

04,09

Правило Урбаха и оценка ширины запрещенной зоны в молибдатах

© Ф.Д. Федюнин¹, Д.А. Спасский²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

² Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: daspassky@gmail.com

Поступила в Редакцию 6 марта 2020 г.

В окончательной редакции 6 марта 2020 г.

Принята к публикации 1 апреля 2020 г.

В настоящей работе проведено исследование температурной зависимости края фундаментального поглощения молибдатов CaMoO_4 , SrMoO_4 , PbMoO_4 , Pb_2MoO_5 и MgMoO_4 . Полученные зависимости были аппроксимированы с использованием формулы Урбаха. Показано, что параметр E_0 , полученный в результате аппроксимации, может быть использован для оценки ширины запрещенной зоны молибдатов.

Ключевые слова: правило Урбаха, молибдаты, экситоны, ширина запрещенной зоны.

DOI: 10.21883/FTT.2020.08.49598.052

1. Введение

Кристаллы молибдатов являются перспективными материалами для применения в качестве криогенных сцинтилляционных детекторов [1–5]. Такие детекторы используются для регистрации редких событий, например, двойного бета распада ($2\nu\beta\beta$), двойного безнейтринного бета распада ($0\nu\beta\beta$) и взаимодействия вещества с темной материей. Интерес к молибдатам обуславливается тем, что изотоп молибдена ^{100}Mo является потенциальным источником двойного безнейтринного бета распада благодаря совокупности свойств, таких как высокая энергия процесса, большая изотопная распространенность ^{100}Mo , малое предполагаемое время полураспада [6,7]. Таким образом, существенным достоинством кристаллов молибдатов является то, что они представляют собой как источник редкого события (например, $0\nu\beta\beta$), так и его детектор, что позволяет минимизировать энергетические потери и увеличить вероятность регистрации события.

В настоящее время целый ряд молибдатов рассматривается на роль сцинтиллятора для криогенных болометров [8,9]. Однако, изученные молибдаты наряду с достоинствами, имеют также свои недостатки. Например, молибдат кальция характеризуется наиболее высоким значением сцинтилляционного выхода среди молибдатов (до 10000 phot/MeV в криогенных условиях), однако наличие у катиона изотопа ^{48}Ca , который является источником процесса $2\nu\beta\beta$, создает неустраняемый фон при регистрации процесса $0\nu\beta\beta$. Проблема наличия радиоактивных изотопов характерна и для других катионов в молибдатах, например свинца, стронция, кадмия. Молибдаты с легкими катионами (Li, Na, Mg) лишены этого недостатка, однако молибдаты лития и магния характеризуются низкими значениями светового выхода,

а монокристаллы молибдатов натрия и лития достаточно сложны в обработке [10–13]. Таким образом, проблема выбора наиболее подходящего кристалла до сих пор остается актуальной.

Экситоны играют важную роль в сцинтилляционном процессе молибдатов. Так, люминесценция молибдатов связана с излучательной рекомбинацией экситонов, автолокализованных на MoO_4^{2-} комплексах [14–17]. Как правило, сцинтилляционный выход молибдатов с собственной люминесценцией автолокализованных экситонов практически не уменьшается в результате захвата электронов и дырок на мелких ловушках, а также в результате их автолокализации [18–20]. Это является преимуществом перед традиционными сцинтилляторами с активаторной люминесценцией (например, NaI:Tl , CsI:Tl , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, и т.д.), сцинтилляционный выход которых существенно уменьшается при понижении температуры [21–24].

Одним из проявлений существования экситонов в кристаллах является характерная форма края фундаментального поглощения (ФП). Экситон-фононное взаимодействие определяет экспоненциальную форму края ФП, а также смещение края при изменении температуры [25]. При этом температурная зависимость края ФП может быть описана правилом Урбаха [26–29]. Насколько нам известно, ранее исследования соответствия формы края ФП правилу Урбаха были проведены только для кристаллов молибдата свинца [30,31] и магния [15].

Целью работы являлось исследование температурной зависимости края фундаментального поглощения и ее аппроксимация согласно правилу Урбаха, а также анализ возможности использования результатов аппроксимации для оценки ширины запрещенной зоны молибдатов CaMoO_4 , SrMoO_4 , PbMoO_4 , Pb_2MoO_5 и MgMoO_4 .

2. Техника эксперимента

Спектры поглощения и отражения монокристаллических плоскопараллельных пластин молибдатов были измерены с использованием спектрофотометра Perkin–Elmer Lambda-950 в температурном диапазоне 77–500 К. Образцы были помещены в оптический вакуумный криостат Cryotrade LN-120. Контроль и управление температурой осуществлялись с использованием температурного контроллера LakeShore-335.

Кристаллы были выращены методом Чохральского (CaMoO_4 , SrMoO_4 , PbMoO_4 , MgMoO_4), а также модифицированным методом Чохральского с низким температурным градиентом (Pb_2MoO_5). Кристалл CaMoO_4 был выращен в ФОМОС-Материалс, кристаллы SrMoO_4 и MgMoO_4 — в ИОФ РАН им. А.М. Прохорова, Pb_2MoO_5 — в ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева, PbMoO_4 — во ВНИИСИМС. Измерения были проведены для полированных плоскопараллельных пластин монокристаллов CaMoO_4 толщиной 2 mm, SrMoO_4 толщиной 1.8 mm, PbMoO_4 толщиной 1.1 mm, а также для плоскопараллельных сколов монокристаллов MgMoO_4 толщиной 0.6 mm и Pb_2MoO_5 толщиной 0.4 mm. Исследованные кристаллы молибдатов характеризуются разной кристаллической структурой. Кристаллы CaMoO_4 , SrMoO_4 и PbMoO_4 относятся к тетрагональному структурному типу шеелита; Pb_2MoO_5 относится к структурному типу ланаркита; MgMoO_4 относится к структурному типу β - MgMoO_4 [32–34].

3. Результаты

Температурные зависимости спектров поглощения молибдатов представлены на рис. 1. Резкий рост коэффициента поглощения в спектрах соответствует области края фундаментального поглощения кристаллов. При повышении температуры край ФП смещается в низкоэнергетическую область. Предположительно край ФП в молибдатах связан с созданием экситонов, а температурная зависимость края определяется изменением величины экситон-фононного взаимодействия, так что с увеличением температуры полоса экситонного поглощения уширяется. При этом поведение низкоэнергетического края полосы поглощения экситонов описывается правилом Урбаха: [25–29]:

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp\left(-\sigma(T) \frac{E_0 - E}{kT}\right), \quad (1)$$

где $\sigma(T)$ — эмпирический коэффициент наклона, α_0 — коэффициент поглощения при $E = E_0$, k — константа Больцмана, E — энергия падающего излучения, T — температура образца.

В соответствии с правилом коэффициент поглощения вещества увеличивается экспоненциально с увеличением энергии фотона, т.е. логарифмы коэффициента поглощения, построенные как функции от энергии фотона,

Таблица 1. Параметры аппроксимации температурной зависимости края фундаментального поглощения молибдатов по правилу Урбаха

Молибдаты	E_0 , eV	σ_0	α_0 , cm^{-1}	$\hbar\omega$, meV
CaMoO_4	4.76 ± 0.03	0.54	$(806 \pm 18) \cdot 10^3$	78
SrMoO_4	4.75 ± 0.01	0.50	$(893 \pm 8) \cdot 10^2$	68
PbMoO_4	3.71 ± 0.03	0.53	$(269 \pm 8) \cdot 10^2$	52
Pb_2MoO_5	4.25 ± 0.05	0.57	$(327 \pm 15) \cdot 10^4$	59
MgMoO_4	4.97 ± 0.03	0.55	$(162 \pm 5) \cdot 10^4$	90

могут быть аппроксимированы прямой. Аппроксимация производилась при помощи метода наименьших квадратов. Согласно [35], данная зависимость допускает линеаризацию путем логарифмирования уравнения, что позволяет применить метод наименьших квадратов. В результате был получен набор прямых, сходящихся в некоторой области (в идеальном случае — в точке). Для определения точки пересечения усреднялись координаты всех попарных пересечений прямых. Погрешность для E_0 и $\ln(\alpha_0)$ определялась как стандартное отклонение от среднего для точек пересечения. Погрешность для параметра α_0 определялась как произведение α_0 и относительной ошибки для величины $\ln(\alpha_0)$. Полученные в результате аппроксимации параметры E_0 и α_0 для пяти молибдатов приведены в табл. 1. Отметим, что аппроксимация спектров поглощения PbMoO_4 с использованием (1) возможна в относительно узком диапазоне значений коэффициента поглощения. Это связано с наличием в области прозрачности кристалла пика поглощения, связанного с дефектами структуры. Отметим также, что линии аппроксимации кривых, измеренных при $T = 100$ К для кристаллов PbMoO_4 и Pb_2MoO_5 , отклоняются от области схождения аппроксимирующих линий для других температур. Это может быть связано с искажением низкотемпературного края фундаментального поглощения полосами поглощения дефектов, которые расположены за краем фундаментального поглощения. Значения E_0 , определенные по кривым поглощения при температурах 200–500 К, составляют 3.75 ± 0.02 и 4.16 ± 0.01 eV для кристаллов PbMoO_4 и Pb_2MoO_5 соответственно.

В некоторых моделях, которые характеризуются взаимодействием экситона с одним типом оптических фононов, температурная зависимость коэффициента наклона может быть представлена как

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega} \text{th}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right), \quad (2)$$

где $\hbar\omega$ — энергия фононов, σ_0 — предел σ при высокой температуре [25]. Температурная зависимость $\sigma(T)$ представлена на вставках к рис. 1. Полученные в результате аппроксимации параметры $\hbar\omega$ и σ_0 приведены в табл. 1. Согласно аппроксимации значения энергии $\hbar\omega$ в молибдатах составляют 50–90 meV. Эти значения

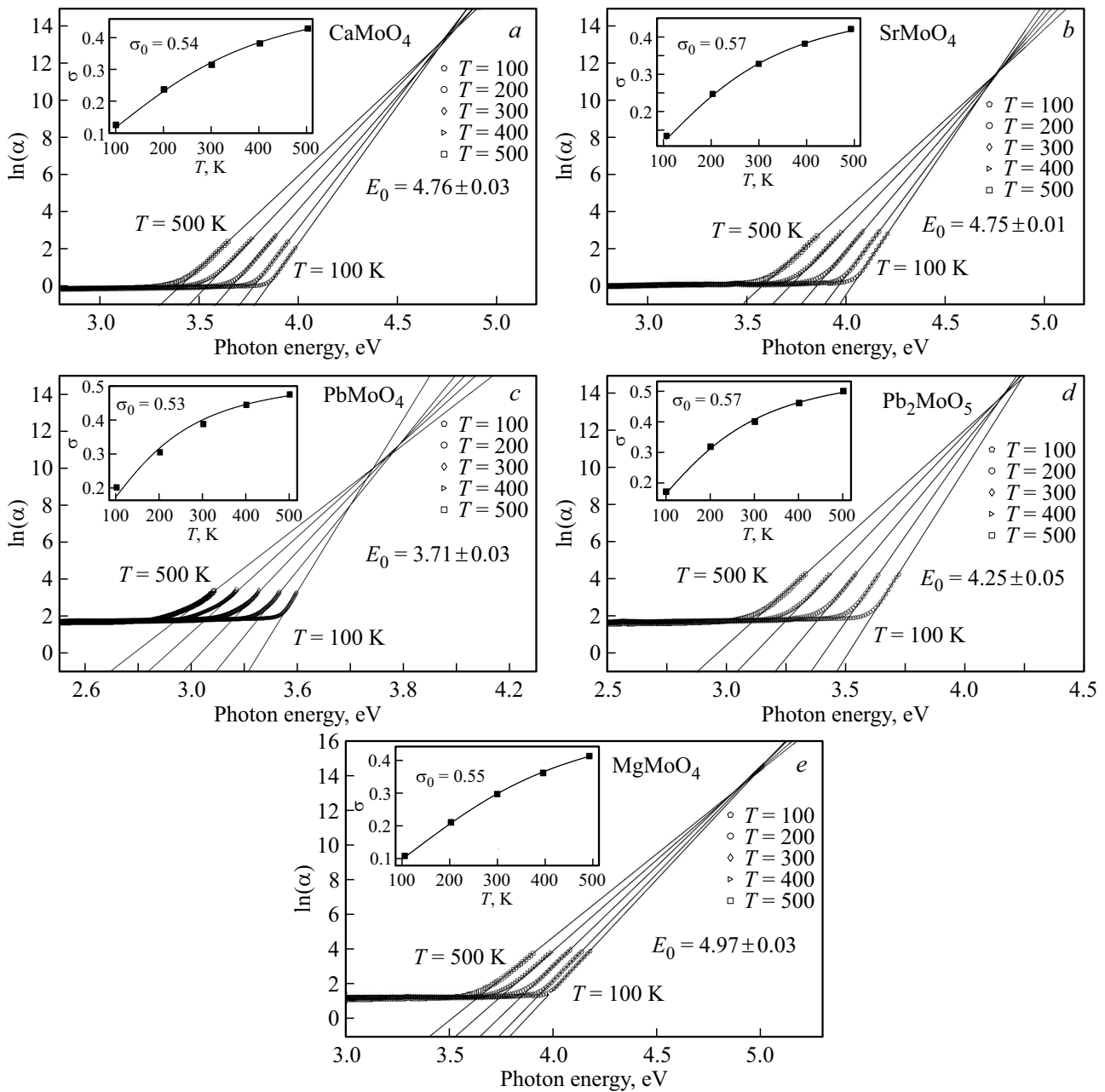


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента поглощения молибдатов. На вставках представлены зависимости $\sigma(T)$. *a* — CaMoO_4 , *b* — SrMoO_4 , *c* — PbMoO_4 , *d* — Pb_2MoO_5 , *e* — MgMoO_4 . Результаты аппроксимации представлены линиями, экспериментальные данные — точками.

соответствуют диапазону характерных для молибдатов энергий оптических фононов [36–40].

Были также измерены спектры отражения в области края ФП молибдатов. Полученные результаты представлены на рис. 2. На рисунках приведены полученные выше значения E_0 . Из представленных спектров следует, что пики отражения, соответствующие E_0 , наблюдаются для свинецсодержащих молибдатов PbMoO_4 и Pb_2MoO_5 , тогда как для остальных молибдатов первые пики в спектрах отражения на 0.5–0.6 eV смещены в высокоэнергетическую область.

4. Обсуждение

4.1. Проявление экситонов в молибдатах

Из представленных результатов следует, что температурная зависимость края ФП всех исследованных молибдатов описывается формулой (1). Ранее аппроксимация на основе экспериментальных спектров поглощения проводилась для кристаллов PbMoO_4 [30,31] и MgMoO_4 [15]. Значение E_0 , полученное для молибдата свинца 3.71 eV, согласуется с результатами предыдущих

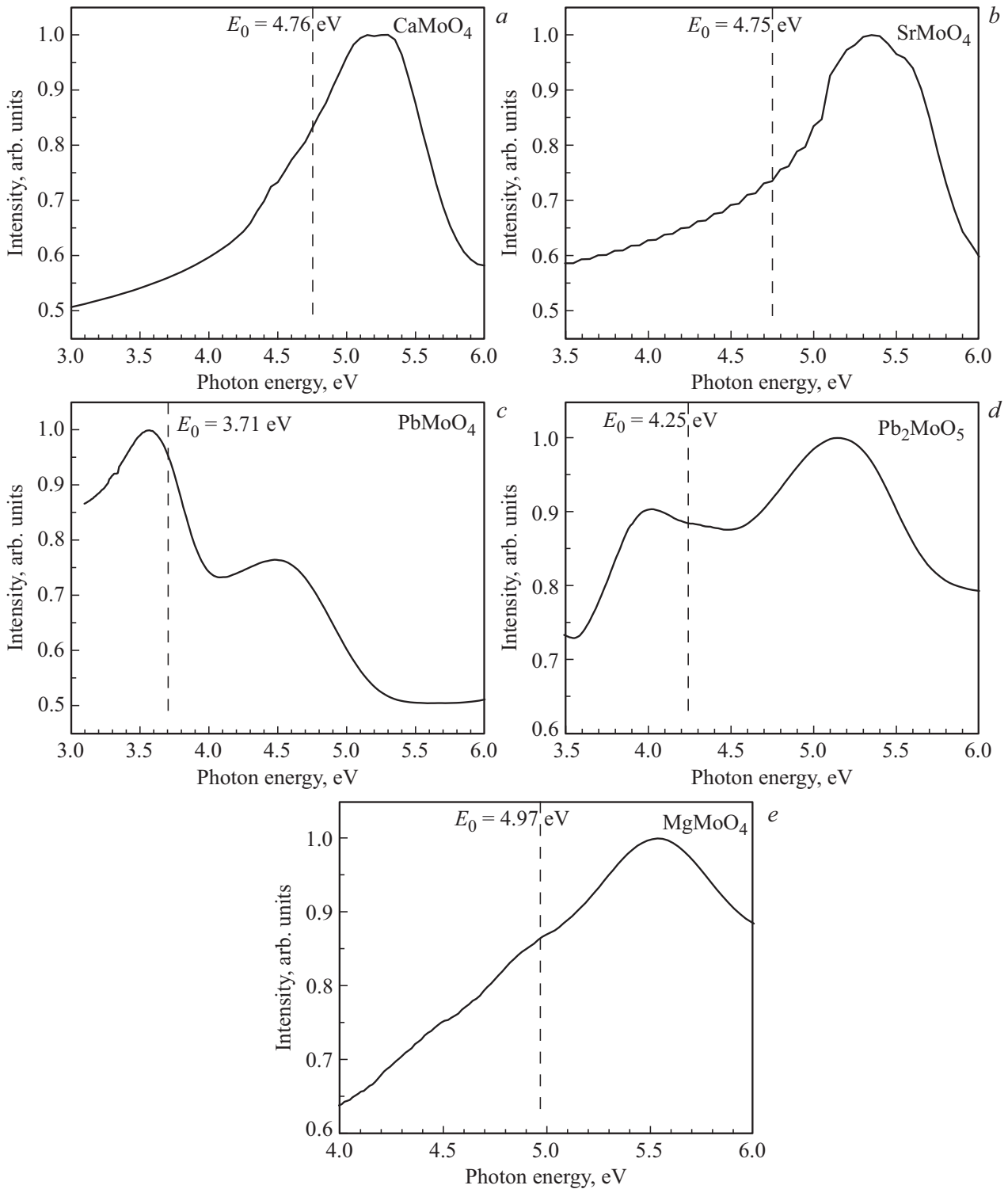


Рис. 2. Спектры отражения в области края фундаментального поглощения молибдатов, $T = 300$ К: *a* — CaMoO_4 , *b* — SrMoO_4 , *c* — PbMoO_4 , *d* — Pb_2MoO_5 , *e* — MgMoO_4 . Вертикальными линиями отмечены значения E_0 , полученные из аппроксимации по формуле Урбаха.

исследований — 3.57 eV [30] и 3.52 eV [31], несмотря на наличие полос поглощения в области прозрачности исследованного нами образца PbMoO_4 . Значения E_0 для MgMoO_4 — 4.49 eV ($T = 300$ К) и 4.57 eV

($T = 10$ К) заметно меньше, чем полученные в настоящей работе — 4.97 eV. Однако, в работе [15] значения E_0 для MgMoO_4 были получены без определения точки пересечения аппроксимирующих кривых.

Таблица 2. Литературные данные по значениям E_g молибдатов, полученных разными методами

Метод, использованный для оценки	Значение E_g , eV				
	CaMoO ₄	SrMoO ₄	MgMoO ₄	PbMoO ₄	Pb ₂ MoO ₅
Построение Таука для спектров оптического поглощения или отражения	4.16* [50] 4.5 [51] 3.30* [52] 3.725* [53] 3.68 [54] 5.07* [55]	3.51* [52] 3.72* [55] 3.98* [57] 4.182* [58] 3.7* [59] 3.9* [60] 3.92 [61] 3.98* [62] 4.16* [63]	5.15 [65] 3.23 [66]	3.20* [67] 3.14–3.19 [68] 3.21–3.24* [69] 3.12* [70] 3.85 [71] 4.03 [71]	
По данным расчетов зонной структуры	3.41 [17]	3.687 [63] 4.46 [64]	–	2.838 [72] 2.59 [17] 3.4 [42]	2.41 [41] 2.64 [42]
По положению первого пика отражения	5.1 [56]	5.3 [56]	5.2 [15]	–	–
Расчеты зонной структуры, исправленные с учетом спектров отражения [49]	4.4	4.7	–	3.3	–

Примечание. * — результаты были получены для нанопорошков.

Согласно [25] значение E_0 определяет положение низкоэнергетического экситонного пика. Пики отражения с максимумами, близкими к полученным значениям E_0 , наблюдаются только у свинецсодержащих молибдатов PbMoO₄ и Pb₂MoO₅. Отличительной особенностью PbMoO₄ является участие электронных состояний катиона в формировании дна зоны проводимости и потолка валентной зоны [30]. Также, согласно расчетам зонной структуры Pb₂MoO₅, электронные состояния $6s$ Pb принимают участие в формировании потолка валентной зоны, тогда как состояния $6p$ Pb — в формировании дна зоны проводимости [41,42]. Это позволяет предположить, что пики отражения, соответствующие значениям E_0 для PbMoO₄ и Pb₂MoO₅, представляют собой катионные экситоны, создающиеся при квазиатомарном переходе $^1S_06s^2 \rightarrow ^3P_16s6p$ на ионе свинца Pb²⁺. Катионные экситоны на Pb²⁺ также ранее наблюдались в спектрах отражения ряда других свинецсодержащих кристаллов, таких как PbWO₄, PbCO₃, PbSO₄, PbF₂, PbCl₂ [43–46]. Отметим, что значения E_0 соответствуют не точному положению максимумов первых пиков отражения PbMoO₄ и Pb₂MoO₅, а их высокоэнергетическим спадам. Однако значение E_0 должно соответствовать максимуму экситонного пика при $T \rightarrow 0$, с увеличением температуры экситонный пик смещается в область высоких температур, что объясняет наблюдаемое расхождение.

Для других молибдатов первый пик отражения существенно (на 0.5–0.6 eV) смещен в высокоэнергетическую область относительно E_0 . Это связывается с тем, что экситонные пики не проявляются в спектрах

отражения CaMoO₄, SrMoO₄ и MgMoO₄, а первые пики отражения связаны с межзонными электронными переходами из валентной зоны в зону проводимости.

Согласно [25], значение параметра σ_0 обратно пропорционально силе экситон-фононной связи. Параметр σ_0 является критерием автолокализации экситонов: при $\sigma_0 < 1$ экситоны в кристалле автолокализуются, при $\sigma_0 > 1$ экситоны в кристалле существуют в свободном состоянии. Полученные значения σ_0 заметно меньше единицы, что указывает на сильную экситон-фононную связь в молибдатах. Свечение автолокализованных экситонов представляет собой широкую полосу люминесценции с большим стоксовым сдвигом. Известно, что собственное свечение молибдатов характеризуется широкой полосой и стоксовым сдвигом и связывается с излучательной релаксацией автолокализованных экситонов [14–17]. Таким образом, вывод о сильной экситон-фононной связи, который можно сделать по результатам аппроксимации, согласуется с наблюдаемым свечением автолокализованных экситонов в молибдатах.

4.2. Оценка ширины запрещенной зоны молибдатов

Значение ширины запрещенной зоны кристалла E_g соответствует началу электронных переходов из валентной зоны в зону проводимости. E_g является фундаментальным параметром соединения, который, в частности, используется для оценки его сцинтилляционного выхода [47]. Значения E_0 , полученные в настоящей работе, могут быть использованы для оценки E_g молибдатов. Отметим, что значения E_0 будут незначительно отличаться

от E_g на величину энергии связи экситонов. Так, для молибдата цинка энергия связи экситонов была оценена как 60 meV [48].

Такой метод позволяет получить достаточно точную оценку E_g по сравнению с рядом других методов оценки, использовавшихся ранее. В табл. 2 приведены литературные данные по значениям E_g молибдатов. Как видно из таблицы, полученные значения E_g существенно отличаются друг от друга. Например, для молибдата кальция были получены значения от 3.41 до 5.1 eV. Такой разброс значений связан с особенностями использованных методов оценки. Для экспериментального определения E_g в большинстве случаев использовалось так называемое построение Таука — зависимость $(ah\nu)^{1/r}$ от $h\nu$, где α — коэффициент поглощения, а r — коэффициент, зависящий от особенностей зонной структуры кристалла [73]. Ширина запрещенной зоны определяется по пересечению экстраполяции линейного участка роста $(ah\nu)^{1/r}$ с осью абсцисс. Отметим, что метод Таука основан на упрощенном описании межзонного поглощения для случая полупроводников с параболическими ветвями зоны проводимости и валентной зоны и, строго говоря, не может применяться при наличии экситонных эффектов. Несмотря на это, его часто используют вне пределов применимости как „инженерный“ подход к оценке оптической ширины запрещенной зоны, то есть энергетического значения, при котором кристалл перестает быть прозрачным. Оптическая ширина запрещенной зоны зависит как от качества образцов, так и от параметров измерений (например, от толщины образца), что определяет наблюдаемый разброс полученных значений E_g . Значения E_g , полученные с использованием такого построения, не учитывают создание экситонов в области края ФП и дают значения меньше, чем E_0 .

В работе [56] оценка E_g для CaMoO_4 и SrMoO_4 была проведена по положению максимума первого пика в спектре отражения в области ФП. Как следует из результатов настоящей работы, первые пики отражения в этих молибдатах связаны с межзонными электронными переходами. Однако значение E_g соответствует началу межзонных переходов, в то время как при относительно слабых экситонных эффектах первый максимум поглощения (отражения) будет соответствовать переходам между первыми пиками плотностей электронных состояний в области потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Таким образом, положение первого пика отражения превышает реальное значение E_g .

Оценки, проведенные на основании теоретических расчетов зонной структуры, как правило, дают заниженные значения. Это связано с особенностями расчетов в рамках теории функционала плотности, которая обычно используется для этих целей [74].

В работе [49] E_g определялась на основе совместного анализа результатов теоретических расчетов зонной структуры и экспериментальных спектров отражения. Корректировка рассчитанной E_g проводилась путем смещения состояний зоны проводимости так, чтобы положе-

ние пиков отражения расчетного спектра соответствовало экспериментальным. Сравнение значений E_0 с E_g , полученными в [49], показывает достаточно хорошее согласие для кристалла SrMoO_4 (4.75 и 4.7 eV), тогда как для PbMoO_4 (3.71 и 3.3 eV) и CaMoO_4 (4.76 и 4.4 eV) значение E_0 заметно превышает рассчитанные E_g . Мы полагаем, что значение E_g для PbMoO_4 , полученное в [49], было недооценено. В этой работе первый пик отражения при 3.6 eV был принят соответствующим межзонным электронным переходам. Однако результаты, представленные в настоящей работе, свидетельствуют в пользу его экситонной природы. Определение причины отличия значений для CaMoO_4 требует проведения дополнительных исследований.

5. Заключение

Показано, что температурная зависимость края фундаментального поглощения молибдатов может быть аппроксимирована с использованием формулы Урбаха. Были определены значения энергии создания экситонов E_0 и параметра σ_0 . Для всех молибдатов $\sigma_0 < 1$, что свидетельствует о сильной экситон-фононной связи и является критерием автолокализации экситонов. На основе анализа литературных данных сделан вывод, что значение E_0 может быть использовано для оценки ширины запрещенной зоны E_g молибдатов. Среди молибдатов выделяются кристаллы, содержащие свинец — PbMoO_4 и Pb_2MoO_5 . Эти молибдаты характеризуются наименьшими среди исследованных молибдатов значениями E_g , а также наличием в спектрах отражения пиков, близких по энергии к E_0 . Эти пики связываются с катионными экситонами, и их появление обусловлено участием энергетических уровней Pb^{2+} в формировании дна зоны проводимости и потолка валентной зоны.

Благодарности

Авторы благодарны О.А. Бузанову за предоставление кристалла CaMoO_4 , Л.И. Ивлевой за предоставление кристаллов MgMoO_4 , SrMoO_4 , Б.И. Заднепровскому за предоставление кристалла PbMoO_4 и В.Н. Шлегелю за предоставление кристалла Pb_2MoO_5 .

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Belli, A. Incicchitti, F. Cappella. *Int. J. Mod. Phys. A* **29**, 1443011 (2014).
- [2] E. Armengaud, C. Augier, A.S. Barabash, J.W. Beeman, T.B. Bekker, F. Bellini, A. Benoit, L. Bergé, T. Bergmann, J. Billard, R.S. Boiko, A. Broniatowski, V. Brudanin, P. Camus, S. Capelli, L. Cardani, N. Casali, A. Cazes, M. Chapellier, F. Charlieux, D.M. Chernyak, M. de Combarieu, N. Coron,

- F.A. Danevich, I. Dafinei, M. De Jesus, L. Devoyon, S. DiDomizio, L. Dumoulin, K. Eitel, C. Enss, F. Ferroni, A. Fleischmann, N. Foerster, J. Gascon, L. Gastaldo, L. Gironi, A. Giuliani, V.D. Grigorieva, M. Gros, L. Hehn, S. Hervé, V. Humbert, N.V. Ivannikova, I.M. Ivanov, Y. Jin, A. Juillard, M. Kleifges, V.V. Kobychiev, S.I. Kononov, F. Koskas, V. Kozlov, H. Kraus, V.A. Kudryavtsev, M. Laubenstein, H. Le Sueur, M. Loidl, P. Magnier, E.P. Makarov, M. Mancuso, P. de Marcillac, S. Marnieros, C. Marrache-Kikuchi, S. Nagorny, X-F. Navick, M.O. Nikolaichuk, C. Nones, V. Novati, E. Olivieri, L. Pagnanini, P. Pari, L. Pattavina, M. Pavan, B. Paul, Y. Penichot, G. Pessina, G. Piperno, S. Pirro, O. Plantevin, D.V. Poda, E. Queguiner, T. Redon, M. Rodrigues, S. Rozov, C. Rusconi, V. Sanglard, K. Schäffner, S. Scorza, V.N. Shlegel, B. Siebenborn, O. Strazzer, D. Tcherniakhovski, C. Tomei, V.I. Tretyak, V.I. Umatov, L. Vagneron, Ya.V. Vasiliev, M. Velázquez, M. Vignati, M. Weber, E. Yakushev, A.S. Zolotarova. Eur. Phys. J. C **77**, 785 (2017).
- [3] S. Belogurov, V. Kornoukhov, A. Annenkov, A. Borisevich, A. Fedorov, M. Korzhik, V. Ligoun, O. Missevitch, S.K. Kim, S.C. Kim, S.Y. Kim, J.W. Kwak, H.S. Lee, J. Lee, S.S. Myung, M.J. Lee, Y.D. Kim, J.Y. Lee, J.I. Lee, H.J. Kim, Y.J. Kwon, M.J. Hwang, J.J. Zhu. IEEE T Nucl. Sci. **52**, 1131 (2005).
- [4] F.A. Danevich. IEEE T Nucl. Sci. **59**, 2207 (2012).
- [5] M. Tenconi. Phys. Proc. **61**, 782 (2015).
- [6] J.D. Vergados, H. Ejiri, F. Simkovic. Rep. Prog. Phys. **75**, 106301 (2012).
- [7] E. Fiorini. Nucl. Phys. B **110**, 233 (2002).
- [8] D.A. Spassky, V.V. Alenkov, O.A. Buzanov, V.N. Kornoukhov. Springer Proc. Phys. **200**, 242 (2017).
- [9] H. Kim, I.R. Pandey, A. Khan, J. Son, M.H. Lee, Y. Kim. Cryst. Res. Technol. **54**, 1900079 (2019).
- [10] V.B. Mikhailik, H. Kraus. Phys. Status Solidi B **7**, 1583 (2010).
- [11] H.L. Kim, J.A. Jeon, I. Kim, S.R. Kim, H.J. Kim, Y.H. Kim, D.H. Kwon, M.K. Lee, J.H. So. Nucl. Instrum. Meth. A **954**, 162107 (2019).
- [12] T.B. Bekker, N. Coron, F.A. Danevich, V.Ya. Degoda, A. Giuliani, V.D. Grigorieva, N.V. Ivannikova, M. Mancuso, P. de Marcillac, I.M. Moroz, C. Nones, E. Olivier, G. Pessina, D.V. Poda, V.N. Shlegel, V.I. Tretyak, M. Velazquez. Astropart. Phys. **72**, 38 (2016).
- [13] V.D. Grigorieva, V.N. Shlegel, N.V. Ivannikova, T.B. Bekker, A.P. Yelissev, A.B. Kuznetsov. J. Cryst. Growth **507**, 31 (2019).
- [14] Е.Г. Реут. Изв. АН СССР. Сер. физ. **49**, 2032 (1985).
- [15] Д.А. Спасский, В.Н. Колобанов, В.В. Михайлин, Л.Ю. Березовская, Л.И. Ивлева, И.С. Воронина. Оптика и спектроскопия **106**, 622 (2009).
- [16] V.B. Mikhailik, H. Kraus, M. Itoh, D. Iri, M. Uchida. J. Phys.: Condens. Matter **17**, 7209 (2005).
- [17] Y. Zhang, N.A.W. Holzwarth, R.T. Williams. Phys. Rev. B **57**, 12738 (1998).
- [18] D.A. Spassky, V. Nagirnyi, V.V. Mikhailin, A.E. Savon, A.N. Belsky, V.V. Laguta, M. Buryi, E.N. Galashov, V.N. Shlegel, I.S. Voronina, B.I. Zadneprovski. Opt. Mater. **35**, 2465 (2013).
- [19] V.B. Mikhailik, Yu. Elyashevskiy, H. Kraus, H.J. Kim, V. Kapustianyk, M. Panasyuk. Nucl. Instrum. Meth. A **792**, 1 (2015).
- [20] V.B. Mikhailik, H. Kraus. Phys. Status Solidi B **247**, 1583 (2010).
- [21] E. Zych, C. Brecher, J. Glodo. J. Phys.: Condens. Matter **12**, 1947 (2000).
- [22] S. Gridin, A. Belsky, C. Dujardin, A. Gektin, N. Shiran, A. Vasil'ev. Phys. Chem. C **119**, 20578 (2015).
- [23] C. Sailer, B. Lubsandorzhiev, C. Strandhagen, J. Jochum. Eur. Phys. J. **72**, 2061 (2012).
- [24] L. Swiderski, M. Moszyński, W. Czarnacki, K. Brylew, M. Grodzicka-Kobylka, Z. Mianowska, T. Sworobowicz, A. Syntfeld-Kazuch, T. Szczesniak, W. Klamra, R.T. Williams, S. Gridin, X. Lu, M.R. Mayhugh, A. Gektin, S. Vasyukov, C. Piemonte, F. Acerbi, A. Ferri, A. Gola, T. Zawistowski. Nucl. Instrum. Meth. **916**, 32 (2019).
- [25] K.S. Song, R.T. Williams. Self-Trapped Excitons. 2nd ed. Springer Ser. Solid-State Sci. V. 105. Springer-Verlag, Berlin (1996). 404 p.
- [26] I. Studenyak, M. Kranjčec, M. Kurik. Int. J. Opt. Appl. **4**, 3, 76 (2014).
- [27] F. Urbach. Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).
- [28] Y. Toyozawa. Tech. Rep. ISSP A **1**, 119, 1 (1964).
- [29] M. Schreiber, Yu. Toyozawa. J. Phys. Soc. Jpn, **51**, 1544 (1982).
- [30] M. Fujita, M. Itoh. Phys. Status Solidi B **247**, 2240 (2010).
- [31] W. Van Loo. Phys. Status Solidi A **27**, 565 (1975).
- [32] E. Gurmen, E. Daniels, J.S. King. J. Chem. Phys. **55**, 1093 (1971).
- [33] В.В. Бабакин, Р.Ф. Клевцова, Л.А. Гапоненко. Кристаллография **27**, 38 (1982).
- [34] S. Miyazawa, H. Iwasaki. J. Cryst. Growth **8**, 359 (1971).
- [35] И.В. Митин, В.С. Русаков. Анализ и обработка экспериментальных данных. Изд-во НЭВЦ ФИПТ, М. (1998). 48 с.
- [36] K. Kesavasamy, N. Krishnamurthy. Can. J. Phys. **60**, 1447 (1982).
- [37] T. Sinagawa, J. Suda, T. Sato, H. Saito. J. Phys. Soc. Jpn, **69**, 464 (2000).
- [38] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem. Mater. Lett. **62**, 454 (2008).
- [39] Y. Liang, P. Liu, H. B. Li, G. W. Yang. Cryst. Growth Des. **12**, 4487 (2012).
- [40] P.J. Miller. Spectrochim. Acta **27A**, 957 (1971).
- [41] O.Y. Khyzhun, V.L. Bekenev, V.V. Atuchin, L.D. Pokrovsky, V.N. Shlegel, N.V. Ivannikova. Mater. Des. **105**, 315 (2016).
- [42] S. Nedilko, V. Chornii, Yu. Hizhnyi, M. Trubitsyn, I. Volnyanskaya. Opt. Mater. **36**, 1754 (2014).
- [43] M. Fujita, H. Nakagawa, K. Fukui, H. Matsumoto, T. Miyana-ga, M. Watanabe. J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 4393 (1991).
- [44] M. Fujita, M. Itoh, H. Nakagawa, M. Kitaura, D. Alov. J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3320 (1998).
- [45] I.A. Kamenskikh, M. Kirm, V.N. Kolobanov, V.V. Mikhailin, P.A. Orekhanov, I.N. Shpinkov, D.A. Spassky, A. N. Vasil'ev, B.I. Zadneprovsky, G. Zimmerer. IEEE T NUCL SCI **48**, 2324 (2001).
- [46] I.A. Kamenskikh, M. Kirm, V.N. Kolobanov, V.V. Mikhailin, P.A. Orekhanov, I.N. Shpinkov, D.A. Spassky A.N. Vasil'ev, G. Zimmerer. Radiat. Eff. Defect. S **154**, 307 (2001).
- [47] M. Nikl. Meas. Sci. Technol. **17**, R37 (2006).
- [48] D.A. Spassky, A.N. Vasil'ev, I.A. Kamenskikh, V.V. Mikhailin, A.E. Savon, Yu.A. Hizhnyi, S.G. Nedilko, P.A. Lykov. J. Phys.: Condens. Matter **23**, 365501 (2011).
- [49] D.A. Spassky, N.S. Kozlova, V. Nagirnyi, A.E. Savon, Yu.A. Hizhnyi, S.G. Nedilko. J. Lumin. **186**, 229 (2017).

- [50] В.В. Баковец, И.В. Юшина, О.В. Антонова, Е.С. Золотова. *Оптика и спектроскопия* **123**, 372 (2017).
- [51] V. Panchal, N. Garg, H.K. Poswal, D. Errandonea, P. Rodriguez-Hernández, A. Muñoz, E. Cavalli. *Phys. Rev. Mater.* **1**, 043605 (2017).
- [52] S.D. Ramarao, S. Roopas Kiran, V.R.K. Murthy. *Mater. Res. Bull.* **56**, 71 (2014).
- [53] S. Vidya, S. Solomon, J.K. Thomas. *Phys. Status Solidi A* **209**, 1067 (2012).
- [54] E. Sinha, P. Yadav. *Ferroelectrics* **517**, 193 (2017).
- [55] T. Thongtem, S. Kungwankunakorn, B. Kuntalue, A. Phuruangrat, S. Thongtem. *J. Alloy. Compd.* **506**, 475 (2010).
- [56] D. Spassky, S. Ivanov, I. Kitaeva, V. Kolobanov, V. Mikhailin, L. Ivleva, I. Voronina. *Phys. Status Solidi C* **2**, 65 (2005).
- [57] J. Luo, X. Bai, Q. Li, X. Yu, C. Li, Z. Wang, W. Wu, Y. Liang, Z. Zhao, H. Liu. *Nano Energy* **66**, 104187 (2019).
- [58] M.M.S. Silva, M.S. Sena, A.L. Lopes-Moriyama, C.P. Souza, A.G. Santos. *Ceram. Int.* **44**, 16606 (2018).
- [59] S. Vidya, A. John, S. Solomon, J.K. Thomas. *Adv. Mater. Res.* **1**, 191 (2012).
- [60] Z.F. Yao, G.H. Zheng, Z.X. Dai, L.Y. Zhang. *Appl. Organomet. Chem.* **32**, e4412 (2018).
- [61] S. Wannapop, T. Thongtem, S. Thongtem. *J. Nanomater.* **2013**, 474576 (2013).
- [62] J.C. Sczancoski, L.S. Cavalcante, M.R. Joya, J.A. Varela, P.S. Pizani, E. Longo. *Chem. Eng. J.* **140**, 632 (2008).
- [63] L. Li, Y. Pan, W. Chang, Z. Feng, P. Chen, C. Li, Z. Zeng, X. Zhou. *Mater. Res. Bull.* **93**, 144 (2017).
- [64] J. Yin, Q. Zhang, T. Liu, X. Guo, M. Song, X. Wang, H. Zhang. *Curr. Appl. Phys.* **9**, 1237 (2009).
- [65] S. Wannapop, T. Thongtem, S. Thongtem. *J. Phys. Chem. Solids* **74**, 677 (2013).
- [66] C.S. Xavier, A.P. de Moura, E.Longo, J.A. Varela, M.A. Zaghe. *Adv. Mat. Res.* **975**, 243 (2014).
- [67] S. Vidya, J.K. Thomas. *IOP. Conf. Ser-Mat Sci.* **73**, 012120 (2015).
- [68] J.C. Sczancoski, M.D.R. Bomio, L.S. Cavalcante, M.R. Joya, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, M. Siu Li, J.A. Andres. *J. Phys. Chem. C* **113**, 5812 (2009).
- [69] G.M. Gurgel, L.X. Lovisa, L.M. Pereira, F.V. Motta, M.S. Li, E. Longo, C.A. Paskocimas, M.R.D. Bomio. *J. Alloy Compd.* **700**, 130 (2017).
- [70] T.K. Thirumalaisamy, R.J. Saravanan. *J. Mater Sci.: Mater Electron* **22**, 1637 (2011).
- [71] R. Jia, Y. Zhang. *Chin. Opt. Lett.* **8**, 1152 (2010).
- [72] Q.J. Liu, Z.T. Liu, L.P. Feng, H. Tian. *ISRN Condens. Matter Phys.* **2011**, 290741 (2011).
- [73] D.L. Wood, J. Tauc. *Phys. Rev. B* **5**, 3144 (1972).
- [74] T. Ziegler. *Chem. Rev.* **91**, 651 (1991).

Редактор Т.Н. Василевская