{ex}, eV	4.28	6.78	4.28
E_m, eV	2.68	3.28	3.54
$\Delta E, eV$	0.93	1.0	0.80
$S, \%$	90.5	99.0	24.3

Примечание. ΔE — ширина полосы ФЛ на полувысоте (FWNM); S — вклад полосы ФЛ в общую светосумму наблюдаемой ФЛ.

спектр которой представлен малоинтенсивной широкой полосой в области 2.0–4.5 eV, состоящей из двух элементарных полос гауссовой формы при 2.68 и 3.54 eV (см. таблицу). Факт возбуждения этой ФЛ в полосе прозрачности кристалла позволяет отнести это свечение к оптическим переходам в собственных или примесных дефектах решетки КАВО. При возбуждении в полосе фундаментального поглощения кристалла ($E_{ex} = 6.78$ eV) в спектре доминирует интенсивная широкая полоса ФЛ при 3.28 eV, которая аппроксимируется одной полосой гауссовой формы. Незначительные (около одного процента) отклонения экспериментальных данных от аппроксимирующей кривой (рис. 3) наблюдаются именно в областях спектра, соответствующих полосам свечения дефектов при 2.68 и 3.54 eV. Это свидетельствует о крайне низкой, но отличной от нуля, эффективности возбуждения люминесценции дефектов КАВО в полосе фундаментального поглощения. Отметим также, что для каждого из рассмотренных случаев нами были измерены времяразрешенные спектры ФЛ в обоих временных окнах, а также времяинтегрированные спектры ФЛ. Все спектры оказались идентичными по профилю, поэтому на рис. 1 и 3 представлены только времяинтегрированные спектры ФЛ.

На рис. 4 представлена кинетика затухания ФЛ, измеренная при селективном возбуждении фотонами различных энергий. При возбуждении фотонами с энергией при 6.78–6.88 eV наблюдается кинетика с постоянной времени микро- и миллисекундного диапазона, которая в наших измерениях представлена в виде пьедестала. При возбуждении в полосе оптической прозрачности кристалла кинетика затухания ФЛ состоит из двух экспоненциальных компонентов с постоянными времени 1.8 и 6.5 ns и пьедестала. Соотношение интенсивностей этих компонентов составляет 100:30:13 соответственно.

На рис. 5 и 6 приведены спектры возбуждения ФЛ в четырех различных полосах свечения (длинноволновая полоса при 1.72 eV и три полосы видимого и УФ-диапазонов, обозначенные на рис. 3 цифрами I, II и III соответственно), а также спектр отражения для кристалла КАВО при 7 К. При $E_{ex} > 6.5$ eV спектры возбуждения всех полос ФЛ идентичны по профилю: при 6.8 eV наблюдается интенсивный узкий максимум (основной пик). Далее наблюдается резкий спад при

7 eV и широкий малоинтенсивный максимум в области 7–10 eV. В области 10–18 eV эффективность возбуждения крайне низка, а при дальнейшем повышении энергии возбуждающих фотонов наблюдается монотонное повышение эффективности возбуждения ФЛ.

Несмотря на общее сходство, все спектры возбуждения отличаются в деталях. Наиболее значимые отличия заключаются в следующем. Низкоэнергетический скат основного пика спектра возбуждения длинноволновой полосы ФЛ ушерен в область оптической прозрачности кристалла. Широкий малоинтенсивный максимум в области 7–10 eV имеет наибольшую интенсивность и структурированность для спектра возбуждения полосы II. Спектры возбуждения быстрого и времяинтегрированного компонентов ФЛ совпадают между собой по профилю во всех случаях, кроме спектра возбуждения полосы I. В высокоэнергетической области спектр возбуждения медленного компонента заметно отличается от спектров возбуждения быстрого и времяинтегрированного компонентов ФЛ. При этом наиболее значимые отличия наблюдаются для спектров возбуждения полосы II. В области прозрачности кристалла возбуждаются только полосы свечения I, III и длинноволновая полоса. При этом во времяразрешенных спектрах превалирует быстрый компонент.

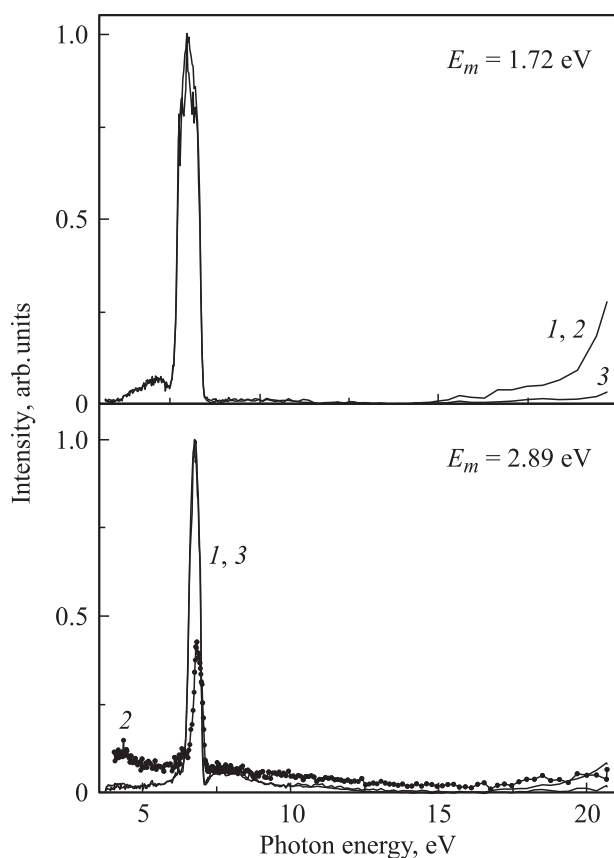


Рис. 5. Спектры возбуждения: времяинтегрированного (1), быстрого (2) и медленного (3) компонентов ФЛ в полосах свечения при E_m кристалла КАВО при 7 К.

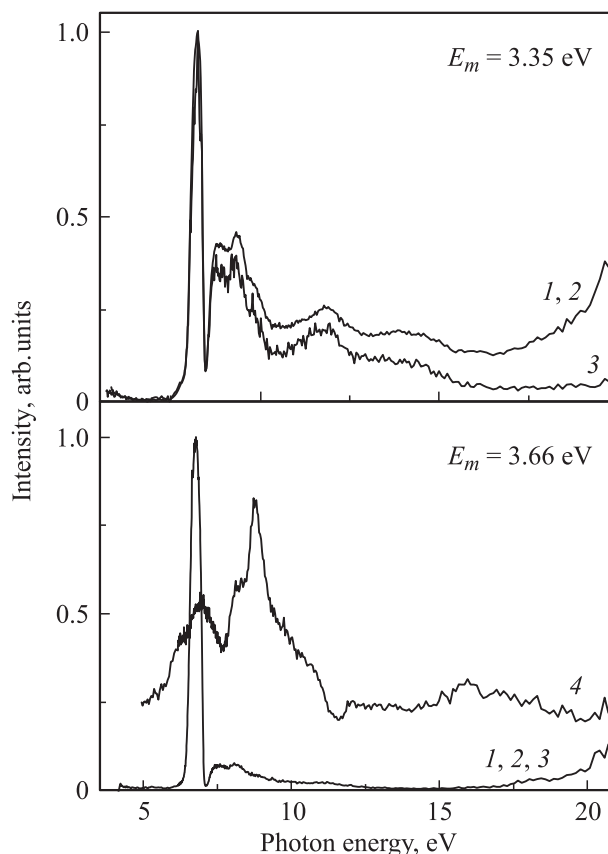


Рис. 6. Спектры возбуждения времяинтегрированного (1), быстрого (2) и медленного (3) компонентов ФЛ в полосах свечения при $E_m = 3.35$ и 3.66 eV, а также спектр отражения (4) кристалла КАВО при 7 К.

4. Обсуждение результатов

Данные квантово-химических расчетов электронной структуры КАВО, выполненных в работах [15,17], свидетельствуют, что верхние состояния валентной зоны КАВО образованы преимущественно $2p$ -орбиталями ионов кислорода, а дно зоны проводимости сформировано $4s$ -орбиталями ионов калия. Самые низкоэнергетические электронные возбуждения в кристаллах КАВО обусловлены переносом электрона с состояний вершины валентной зоны на состояния дна зоны проводимости, т.е. электронным переходом $O\ 2p \rightarrow K\ 4s$.

Монотонный экспоненциальный рост оптического поглощения нелегированных кристаллов КАВО, сопоставимый с длинноволновым краем фундаментального поглощения, наблюдается при энергии фотонов выше 6.6 eV [14]. В спектре отражения КАВО (рис. 6) самый низкоэнергетический пик при 6.9 eV по энергетическому положению попадает в область сравнительно узкой интенсивной полосы с максимумом при 6.75 eV в спектре возбуждения ФЛ и сопоставим с созданием в кристалле нерелаксированных электронных возбуждений. Действительно, в сложных низкосимметричных оксидах экситонное поглощение очень часто представ-

лено лишь плечом или „горбом“ на длинноволновом краю фундаментального поглощения, но, несмотря на это, экситонные особенности спектра отражения сопоставимы с областью наиболее эффективного возбуждения экситонного свечения [18]. Сопоставление спектров отражения КАВО (рис. 6) с экспериментальными и теоретическими данными по другим боратам (например, Li_2BO_4 [18,19]) позволяет дать обоснованную оценку ширины запрещенной зоны КАВО $E_g = 8.0\text{--}8.5\text{ eV}$. Можно полагать, что при возбуждении фотонами в области края фундаментального поглощения КАВО происходит создание нерелаксированных экситонов e° , наиболее вероятными каналами распада которых являются миграция с последующим безызлучательным распадом, автолокализация с последующей излучательной аннигиляцией и диссоциация на электрон и дырку с вероятным участием последних в рекомбинационном процессе. Обсудим эти каналы распада e° в свете экспериментальных данных.

Миграция и безызлучательный распад на поверхности обуславливают так называемые поверхностные потери энергии. Профиль спектра возбуждения ФЛ КАВО типичен для кристаллов боратов и указывает на экситонный механизм передачи энергии. Это характерно для систем, где свечение носит экситонный характер, либо экситоны являются промежуточным звеном при передаче энергии центру свечения [19,20]. Действительно, люминесценция КАВО при температуре 8 К возбуждается преимущественно в экситонной области: основная полоса возбуждения ФЛ, представляющая собой доминирующий, сравнительно узкий пик при 6.85–6.90 eV (рис. 6), расположена на длинноволновом краю фундаментального поглощения кристалла КАВО в предполагаемой области создания свободных экситонов. Низкоэнергетический скат полосы возбуждения ФЛ сопоставим по профилю с длинноволновым краем фундаментального оптического поглощения и при повышении энергии фотонов соответствует увеличению эффективности возбуждения свободных экситонов в результате возрастания оптического поглощения кристалла. Высокоэнергетический спад полосы возбуждения ФЛ соответствует уменьшению средней длины свободного пробега фотонов в кристалле и, следовательно, увеличению доли безызлучательных потерь энергии электронных возбуждений вблизи поверхности кристалла. Сопоставление с профилем спектра отражения свидетельствует о том, что структурирование спектра возбуждения ФЛ при $E_{\text{ex}} > 7\text{ eV}$ обусловлено модуляцией спектров возбуждения ФЛ оптическим поглощением кристалла. Падение эффективности возбуждения люминесценции при энергиях фотонов выше 10–12 eV указывает на высокую подвижность электронных возбуждений и наличие поверхностных потерь энергии вследствие существенного возрастания коэффициента оптического поглощения. Монотонное повышение эффективности возбуждения низкотемпературной люминесценции при энергии выше 18 eV (рис. 5 и 6) может быть сопоставлено с процессом фотонного умножения, как это обнаружено ранее для некоторых других широкозонных оксидов, например для ВВО [21],

Al_2O_3 [22] или LBO [18,20,23], KDP [24]. Однако этот аспект требует детального рассмотрения.

Автолокализация экситонов (АЛЭ) и их последующий излучательный распад обнаружены к настоящему времени для многих боратов щелочных и щелочно-земельных металлов [18–20,25,26]. Полоса II в спектре КАВО (рис. 3, б) проявляет все признаки свечения релаксированных электронных возбуждений, характерных для других боратов; достаточно высокий квантовый выход; отсутствие селективных полос возбуждения в области прозрачности; эффективное возбуждение в области предполагаемого экситонного поглощения; большой стоксов сдвиг (3.5 eV) и большая полуширина полосы ФЛ, свидетельствующие о колебательной релаксации в центре свечения. Как известно, таким набором свойств обладают АЛЭ в щелочно-галогидных кристаллах [27] или в широкозонных низкосимметричных оксидах, например в BeO [28,29] и Al_2O_3 [30]. Это дает основания полагать, что широкая полоса люминесценции при 3.28 eV в кристаллах КАВО обусловлена излучательной аннигиляцией релаксированных электронных возбуждений — автолокализованных экситонов. Высокая эффективность возбуждения этой люминесценции непосредственно на краю фундаментального поглощения кристалла указывает на то, что АЛЭ образуется в результате релаксации экситона e° . Отсутствие „замораживания“ люминесценции АЛЭ при низких температурах ($T = 7\text{ K}$) предполагает отсутствие барьера для автолокализации или его малую величину, что типично для многих низкосимметричных оксидов со сложной решеткой, например, для Al_2O_3 [30].

Полосы I и III ФЛ КАВО по совокупности свойств следует отнести к люминесценции дефектов. Анализ известных данных по дефектам кристаллов КАВО [14,15] позволяет считать, что дефекты на основе примесных ионов Fe^{3+} могут рассматриваться в качестве наиболее вероятных моделей центров свечения, обуславливающих полосы фотолюминесценции I и II. Согласно данным квантовохимических расчетов [14], введение примеси Fe^{3+} в позицию регулярного иона Al^{3+} приводит к появлению в запрещенной зоне примесных состояний, образованных Fe 3d-орбиталями. Оптические переходы между состояниями верхней части валентной зоны и орбиталями примеси $\text{O}2p \rightarrow \text{Fe}3d$ обуславливают полосы оптического поглощения при 4.7, 5.7 и 6.5 eV, соответствующие поглощению ионов Fe^{3+} в различном окружении решетки КАВО [15]. Именно в этой энергетической области происходит возбуждение полос I и III люминесценции дефектов в КАВО (рис. 5).

Быстрая экспоненциальная кинетика затухания ФЛ КАВО наблюдается при внутрицентровом фотовозбуждении люминесценции дефектов (рис. 4). Постоянные времени затухания этой кинетики сопоставимы с радиационным временем жизни центра свечения в возбужденном состоянии. При возбуждении в полосу фундаментального поглощения кристалла медленная кинетика затухания ФЛ обусловлена особенностями пе-

редачи энергии электронных возбуждений примесным центрам КАВО.

Интенсивная полоса ФЛ при 1.72 eV наиболее эффективно возбуждается в экситонной области. Это означает, что имеет место эффективный транспорт энергии электронных возбуждений к центрам свечения длинноволновой ФЛ. Факт уширения основного пика спектра возбуждения в область прозрачности кристалла может свидетельствовать о формировании околodefekтных (околопримесных) экситонов. Наличие селективных полос возбуждения в области прозрачности также свидетельствует о возможной связи центров свечения длинноволновой ФЛ с собственными или примесными дефектами решетки кристалла КАВО. Для установления природы длинноволновой полосы ФЛ КАВО требуются дополнительные исследования. На данном этапе лишь отметим сходство длинноволновой полосы ФЛ КАВО с полосой ФЛ при 1.79 eV в монокристаллах полевого шпата, обусловленной излучательными переходами ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в ионах Fe^{3+} , расположенных в позициях Al^{3+} структуры полевого шпата [31].

5. Заключение

Таким образом, в данной работе впервые выполнено исследование кристаллов КАВО методом низкотемпературной люминесцентно-оптической вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии с наносекундным временным разрешением. На основании комплекса впервые полученных экспериментальных данных по кинетике затухания фотолюминесценции, спектрам ФЛ с временным разрешением, спектрам возбуждения ФЛ с временным разрешением и спектрам отражения при 7 К установлен собственный характер ФЛ при 3.28 eV (полоса II), выделены полосы люминесценции дефектов при 2.68 eV (полоса I) и при 3.54 eV (полоса III). Обсуждаются каналы создания и распада электронных возбуждений в кристаллах КАВО и природа центров свечения. Согласно развиваемым представлениям, полоса II ФЛ обусловлена собственным свечением кристалла КАВО и предположительно отнесена к излучательной аннигиляции автолокализованных экситонов. Обнаружена интенсивная длинноволновая полоса ФЛ при 1.72 eV. Полосы свечения дефектов в видимой и ультрафиолетовой областях спектра предположительно отнесены к излучательным переходам в примесных центрах на основе ионов Fe^{3+} в различном окружении решетки КАВО.

Список литературы

- [1] N. Ye, W. Zeng, B. Wu, C. Chen. Proc. SPIE. (Photonics China'98). **3556**, 21 (1998).
- [2] Z.G. Hu, Y. Mori, T. Higashiyama, M. Yoshimura, Y.K. Yap, Y. Kagebayash, T. Sasaki. Proc. SPIE (Photonics China'98). **3556**, 156 (1998).
- [3] J.A. Kaduk, L.C. Satek, S.T. Mckenna. Rigaku J. **16**, 17 (1999).
- [4] N. Ye, W. Zeng, J. Jiang, B. Wu, C. Chen, B. Feng, X. Zhang. J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Physics. **17**, 764 (2000).
- [5] N. Umemura, M. Ando, K. Suzuki, E. Takaoka, K. Kato, Z.-G. Hu, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki. Appl. Opt. **42**, 2716 (2003).
- [6] J. Lu, G. Wang, Z. Xu, C. Chen, J. Wang, C. Zhang, Y. Liu. Chin. Phys. Lett. **19**, 680 (2002).
- [7] P. Kumbhakar, S. Adachi, Z.-G. Hu, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, T. Kobayashi. Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L1255 (2003).
- [8] C. Chen. Laser Focus World **40**, 91 (2004).
- [9] Z.G. Hu, T. Higashiyama, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki. Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. **214**, 433 (1999).
- [10] Z.-G. Hu, N. Ushiyama, Y.K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki. J. Cryst. Growth. **237–239**, 654 (2002).
- [11] Z.-G. Hu, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, K. Kato. Opt. Mater. **23**, 353 (2003).
- [12] X.B. Hu, J.Y. Wang, C.Q. Zhang, X.G. Xu, C.-K. Loong, M. Grimsditch. Appl. Phys. Lett. **85**, 2241 (2004).
- [13] Z.-G. Hu, N. Ushiyama, Y.K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki. Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L393 (2001).
- [14] L. Liu, C. Liu, X. Wang, Z.G. Hu, R.K. Li, C.T. Chen. Solid State Sci. **11**, 841 (2009).
- [15] Z.S. Lin, L.F. Xu, L. Liu, J. Xu, M.H. Lee, Z. Fang, C.T. Chen. Phys. Rev. B: Cond. Matter. **82**, 035 124 (2010).
- [16] G. Zimmerer. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. **308**, 178 (1991).
- [17] Z. Lin, Z. Wang, C. Chen, S.K. Chen, M.-H. Lee. J. Appl. Phys. **93**, 9717 (2003).
- [18] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко, М. Кирм, Г. Цимерер. ФТТ **42**, 454 (2000).
- [19] А.Ю. Кузнецов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов, И.Н. Огородников, А.Б. Соболев. ФТТ **41**, 57 (1999).
- [20] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, М. Кирм, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко. ФТТ **43**, 1396 (2001).
- [21] V. Kisand, R. Kink, M. Kink, J. Maksimov, M. Kirm, I. Martinson. Physica Scripta. **54**, 542 (1996).
- [22] M. Kirm, G. Zimmerer, E. Feldbach, A. Lushchik, C. Lushchik, F. Savikhin. Phys. Rev. B: Cond. Matter. **60**, 502 (1999).
- [23] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, М. Кирм. ФТТ **46**, 820 (2004).
- [24] V.T. Kuanyshev, T.A. Belykh, I.N. Ogorodnikov, B.V. Shulgin, M.K. Satybaldieva, M.M. Kidibaev. Radiat. Measurements. **33**, 503 (2001).
- [25] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко, М. Кирм, Г. Цимерер. ФТТ **42**, 1800 (2000).
- [26] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, М. Кирм, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко. Оптика и спектроскопия **92**, 766 (2002).
- [27] A.K.S. Song, R.T. Williams. Self-Trapped Excitons. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N.Y. (1996). 410 p.
- [28] И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов. ФТТ **36**, 3287 (1994).
- [29] В.А. Пустоваров, В.Ю. Иванов, М. Кирм, А.В. Кружалов, А.В. Коротаев, Г. Цимерер. ФТТ **43**, 1189 (2001).
- [30] Б.Р. Намозов, М.Э. Фоминич, В.В. Мюрк, Р.И. Захарчени. ФТТ **40**, 910 (1998).
- [31] W.B. White, M. Matsumura, D.G. Linnehan, T. Furukawa, B.K. Chandrasekhar. American Mineralogist. **71**, 1415 (1986).