

08,09

## Люминесценция примесных $\text{Ce}^{3+}$ центров в кристаллах $\text{KN}_2\text{PO}_4 : \text{Ce}$

© В.А. Пустоваров<sup>1</sup>, И.Н. Огородников<sup>1</sup>, С.И. Омельков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Institute of Physics, University of Tartu, Tartu, Estonia

E-mail: vpustovarov@bk.ru

(Поступила в Редакцию 28 июня 2017 г.)

Спектры фото-, рентгено- и катодолюминесценции монокристаллов  $\text{KN}_2\text{PO}_4 : \text{Ce}$  содержат неэлементарную полосу излучения с энергией 3.55 eV и временем затухания 27–33 ns. Она сформирована быстрыми излучательными межконфигурационными  $d \rightarrow f$  переходами между возбужденным и основным состояниями ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , причем основное расщеплено кристаллическим полем. В исследованном диапазоне концентраций ( $0.5\text{--}3 \cdot 10^{-2}$  mass. %) ионы  $\text{Ce}^{3+}$  входят в кристаллическую решетку  $\text{KN}_2\text{PO}_4 : \text{Ce}$  как ионы замещения. Локальная компенсация заряда реализована дефектами кристаллической структуры, вызывающими люминесценцию с большим стоксовым сдвигом в районе 2.4–2.2 eV. Наличие дефектов водородной подрешетки снижает эффективность транспорта энергии свободными носителями заряда к центрам свечения. Взаимодействие дефектов и примесных центров проявляется как медленное инерционное разгорание выхода стационарной рентгенолюминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  центров.

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (базовая часть государственного задания, проект 3.8302.2017/8.9), грантом STSM от COST Action TD1401 „FAST“ и Estonian Research Council (проекты PUT1081 и IUT2-26).

Результаты ИКЛ получены в рамках короткой исследовательской миссии (short-time scientific mission, STSM), поддержанной COST Action TD1401 „FAST“. Исследование рентгенолюминесценции проведено в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения в Институте ядерной физики СО РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45301.205

### 1. Введение

Нелинейные оптические кристаллы семейства дигидрофосфатов, в частности,  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP) находят широкое применение в коротковолновой лазерной технике, нелинейной и интегральной оптике в качестве объемных электрооптических приборов (оптические модуляторы, затворы, дефлекторы), оптических сред для преобразования частоты лазерного излучения, оптических параметрических осцилляторов и волноводов [1]. KDP отличаются высокой эффективностью нелинейного преобразования и широкой полосой оптической прозрачности в диапазоне 176–1550 nm [2–4]. Хорошо развитая технология выращивания объемных кристаллов KDP высокого оптического качества из водного раствора (размерами до  $410 \times 410 \times 100$  mm) позволяет использовать их в лазерных системах управляемого термоядерного синтеза в различных проектах, реализуемых в настоящее время в нескольких странах. Однако при воздействии мощного лазерного излучения в кристалле происходит образование различных дефектов, определяющих рост оптического поглощения и, как следствие, деградацию параметров приборов.

Одним из независимых методов контроля дефектов является люминесцентный метод. В последние четыре десятилетия усилия многих научных коллективов были направлены на изучение люминесценции и оптических

свойств KDP. Кристалл обладает низкотемпературной собственной люминесценцией, но при комнатной температуре она потушена, что связано с наличием в KDP дефектов водородной подрешетки, которые служат центрами эффективной безызлучательной рекомбинации [5,6]. Предпринимались многочисленные попытки повысить температурную стабильность люминесценции KDP путем легирования кристалла различными примесями. Однако долгое время это не давало результата, поскольку концентрация собственных дефектов водородной подрешетки KDP намного превышает возможные концентрации легирующих примесей. В результате этого перенос энергии электронных возбуждений от матрицы к примесным ионам становится неэффективным.

Лишь в 1994 г. была обнаружена люминесценция примесных ионов  $\text{Tl}^+$  в легированных кристаллах  $\text{KDP} : \text{Tl}$ , проявляющаяся при комнатной температуре [7]. Далее в развитие этих исследований в работах [8,9] была показана непосредственная связь люминесценции примесных ионов  $\text{Tl}^+$  с дефектами водородной подрешетки KDP.

Целью настоящей работы является спектрально-кинетическое исследование люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и дефектов кристаллической структуры в кристаллах KDP с использованием комплекса спектроскопических методик с временным разрешением, в том числе при возбуждении люминесценции в широкой области энергий вакуумного ультрафиолетового диапазона.

## 2. Объекты и методы исследования

Монокристаллы дигидрофосфата калия, легированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$  (KDP : Ce), были выращены в Институте монокристаллов НАНУ (Харьков, Украина). Технология выращивания, методы и результаты аттестации кристаллов KDP подробно изложены в работах [10–12]. Кристаллическая структура KDP подробно описана в работе [13]. Образцы KDP : Ce для спектроскопических исследований были приготовлены в виде плоскопараллельных пластинок размерами  $10 \times 10 \times 1.5$  mm. Пластины вырезались из наиболее совершенной и бездефектной части выращенной кристаллической булы, затем полировались до оптического качества. Концентрация ионов церия в исследованных образцах составляла 0.005, 0.01 и 0.03 mass.%. В спектрах поглощения KDP : Ce, измеренных в диапазоне 190–1000 nm, селективные полосы отсутствуют, наблюдается лишь слабое монотонное увеличение оптической плотности в коротковолновой области до значения 0.2 при 190 nm.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) в области 1.5–5.0 eV, спектры возбуждения ФЛ в области 3.7–21.0 eV и кинетика затухания ФЛ были измерены с применением синхротронного излучения (СИ) на станции SUPERLUMI (Лаборатория HASYLAB Немецкого электронного синхротрона DESY, Гамбург). Спектры ФЛ были измерены с применением 0.3-м монохроматора модели ARC Spectra Pro-308i и фотоэлектронного умножителя R6358P (Hamamatsu). Временное разрешение детектирующей системы составляло 0.8 ns (FWHM) [14]. Для измерения спектров возбуждения ФЛ в области низких энергий (2.8–5.5 eV) использовалась 400 W дейтериевая газоразрядная лампа и призменный двойной монохроматор ДМР-4. Спектры возбуждения ФЛ нормировались на равное число возбуждающих фотонов с применением салицилата натрия или желтого люмогена. Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) были измерены с применением рентгеновского аппарата УРС-55А (Cu-анод, 30 kV, 10 mA), монохроматора МДР-23 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106. Все представленные спектры люминесценции нормированы на спектральную чувствительность применяемой системы регистрации.

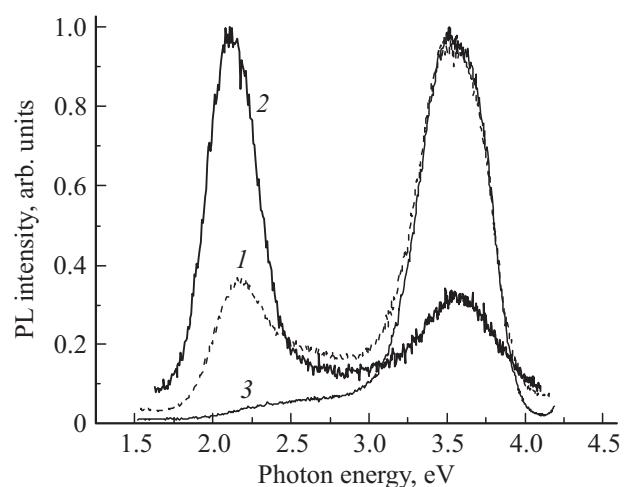
Кроме того, был проведен цикл экспериментов с временным разрешением. Спектры РЛ и кинетика затухания РЛ измерялись с использованием синхротронного излучения (накопитель VEPP-3, Институт ядерной физики им. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия [15]). Длительность (FWHM) и период следования возбуждающих импульсов синхротронного излучения (СИ) составляли 1 и 124 ns соответственно. Спектры и кинетика затухания импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) регистрировались с использованием импульсного электронного ускорителя типа Радан-330А (максимальная энергия электронов 120 keV, длительность импульса 200 ps, частота 5 Hz). В качестве системы регистрации использовался 0.3-метровый монохроматор Andor Shamrock 303i, оснащенный детектором MCP-РМТ или охлаждаемой

ССD-камерой. Спектры ИКЛ были скорректированы на спектральную чувствительность системы регистрации. Измерения проводились в Институте физики Тартуского университета (Тарту, Эстония) [16]. Для измерения кинетики затухания ФЛ использовался лазер типа DTC-389 ( $\lambda_{\text{exc}} = 263$  nm (4.715 eV), частота импульсов 1000 Hz, мощность  $12 \mu\text{J}$ ), измерения проведены в Уральском федеральном университете.

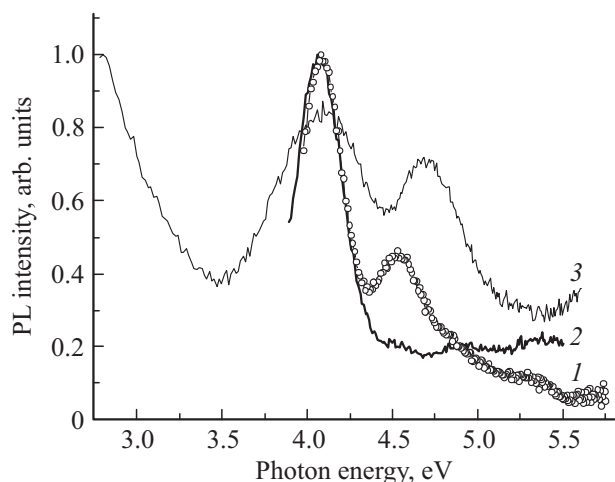
## 3. Результаты экспериментов и обсуждение

Спектры ФЛ при комнатной температуре при селективном возбуждении фотонами различных энергий представлены на рис. 1. Как следует из рисунка, спектры содержат две широкие полосы при энергиях 3.55 eV (FWHM = 0.52 eV) и 2.2–2.3 eV (FWHM = 0.40 eV), относительная интенсивность которых зависит как от концентрации примесных  $\text{Ce}^{3+}$  центров, так и от энергии возбуждающих фотонов  $E_{\text{exc}}$ . Следует отметить, что с ростом концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  интенсивность полосы 2.2–2.3 eV незначительно возрастает. Кроме того, отметим неэлементарность полосы 3.55 eV.

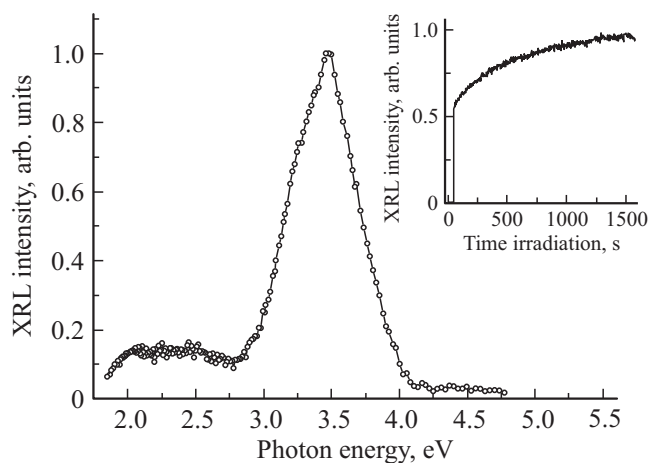
Спектры возбуждения ФЛ представлены на рис. 2. Свечение 3.55 eV наиболее эффективно возбуждается в области 4.1 eV и его выход постепенно падает с ростом энергии  $E_{\text{exc}}$ . Стоксов сдвиг полосы ФЛ 3.55 eV относительно максимума спектра возбуждения ФЛ составляет  $\sim 0.6$  eV. При низкой концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в спектре возбуждения ФЛ следует отметить полосу в области 4.6 eV. Спектры ФЛ, представленные на рис. 1, записаны при возбуждении фотонами с энергиями именно в районе этой полосы. Типичный спектр возбуждения ФЛ для низкоэнергетической полосы 2.2 eV в кристаллах KDP : Ce с разной концентрацией примесных  $\text{Ce}^{3+}$



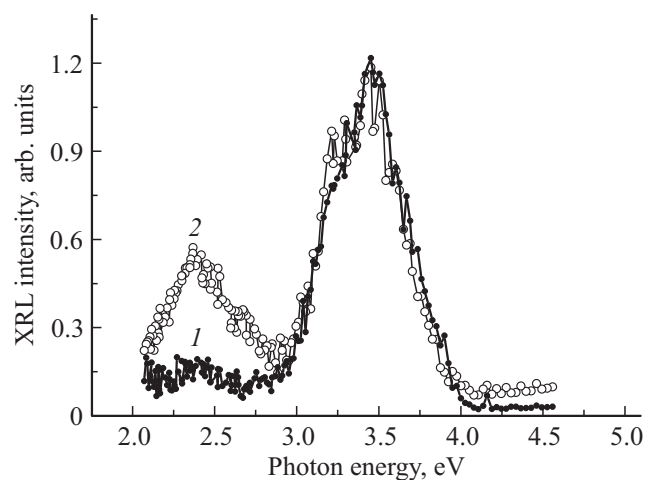
**Рис. 1.** Нормированные спектры ФЛ кристаллов KDP : Ce с различной концентрацией  $\text{Ce}^{3+}$  ионов,  $T = 295$  K: 1 —  $0.5 \cdot 10^{-2}\%$ ,  $E_{\text{exc}} = 4.6$  eV; 2 —  $1 \cdot 10^{-2}\%$ ,  $E_{\text{exc}} = 4.78$  eV; 3 —  $3 \cdot 10^{-2}\%$ ,  $E_{\text{exc}} = 4.52$  eV.



**Рис. 2.** Нормированные спектры возбуждения ФЛ кристаллов  $KDP : Ce$  с различной концентрацией  $Ce^{3+}$  ионов: 1 —  $E_{emis} = 3.55$  eV,  $0.5 \cdot 10^{-2}\%$ ; 2 —  $E_{emis} = 3.55$  eV,  $1 \cdot 10^{-2}\%$ ; 3 —  $E_{emis} = 2.2$  eV,  $1 \cdot 10^{-2}\%$ .



**Рис. 3.** Спектр РЛ  $KDP : Ce$  ( $0.5 \cdot 10^{-2}\%$ ). На вставке: зависимость выхода РЛ от времени облучения,  $E_{emis} = 3.55$  eV,  $T = 295$  K.

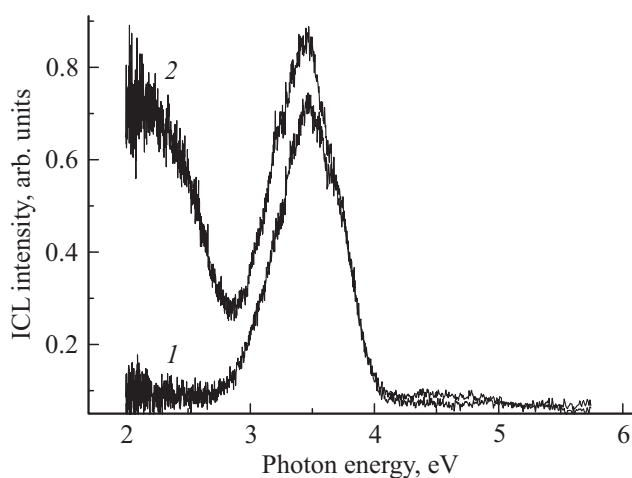


**Рис. 4.** Нормированные времяразрешенные спектры РЛ  $KDP : Ce$  ( $0.5 \cdot 10^{-2}\%$ ), измеренные в момент окончания возбуждающего импульса СИ (1) и с задержкой 82 ns (2).

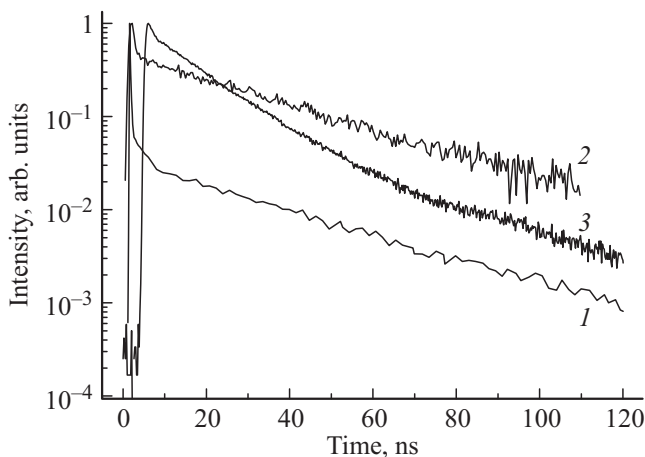
центров представлен на рис. 2, кривая 3. Он отличается от спектров возбуждения полосы 3.55 eV и содержит максимумы в области 4.0–4.2 и 4.7 eV. Кроме этого, наблюдается подъем в области меньших энергий. Поэтому логично, что при возбуждении фотонами с энергией  $E_{exc} = 4.7$  eV в спектре ФЛ доминирует низкоэнергетическая полоса 2.2 eV (рис. 1, кривая 2).

Спектр люминесценции  $KDP : Ce$  при возбуждении синхротронным рентгеновским излучением представлен на рис. 3. Как и спектры ФЛ, этот спектр РЛ содержит интенсивную неэлементарную полосу в области 3.55 eV и полосу в области  $\sim 2.3$  eV. Кинетика затухания РЛ в полосе 3.55 eV описывается моноэкспоненциальным законом с временем затухания  $\tau = 27 \pm 1$  ns. Кинетика затухания РЛ в полосе 2.3 eV имеет время затухания микросекундного диапазона вне пределов измерения экспериментальной установки. Различие во времени затухания РЛ этих полос хорошо проявляется во времяразрешенных спектрах РЛ, рис. 4. Относительная интенсивность полосы 2.3 eV возрастает при измерении РЛ с задержкой 82 ns относительно возбуждающего импульса СИ.

Времяразрешенные спектры ИКЛ также, как и спектры РЛ, содержат интенсивную неэлементарную полосу в области 3.5 eV и полосу в области  $\sim 2.2$  eV (рис. 5). Кинетика затухания ИКЛ в полосе 3.5 eV описывается моноэкспоненциальным законом с временем затухания  $\tau = 34 \pm 1$  ns (рис. 6), в то время как кинетика затухания ИКЛ в полосе 2.2 eV имеет время затухания  $\tau$  порядка  $10 \mu s$ , при этом возможно наличие и более длинных компонентов. Поэтому в спектрах ИКЛ, измеренных в широком временном окне 0–3 ms, относительная интенсивность полосы 2.2 eV значительно больше. Экспериментальные результаты при СИ-возбуждении и возбуждении импульсным электронным пучком в целом совпадают. Однако частота возбуждающих импульсов СИ составляет  $\sim 8$  MHz, а частота импульсов пучка



**Рис. 5.** Нормированные времяразрешенные спектры ИКЛ  $KDP : Ce$ , измеренные во временных окнах 0–32 ns (1) и 0–3 ms (2).



**Рис. 6.** Кинетика затухания ИКЛ (1) и РЛ (2) в полосе  $E_{\text{emis}} = 3.5 \text{ eV}$  при  $T = 295 \text{ K}$ , кинетика затухания ФЛ (3) ( $E_{\text{exc}} = 7.75 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{emis}} = 5.25 \text{ eV}$ ,  $T = 9.2 \text{ K}$ ) кристаллов KDP:Ce ( $3 \cdot 10^{-2}\%$ ).

электронов 5 Hz. Поэтому время затухания люминесценции для СИ-возбуждения меньше. Это известный эффект высокочастотного возбуждения, аналитическое описание которого представлено в работе [17], а его проявление в сцинтилляционных кристаллах достаточно хорошо изучено, в частности, в  $\text{LaBr}_3 : \text{Ce}$  [18] и  $\text{SrJ}_2 : \text{Eu}$  [19].

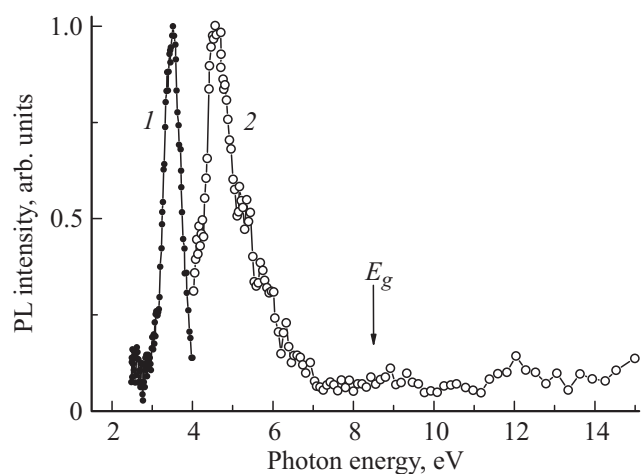
Как следует из рис. 6, кинетика затухания ИКЛ и РЛ содержат также быстрый компонент, время затухания ( $\tau$ ) которого меньше длительности возбуждающего импульса (длительность импульса СИ (FWHM) в данных экспериментах составляла  $\sim 1.5 \text{ ns}$ , длительность электронного импульса  $\sim 200 \text{ ps}$ ). Такой быстрый компонент в кинетике затухания ИКЛ с  $\tau < 1 \text{ ns}$  наблюдался во многих широкозонных диэлектриках при возбуждении ИКЛ импульсами электронов наносекундной длительности и связывался с проявлением внутризонной люминесценции [20]. В последнее время быстрая внутризонная люминесценция интенсивно изучается с применением пикосекундных электронных пучков [16]. Здесь же мы отметим только наличие такого же быстрого компонента в кинетике затухания РЛ при возбуждении мощными импульсами СИ, на что исследователями ранее не обращалось внимание ввиду незначительного вклада этого компонента на фоне яркой РЛ исследуемых кристаллов.

Чтобы определить кинетику затухания люминесценции для полосы в области 2.2–2.4 eV при селективном фотонном возбуждении мы использовали лазер с длиной волны 263 nm (4.71 eV). Такая длина волны приходится на максимум спектра возбуждения ФЛ этой полосы (рис. 2, кривая 3). Начальный этап кинетики затухания ФЛ при таком лазерном возбуждении описывается моноэкспоненциальным законом и при комнатной температуре  $\tau \sim 0.6 \mu\text{s}$ , кроме того, кинетика затухания содержит компоненты  $\mu\text{s}$ -диапазона. В то же время постоянная времени затухания и РЛ, и ИКЛ содержат лишь компоненты  $\mu\text{s}$ -диапазона. Из этого следует, что полоса

2.2–2.4 eV, связанная с люминесценцией дефектов в KDP, имеет комплексный характер.

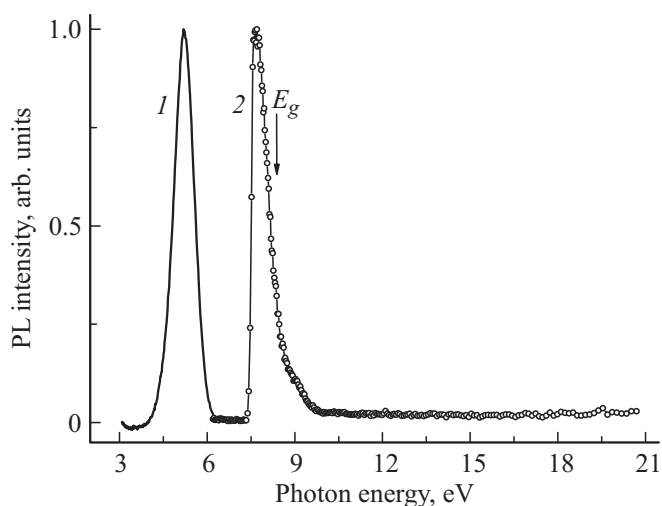
Таким образом, результаты всех спектрально-кинетических люминесцентных исследований KDP:Ce соответствуют типичным экспериментальным и расчетным спектроскопическим проявлениям ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в широкощелевых неорганических кристаллах [18,21–23]. Неэлементарная полоса 3.55 eV в спектрах ФЛ, РЛ, ИКЛ кристаллов KDP:Ce формируется излучательными межконфигурационными  $d \rightarrow f$  переходами с возбужденного  $d$ -состояния в основное состояние ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , расщепленное кристаллическим полем на  $F_{5/2}$ ,  $F_{7/2}$  термы. Ион  $\text{Ce}^{3+}$  в исследованном диапазоне концентраций входит в кристаллическую решетку KDP как ион замещения. Для компенсации локального избыточного заряда образуются точечные дефекты кристаллической структуры. Возможно, такие дефекты проявляются в низкоэнергетической части спектров люминесценции с большим стоковым сдвигом в области 2.2–2.4 eV. Однако четкой корреляции между концентрацией примесных  $\text{Ce}^{3+}$  ионов и концентрацией дефектов, контролируемой по выходу стоковой ФЛ, не отмечается. Возможно, наряду с примесной люминесценцией мы наблюдаем ростовые дефекты кристаллической решетки, фотолюминесцентные исследования которых представлены в работе [24].

На рис. 7 представлены времяразрешенные спектры ФЛ и возбуждения ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$ -центров в широкой области энергий. ФЛ эффективно возбуждается, когда реализуются внутризонные  $d \rightarrow f$  переходы (область 4–6 eV). Далее с ростом энергии  $E_{\text{exc}}$  эффективность возбуждения ФЛ падает и ФЛ практически не возбуждается в области края фундаментального поглощения и межзонных переходов (напомним, в кристаллах KDP  $E_g = 8.0\text{--}8.8 \text{ eV}$  [5,24]). В то же время при низкой температуре в кристаллах KDP:Ce ярко проявляется полоса свечения автолокализованных экситонов (АЛЭ)



**Рис. 7.** Времяразрешенные спектры ФЛ при  $E_{\text{exc}} = 4.35 \text{ eV}$  (1) и возбуждения ФЛ для  $E_{\text{emis}} = 3.5 \text{ eV}$  (2) KDP:Ce ( $3 \cdot 10^{-2}\%$ ), измеренные во временном окне 0–15 ns,  $T = 295 \text{ K}$ .





**Рис. 8.** Спектры ФЛ при  $E_{\text{exc}} = 7.75 \text{ eV}$  (1) и возбуждения ФЛ в полосе  $E_{\text{emis}} = 5.25 \text{ eV}$  (2)  $\text{KDP} : \text{Ce}$  ( $3 \cdot 10^{-2}\%$ ) при  $T = 9.2 \text{ K}$ .

в области  $5.25 \text{ eV}$  с характерным спектром возбуждения, в то же время ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$ -центров отсутствует (рис. 8). (Свойства и природа люминесценции АЛЭ в КДР детально исследованы в работе [5].) Свечение АЛЭ  $5.25 \text{ eV}$  эффективно возбуждается в области края фундаментального поглощения и его выход резко падает при создании отдельных электронно-дырочных пар. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ, представленные на рис. 8, а также кинетика затухания ФЛ АЛЭ (рис. 6, кривая 3, времена затухания  $\tau_1 = 6.2 \text{ ns}$ ,  $\tau_2 = 19.5 \text{ ns}$ ) совершенно точно воспроизводят результаты работы [5], полученные для чистых кристаллов КДР. Из представленных данных следует, во-первых, что при низких температурах передача энергии от АЛЭ к примесному  $\text{Ce}^{3+}$ -центру не реализуется, во-вторых, эффективность транспорта зонных носителей заряда в  $\text{KDP} : \text{Ce}$  при комнатной температуре, когда АЛЭ термически ионизованы, крайне низка. Наиболее вероятно это связано с захватом носителей заряда на дефекты водородной подрешетки, которые, как показано в [5,6], служат в КДР центрами эффективной безызлучательной рекомбинации.

Для пояснения этого вопроса обратимся к рис. 3. На вставке показана зависимость выхода РЛ примесных центров от времени облучения. После начальной интенсивности РЛ в момент включения рентгеновского источника наблюдается инерционный рост РЛ со временем облучения. Такой яркий эффект разгорания РЛ (в единицы—десятки раз) впервые был обнаружен нами в кристаллах  $\text{KDP} : \text{Tl}$  [8], а математическая модель процесса была предложена в работе [9]. Эффект связан со специфическими особенностями низкой энергии водородной связи в кристаллах КДР.

Под воздействием рентгеновского излучения происходит формирование пар антиморфных френкелевских дефектов в виде междуузельного иона  $\text{H}^+$  (так называемый D-дефект) и водородной вакансии (L-дефект). Эти де-

фекты играют роль прекурсоров: после захвата зонного электрона D-дефект превращается в высокоподвижный междуузельный атом водорода ( $\text{H}^0$ -центр), а L-дефект после захвата дырки превращается в A-радикал. Такие дефекты в кристаллах группы КДР идентифицированы методами оптической спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса [25]. В чистых кристаллах КДР рекомбинация зонных электронов на A-радикалах происходит безызлучательно [4,5,23]. Однако в примесных кристаллах  $\text{KDP} : \text{Ce}$ , если A-радикал находится в ближайшей окрестности примесного иона, возможен безызлучательный перенос энергии, выделяющейся при вышеупомянутой электронной рекомбинации, на примесный ион  $\text{Ce}^{3+}$ . Это приводит к переводу иона  $\text{Ce}^{3+}$  в возбужденное состояние с последующей его излучательной релаксацией в полосе  $3.55 \text{ eV}$ . Переходные инерционные процессы, наблюдаемые при возбуждении рентгеновским излучением, обусловлены двумя конкурирующими процессами. Первый процесс связан с наличием термостимулированной подвижности  $\text{H}^0$ -дефектов, что приводит к „залечиванию“ кристаллической решетки и уменьшению числа френкелевских пар дефектов. Второй процесс обуславливает увеличение числа френкелевских пар дефектов водородной подрешетки вследствие стационарного воздействия рентгеновского излучения.

Таким образом, введение люминесцентного зонда в КДР в виде примесных ионов  $\text{Ce}^{3+}$  позволяет, как и в кристаллах  $\text{KDP} : \text{Tl}^+$ , независимым способом контролировать образование дефектов водородной подрешетки.

#### 4. Заключение

С применением комплекса спектроскопических люминесцентных методик с наносекундным временным разрешением при возбуждении люминесценции в широкой области энергий с применением синхротронного излучения ( $3\text{--}21 \text{ eV}$ ) исследована люминесценция кристаллов  $\text{KDP} : \text{Ce}$ . Неэлементарная полоса  $3.55 \text{ eV}$  в спектрах фото-, рентгено-, катодолуминесценции со временем затухания  $27\text{--}33 \text{ ns}$  (в зависимости от вида возбуждения) формируется излучательными межконфигурационными  $d \rightarrow f$  переходами из возбужденного  $d$ -состояния в расщепленное кристаллическим полем основное состояние ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Ионы  $\text{Ce}^{3+}$  в исследованном диапазоне концентраций ( $0.5\text{--}3 \cdot 10^{-2} \text{ mass}\%$ ) входят в кристаллическую решетку КДР, как ионы замещения. Для компенсации локального избыточного заряда образуются точечные дефекты кристаллической структуры, формирующие в низкоэнергетической части спектров люминесценции полосы в области  $2.2\text{--}2.4 \text{ eV}$  с большим стоковым сдвигом. Наличие таких дефектов и ростовых дефектов резко снижает эффективность транспорта зонных носителей заряда к центрам свечения. Взаимодействие дефектов водородной подрешетки, образующихся под действием возбуждающего рентгеновского излучения, и примесных центров проявляется в инерционном разгорании выхода стационарной РЛ  $\text{Ce}^{3+}$ -центров.

## Список литературы

- [1] L.N. Rashkovich. KDP — Family Single Crystals. A. Hilger, Philadelphia (1991). 202 p.
- [2] W.L. Smith. Appl. Opt. **16**, 7, 1798 (1977).
- [3] D. Eimer. Ferroelectrics **72**, 95 (1987).
- [4] И.В. Шнайштейн, Б.А. Струков. ФТТ **48**, 11, 2022 (2006).
- [5] И.Н. Огородников, М. Кирм, В.А. Пустоваров, В.С. Черемных. Оптика и спектроскопия. **95**, 413 (2003).
- [6] I.N. Ogorodnikov, M. Kirm, V.A. Pustovarov. Rad. Meas. **42**, 746 (2007).
- [7] I. Fujita. Phys. Rev. B **49**, 6462 (1994).
- [8] I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, V.M. Puzikov, V.I. Salo, A.P. Voronov. Opt. Mater. **34**, 1522 (2012).
- [9] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров. ЖЭТФ **151**, 3, 695 (2017).
- [10] A.P. Voronov, V.I. Salo, V.M. Puzikov, V.F. Tkachenko, Y.T. Vyday. Crystallogr. Rep. **51**, 696 (2006).
- [11] A.P. Voronov, Y.T. Vyday, V.I. Salo, V.M. Puzikov, S.I. Bondarenko. Rad. Meas. **42**, 553 (2007).
- [12] V.I. Salo, V.F. Tkachenko, A.P. Voronov, V.M. Puzikov, V.A. Tsurikov. Functional Mater. **12**, 658 (2005).
- [13] Г.Л. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупова. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [14] G. Zimmerer. Rad. Meas. **42**, 859 (2007).
- [15] V.A. Pustovarov, E.I. Zinin, A.L. Krymov, B.V. Shulgin. Rev. Sci. Instrum. **63**, 6, 3521 (1992).
- [16] S.I. Omelkov, V. Nagirnyi, A.N. Vasil'ev, M. Kirm. J. Lumin. **176**, 309 (2016).
- [17] D. Wisniewski, L.A. Boatner. IEEE Trans. Nucl. Sci. **56**, 6, 38 (2009).
- [18] В.А. Пустоваров, А.Н. Разумов, Д.И. Выпринцев. ФТТ **56**, 343 (2014).
- [19] V.A. Pustovarov, I.N. Ogorodnikov, A.A. Goloshumova, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev. Opt. Mater. **34**, 5, 926 (2012).
- [20] Д.И. Вайсбурд, Б.Н. Семи́н, Э.Г. Таванов, С.Б. Матлис, И.Н. Балычев, Г.И. Герина. Высокоэнергетическая электроника твердого тела. Наука, Новосибирск (1982). 220 с.
- [21] P. Dorenbos. Phys. Rev. B **64**, 125117 (2001).
- [22] E.V.D. van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, K.W. Krämer, H.U. Güdel. Phys. Rev. B **68**, 045108 (2003).
- [23] V.N. Makhov, M. Kirm, G. Stryganyuk, S. Vielhauer, G. Zimmerer, B.Z. Malkin, O.V. Solovyev, S.L. Korableva. J. Lumin. **132**, 418 (2012).
- [24] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, Б.В. Шульгин, В.Т. Куанышев, М.К. Сатыбалдиева. Оптика и спектроскопия. **91**, 2, 243 (2001).
- [25] K.A. Müller. Ferroelectrics **72**, 273 (1987).