

04,09

Люминесценция и электронные возбуждения в кристаллах $\text{KBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$

© 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: igor.ogorodnikov@bk.ru

(Поступила в Редакцию 4 октября 2011 г.)

Представлены результаты комплексного исследования динамики электронных возбуждений в кристаллах $\text{KBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$ (КВВФ), 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; проведена оценка ширины запрещенной зоны $E_g = 10.6\text{--}11.0\text{ eV}$; установлен преимущественно экситонный механизм возбуждения ФЛ при 3.88 eV, выделены полосы люминесценции дефектов при 3.03 и 4.30 eV. Обсуждаются каналы создания и распада электронных возбуждений в кристаллах КВВФ.

Работа частично поддержана HASYLAB DESY (проект № 20080019).

1. Введение

Кристаллы $\text{KBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$ (КВВФ) были впервые синтезированы в 1968 г. в России (г. Новосибирск) [1,2]. Однако лишь четверть века спустя успехи в развитии технологии выращивания сделали этот кристалл доступным для широкого исследования и практического применения. Основная трудность заключается в сложной структуре этого оптического материала, который при высокой температуре легко подвержен декомпозиции. Вследствие этого, толщина выращенных кристаллов обычно не превышает 2 мм [3]. Широкую известность кристалл КВВФ получил после обнаружения его превосходных нелинейно-оптических свойств в коротковолновой области спектра: нелинейно-оптический коэффициент $d = 0.49\text{ pm/V}$, эффективность генерации второй гармоники достигает 26.1%, порог повреждения лазерным излучением ($\lambda = 1064\text{ nm}$, $\tau = 10\text{ ns}$) превышает 40 GW/cm^2 [3,4]. К настоящему времени на кристалле КВВФ успешно получают шестую гармонику ($\lambda = 177.3\text{ nm}$) излучения лазеров Nd:YVO₄ или Nd:YAG [3–7].

Кристаллы КВВФ относятся к тригональной сингонии (пространственная группа $R\bar{3}2$). Элементарная ячейка содержит три формульные единицы (27 атомов) и характеризуется параметрами решетки: $a = b = 0.4427(4)\text{ nm}$, $c = 1.8744(9)\text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [4]. Кристаллографическая структура КВВФ образована анионными группами $[\text{VO}_3]^{3-}$ и $[\text{BeFO}_3]^{5-}$, в пустотах которых расположены катионы K^+ . Пространственная структура состоит из почти плоских шестиатомных колец Be_2VO_3 . В каждом кольце два атома бериллия связаны с двумя дополнительными атомами фтора, расположенными вне плоскости кольца. Совокупность смежных колец образует непрерывный боро-кислородный каркас [8,9].

При комнатной температуре кристалл КВВФ химически стабилен и негигроскопичен. Его удельный вес составляет 4.550 g/cm^3 [10].

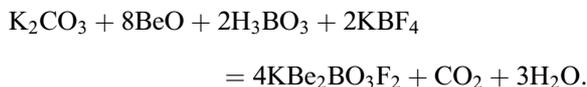
С точки зрения оптики КВВФ — оптически отрицательный одноосный кристалл с полосой оптической прозрачности 153–366 nm. Показатели преломления на длине волны 1064 nm: $n_o = 1.477$, $n_e = 1.400$ [4]. Наличие широкой полосы оптической прозрачности и хороших нелинейно-оптических свойств позволяет определять КВВФ как один из самых коротковолновых нелинейно-оптических кристаллов, имеющих реальные перспективы для практического применения в ультрафиолетовой (УФ) и вакуумной УФ (ВУФ) областях спектра. В то же время, особенности кристаллографической структуры должны обуславливать специфику электронной структуры, влиять на процессы переноса энергии электронных возбуждений (ЭВ) и механизмы дефектообразования в КВВФ. Это требует тщательного изучения КВВФ методами спектроскопии твердого тела. К настоящему времени имеет место значительное количество публикаций, посвященных технологии выращивания и изучению нелинейно-оптических свойств КВВФ, например [11–13]. Однако нам не известны работы по изучению люминесцентных свойств КВВФ.

Целью настоящей работы явилось исследование процессов создания и эволюции ЭВ в кристаллах КВВФ с использованием метода низкотемпературной ВУФ люминесцентной спектроскопии с временным разрешением при селективном возбуждении синхротронным излучением.

2. Детали эксперимента

В работе исследовали кристаллы КВВФ оптического качества, выращенные в Институте геологии и минера-

логии СО РАН (г. Новосибирск) методом спонтанной кристаллизации в платиновом тигле диаметром 40 mm и высотой 50 mm в печи шахтного типа с омическим нагревателем [14]. В качестве исходных реактивов использовали соли чистоты 99.999%: K_2CO_3 , BeO , H_3BO_3 , KBF_4 и KF . Соединение $KBBF$ получено методом твердофазного синтеза:



Смесь порошков тщательно перемешивали и засыпали в платиновый стакан, который разогревали в течение 12 часов до температуры $900^\circ C$. При этой температуре печь выдерживали в течение 4 часов и выключали. Полноту прохождения реакции проверяли взвешиванием, а идентификацию полученного порошка $KBBF$ проводили проверкой наличия генерации второй гармоники лазера с длиной волны $\lambda = 1064$ nm. В дальнейшем синтезированный порошок использовался в качестве исходного реактива для роста кристалла $KBBF$.

В качестве растворителя использовали смесь KF и H_3BO_3 . Стартовый состав реакционной смеси $KBBF$, KF , H_3BO_3 соответствовал: 1.0:4.5:2. После гомогенизации при температуре $750^\circ C$ в течение нескольких часов в расплав опускали затравку и снижали температуру до точки равновесия примерно 710 – $720^\circ C$. Рост осуществляли при снижении температуры с переменной скоростью от $0.5^\circ C$ в сутки, постепенно увеличивая до $5.0^\circ C$ в сутки. За время роста температура снижалась на 55 – $60^\circ C$.

В результате получали пластины размерами 20×20 mm, состоящие из крупных блоков толщиной до 2.0 mm. Образцы для спектроскопических исследований готовили в виде плоскопараллельных прозрачных пластин размерами $6 \times 5 \times 1.5$ mm.

Времяразрешенные спектры фотолюминесценции (ФЛ) в спектральной области 1.2–6.2 eV, времяразрешенные спектры возбуждения ФЛ (3.7–21 eV), 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 [15] лаборатории HASYLAB. Импульсы СИ накопителя DORIS имели гауссову форму (FWHM = 130 ps) с периодом повторения 96 ns. Измерения проводили при температуре 7 K с использованием продвинутого гелиевого криостата, обеспечивающего вакуум не хуже $7 \cdot 10^{-10}$ Torr. 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 $\delta t_1 = 0.5$ ns, $\Delta t_1 = 2.3$ ns (быстрый компонент) и $\delta t_2 = 14$ ns, $\Delta t_2 = 58$ ns (медленный компонент). Одновременно с этим регистрировали также спектр ФЛ без временного разрешения (времяинтегрированный

компонент). Для селективного возбуждения ФЛ синхротронным излучением в области 3.7–21 eV использовали 2 м-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 eV измеряли с помощью 0.3 м монохроматора ARC Spectra Pro-308i, фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) R6358P (Hamamatsu) или ССD 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 $KBBF$ исследована нами в широкой области спектра от 1.4 до 6.2 eV при селективном возбуждении фотонами различных энергий E_{ex} от 3.7 до 21 eV. При 7 K в спектре ФЛ кристалла $KBBF$ доминирует широкая полоса максимумов в области 3.6–4.2 eV, рис. 1. Положение максимума и спектральный профиль полосы зависят от энергии возбуждающих фотонов, что свидетельствует о неэлементарности наблюдаемой полосы ФЛ. В табл. 1 приведены результаты декомпозиции времяразрешенных спектров ФЛ кристалла $KBBF$ при $T = 7$ K и $E_{ex} = 6.5, 8.7$ и 11.1 eV. Из табл. 1 следует, что все изменения в профиле наблюдаемой полосы ФЛ обусловлены изменением соотношения амплитуд трех основных элементарных полос гауссовой формы при 3.03, 3.88 и 4.30 eV. Значения амплитуд элементарных полос далее везде приведены по отношению к интенсивности наблюдаемой полосы ФЛ, нормированной на единицу.

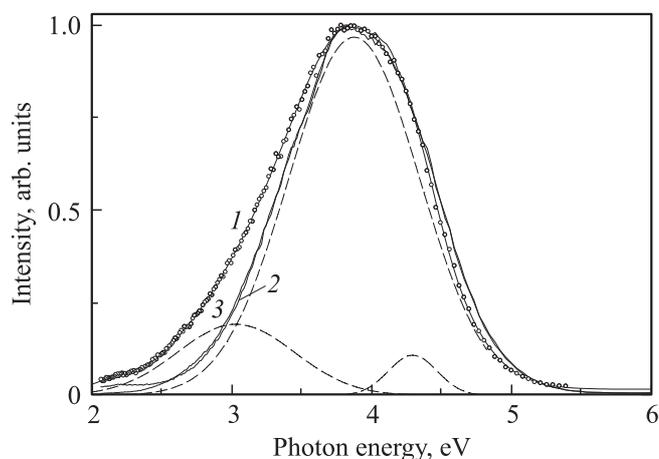


Рис. 1. Спектр времяинтегрированного компонента ФЛ кристалла $KBBF$ при $T = 7$ K и $E_{ex} = 6.5$ (1), 8.7 (2) и 11.1 eV (3). Кружки и сплошные линии соответствуют экспериментальным данным, штриховыми линиями показаны элементарные полосы гауссовой формы, выделенные для кривой 1.

Параметры времяразрешенных полос ФЛ-кристалла $K\text{BVF}$ при 7 К

E_m, eV ($\Delta E, \text{eV}$)	Компонент	E_{ex}, eV		
		6.5	8.7	11.1
3.03 (0.99)	I_F	0.21	0.01	0.01
	I_S	0.17	—	—
	I_T	0.19	0.04	0.05
3.88 (1.10)	I_F	0.92	0.94	0.97
	I_S	0.91	0.96	0.97
	I_T	0.95	0.99	0.99
4.30 (0.42)	I_F	0.21	0.13	0.09
	I_S	0.09	0.14	0.12
	I_T	0.11	0.09	0.11

Примечание. $E_m, \Delta E, I_\nu$ — положение максимума и ширина на полувысоте (FWHM) и амплитуда элементарной полосы гауссовой формы относительно амплитуды наблюдаемой полосы ФЛ, нормированной на единицу; ν — быстрый (F), медленный (S) и времяинтегрированный (T) компоненты ФЛ; E_{ex} — энергия возбуждающих фотонов.

Полоса при 3.03 eV наиболее эффективно возбуждается в области прозрачности кристалла, где ее относительная амплитуда достигает 0.20. В области фундаментального поглощения относительная амплитуда этой полосы уменьшается примерно в 20 раз для быстрого компонента и в 4–5 раз для времяинтегрированного компонента. На рис. 2 представлен спектр ФЛ, измеренный при помощи CCD-камеры. Низкоэнергетическая полоса в области около 3 eV при этом более явно выражена, что обусловлено различиями в спектральной чувствительности ФЭУ и CCD-камеры в данной области спектра.

Две другие элементарные полосы эффективно возбуждаются при всех использованных энергиях возбуждения E_{ex} . При этом полоса при 3.88 eV является доминирующей и ее относительная амплитуда составляет от 0.91 до 0.99, в то время как относительная амплитуда полосы при 4.30 eV составляет 0.10–0.20, табл. 1.

Помимо трех основных элементарных полос, при декомпозиции спектров ФЛ были выделены еще две дополнительные малоинтенсивные полосы. Полоса при 2.2 eV (FWHM = 0.2 eV) с относительной амплитудой 0.01–0.02 возбуждается только при $E_{ex} = 6.5$ и 8.7 eV. Полоса при 4.5 eV (FWHM = 0.8 eV) с относительной амплитудой 0.03–0.05 возбуждается только при $E_{ex} = 8.7$ eV.

На рис. 3 приведены спектры возбуждения времяразрешенных компонентов ФЛ при 4.1 eV и спектр отражения кристалла $K\text{BVF}$ при 7 К. В спектре возбуждения ФЛ при $E_m = 4.1$ eV можно выделить три области. В области 5.0–8.0 eV спектр возбуждения слабоструктурирован, эффективность возбуждения сравнительно невелика и не превышает 10% от наблюдаемого максимума. В области 8.0–10.0 eV эффективность возбуждения ФЛ резко возрастает примерно в 20 раз и наблюдается острый пик с максимумом при 8.7 eV. В области $E_{ex} > 10.0$ eV с этим пиком частично пере-

крывается другой пик при 10.6 eV, далее наблюдается плавный спад эффективности возбуждения ФЛ до 40% для быстрого и времяинтегрированного компонентов и до 20% для медленного компонента ФЛ. Времяразрешенные спектры возбуждения других полос ФЛ также были измерены, однако все они оказались идентичными рассмотренному случаю и на рисунке не приведены. В низкотемпературном спектре отражения $K\text{BVF}$ доминирует пик при 9.7 eV. В области 9.8–10.6 eV интенсив-

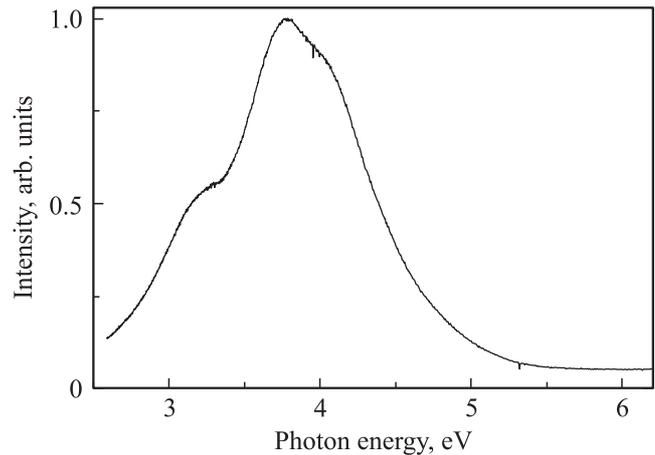


Рис. 2. Спектр ФЛ в области 2.5–6.2 eV кристалла $K\text{BVF}$ при $T = 7$ К и $E_{ex} = 11.1$ eV, измеренный с применением CCD-камеры.

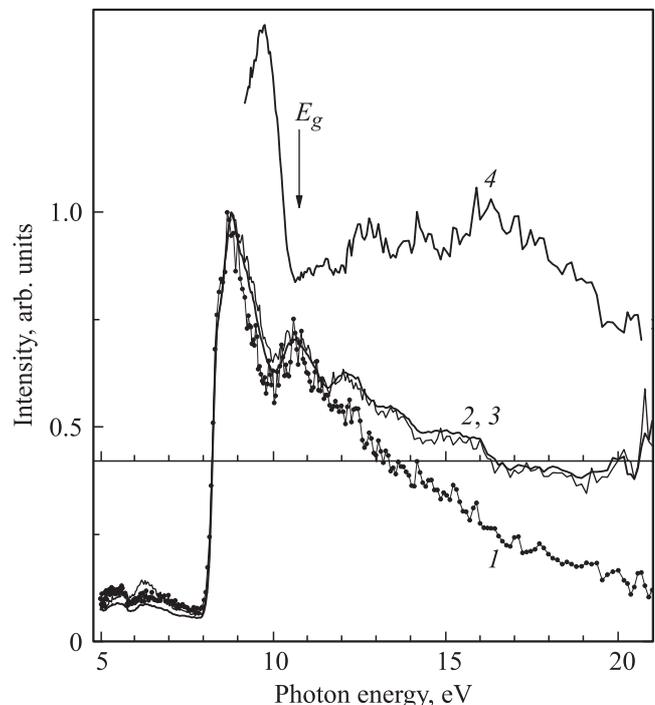


Рис. 3. Спектр возбуждения медленного (1), быстрого (2), времяинтегрированного (3) компонентов ФЛ при $E_m = 4.1$ eV и спектр отражения (4) для кристалла $K\text{BVF}$ при $T = 7$ К. Спектр отражения показан со сдвигом по вертикали.

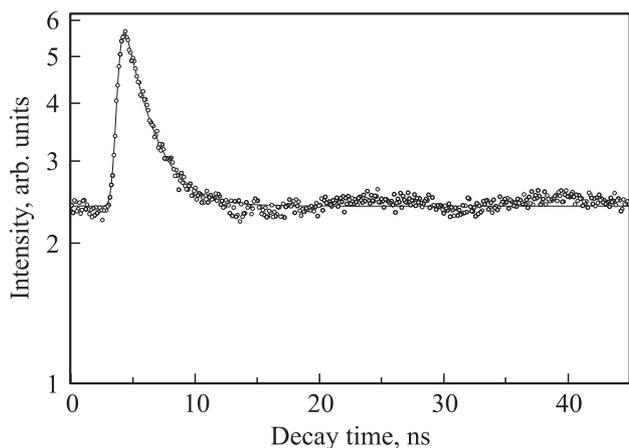


Рис. 4. Кинетика затухания ФЛ кристалла КВВФ при 7 К, измеренная в полосе свечения при 4.1 eV для энергий возбуждающих фотонов 11.1 eV. Сплошная линия — результат аппроксимации, светлые кружки — экспериментальные данные.

ность отражения резко падает примерно вдвое и далее в исследованной области энергий до 21 eV наблюдается слабоструктурированный спектр.

Измерения кинетики затухания ФЛ КВВФ при 7 К были проведены для различных значений E_m от 2.9 до 4.4 eV при селективном возбуждении фотонами с энергиями $E_{ex} = 8.7$ или 11.1 eV. Во всех рассмотренных случаях наблюдался идентичный профиль кинетики затухания. На рис. 4 представлен пример кинетики затухания ФЛ для $E_m = 4.1$ eV и $E_{ex} = 11.1$ eV. Кинетика представлена быстрым экспоненциальным компонентом с постоянной времени $\tau = 2$ ns и компонентами микро- и миллисекундного диапазона, представленных в наших измерениях в виде пьедестала. Отношение амплитуды экспоненты к высоте пьедестала составляет около 0.96.

4. Обсуждение результатов

Данные квантово-химических расчетов электронной структуры КВВФ, выполненные в работах [11,16,17], свидетельствуют, что валентная зона (ВЗ) КВВФ имеет ширину около 10 eV и состоит из двух подзон, представленных, главным образом, $2p$ -орбиталями кислорода. Вершина ВЗ практически свободна от гибридизации между орбиталями бора и кислорода, p -орбитали калия проявляются на 10 eV ниже вершины ВЗ. Дно зоны проводимости состоит из гибридизованных орбиталей бора и кислорода, тогда как $2p$ -орбитали бериллия дают некоторый вклад в более высоколежащие состояния зоны проводимости. Большая ширина запрещенной зоны КВВФ обусловлена смешиванием $2p$ -орбиталей фтора и кислорода [11]. Расчетное значение $E_g = 5.259$ eV, полученное DFT-методом в работе [11], представляется сильно заниженным, поскольку по данным эксперимента [3,4] полоса оптической прозрачности кристалла

КВВФ простирается до 153 nm (8.1 eV). Самые низкоэнергетические ЭВ в кристаллах КВВФ обусловлены переносом электрона с состояний вершины валентной зоны на состояния дна зоны проводимости, т.е. электронным переходом внутри анионной группы.

В спектре отражения КВВФ (рис. 3) самый низкоэнергетический доминирующий пик при 9.7 eV по энергетическому положению попадает в область сравнительно узкой интенсивной полосы с максимумом при 8.7 eV в спектре возбуждения ФЛ и сопоставим с созданием в кристалле нерелаксированных ЭВ. Сопоставление спектров отражения КВВФ (рис. 3) с экспериментальными и теоретическими данными по другим боратам (например, Li_2BO_4 [18,19]) позволяет дать обоснованную оценку ширины запрещенной зоны КВВФ $E_g = 10.6–11.0$ eV.

Наиболее эффективное возбуждение ФЛ происходит в области фундаментального поглощения кристалла. Резкое монотонное возрастание эффективности возбуждения ФЛ в области 8.0–8.5 eV коррелирует с возрастанием оптического поглощения в области длинноволнового края фундаментального поглощения. В соответствии с законом Бугера–Ламберта при дальнейшем повышении энергии возбуждения начинает доминировать конкурирующий процесс уменьшения длины пробега ВУФ-фотонов в кристалле, приводящий к возрастанию доли поверхностных потерь энергии, что обуславливает высокоэнергетический скат пика возбуждения в области 8.8–10.0 eV. Максимум пика при 8.7 eV соответствует взаимному уравниванию данных конкурирующих процессов. Форма спектра возбуждения ФЛ КВВФ в области 8.0–10.0 eV указывает на экситонный механизм передачи энергии в данном кристалле, что характерно для систем, где свечение носит экситонный характер, либо экситоны являются промежуточным звеном при передаче энергии центрам свечения.

При дальнейшем повышении энергии возбуждающих фотонов происходит спад эффективности возбуждения. Выше 10 eV структура спектра отражения становится антибатной структуре спектра возбуждения быстрого и времяинтегрированного компонентов ФЛ, рис. 3. Этот факт можно рассматривать как косвенное свидетельство формирования в КВВФ подвижных ЭВ при фотовозбуждении в области фундаментального поглощения кристалла. Эффективная их миграция может завершаться безызлучательной релаксацией на поверхностных дефектах, обуславливая поверхностные потери энергии.

При $E_{ex} > E_g$ помимо формирования экситонов происходит появление разделенных носителей заряда: дырок в валентной зоне и соответствующего числа электронов в зоне проводимости. Если энергия возбуждающих фотонов E_{ex} лишь незначительно превышает E_g , то кинетическая энергия электрона в зоне проводимости недостаточна чтобы покинуть потенциальную яму, создаваемую кулоновским потенциалом дырки. В этом случае наиболее вероятна рекомбинация в генетических электронно-дырочных парах [20–22]. Характер спектра

возбуждения медленного компонента ФЛ КВВФ в области 10.0–21.0 eV свидетельствует, что происходит преимущественно электрон-дырочная рекомбинация в генетических электронно-дырочных парах, рис. 3. При увеличении энергии E_{ex} в соответствующей мере возрастает кинетическая энергия электрона в зоне проводимости и, соответственно, вероятность разлета электронно-дырочных пар. В этом случае возможны захват и/или рекомбинация разделенных носителей заряда на локальных уровнях дефектов. С этим случаем мы сопоставляем спектры возбуждения быстрого и времяинтегрированно-компонентов ФЛ КВВФ, рис. 3.

В обоих случаях необходимо участие дефектов, поскольку факт фотовозбуждения ФЛ в полосе прозрачности кристалла не позволяет рассматривать возможность автолокализации ЭВ. Известно [23], что с точки зрения динамики ЭВ дефекты решетки можно формально разделить на две категории: дефекты, способствующие локализации ЭВ (центры локализации), и дефекты, трансформирующие энергию ЭВ в возбужденное состояние дефекта (центры трансформации). Энергетическая зависимость сечений захвата экситонов этими центрами различна. В области энергий ниже E_g сечение захвата центра локализации (точечный дефект или незначительное искажение решетки) растет с уменьшением энергии и достигает максимума вблизи дна экситонной зоны. Сечение захвата экситона центром трансформации (автолокализованная дырка, заряженная или нейтральная примесь) имеет обратную энергетическую зависимость [23].

После фотосоздания экситона в области энергий ниже E_g происходит его релаксация согласно дисперсионной кривой в нижнюю часть экситонной зоны, где в результате взаимодействия с вибранными состояниями происходит захват экситона локализуемыми центрами. В этой части экситонной зоны конкуренция захвата трансформирующими центрами подавлена. Экситон, захваченный локализуемыми центрами эквивалентен экситону, созданному сразу у дна экситонной зоны. Поэтому релаксационный канал, завершающийся аннигиляцией локализованного экситона, доминирует при энергиях возбуждения ниже E_g (рис. 3).

Иная картина наблюдается при энергиях выше E_g . Значительная часть энергии ЭВ может теряться в процессе их безызлучательной релаксации на центрах тушения люминесценции (например, неконтролируемые примеси) или в результате поверхностных потерь энергии. Поскольку вероятность рекомбинации зонных электронов и дырок невелика, то основным каналом является рекомбинация зонного электрона (или дырки) с локализованным носителем противоположного знака. Это приводит к образованию локализованного ЭВ, релаксация которого происходит путем взаимодействия с вибранными состояниями. В верхней части экситонной зоны этот релаксационный канал слабо интерферирует с состояниями свободного экситона и имеет место высокая вероятность захвата локализуемого ЭВ центрами

трансформации. Результатом является падение выхода люминесценции локализованных или автолокализованных ЭВ при энергии возбуждения выше E_g (рис. 3).

Результатом этих процессов может быть: излучательная аннигиляция экситона, передача энергии экситона центру свечения, либо миграция экситона с последующей безызлучательной релаксацией. Однако для идентификации центров свечения в КВВФ требуются дополнительные исследования. Из общих соображений следует, что вклад экситонного механизма в передачу энергии будет актуальным лишь в случае высокой концентрации рассматриваемых дефектов, когда возрастает вероятность формирования экситонов непосредственно в окрестности этих центров. В то же время детальное обсуждение этого вопроса на данном этапе не представляется возможным, поскольку имеет место лишь несколько работ по изучению макроскопических дефектов реальной структуры КВВФ [24,25], а экспериментальные данные по точечным дефектам КВВФ отсутствуют.

5. Заключение

Таким образом, в данной работе впервые выполнено исследование кристаллов КВВФ 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 проведена оценка ширины запрещенной зоны $E_g = 10.6–11.0$ eV, установлен преимущественно экситонный механизм возбуждения ФЛ при 3.88 eV, выделены полосы люминесценции дефектов при 3.03 и 4.30 eV. Обсуждаются каналы создания и распада электронных возбуждений в кристаллах КВВФ.

Список литературы

- [1] Л.Р. Бацанова, В.А. Егоров, А.В. Николаев. Докл. АН СССР. **178**, 1317 (1968).
- [2] Л.П. Соловьева, В.В. Бакакин. Кристаллография **15**, 922 (1970).
- [3] C.T. Chen. Opt. Mater. **26**, 425 (2004).
- [4] C.T. Chen, Z. Xu, D. Deng, J. Zhang, G.K.L. Wong, B. Wu, N. Ye, D. Tang. Appl. Phys. Lett. **68**, 2930 (1996).
- [5] T. Togashi, T. Kanai, T. Sekikawa, S. Watanabe, C.T. Chen, C. Zhang, Z. Xu, J. Wang. Optics Letters **28**, 254 (2003).
- [6] Z.-G. Hu, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki. J. Cryst. Growth **275**, 232 (2005).
- [7] C. Li, Y. Zhou, N. Zong, Z. Xu, X. Wang, Y. Zhu. Chin. Opt. Lett. **7**, 621 (2009).
- [8] L. Mei, X. Huang, Y. Wang, Q. Wu, B.C. Wu, C.T. Chen. Z. Kristallogr. **210**, 93 (1995).

- [9] L. Mei, Y. Wang, C.T. Chen, B. Wu. *J. Appl. Phys.* **74**, 7014 (1993).
- [10] C.D. McMillan, J.W. Kolis. *J. Cryst. Growth* **310**, 2033 (2008).
- [11] Z. Lin, Z. Wang, C.T. Chen, S.K. Chen, M.-H. Lee. *Chem. Phys. Lett.* **367**, 523 (2003).
- [12] K. Hussain, P. Kumbhakar. *Brazilian J. Phys.* **36**, 1281 (2006).
- [13] T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, Y.K. Yap, T. Kamimura. *Mat. Sci. Eng. R.* **30**, 1 (2000).
- [14] L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev. *Chem. Sust. Develop.* **8**, 213 (2000).
- [15] G. Zimmerer. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A.* **308**, 178 (1991).
- [16] C.T. Chen, N. Ye, J. Lin, J. Jiang, W.R. Zeng, B.C. Wu. *Adv. Mater.* **11**, 1071 (1999).
- [17] Z.S. Lin, J. Lin, Z.Z. Wang, Y.C. Wu, N. Ye, C.T. Chen, R.K. Li. *J. Phys. Condens. Matter* **13**, R369 (2001).
- [18] А.Ю. Кузнецов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов, И.Н. Огородников, А.Б. Соболев. *ФТТ* **41**, 57 (1999).
- [19] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко, М.Кирм, Г. Циммерер. *ФТТ* **42**, 454 (2000).
- [20] А.Н. Васильев, В.В. Михайлин, И.В. Овчинникова. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **49**, 2044 (1985).
- [21] J. Becker, A.N. Belsky, D. Bouttet, C. Dujardin, A.V. Gektin, A. Hopkirk, S.N. Ivanov, I.A. Kamenskikh, N.Y. Kirikova, V. Klimenko, et al. In: *Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and their applications (SCINT95)*. Delft University Press, Delft, Netherlands (1996). P. 118.
- [22] A.N. Vasil'ev. *IEEE Transactions on Nuclear Science* **55**, 1054 (2008).
- [23] М.А. Эланго. *Элементарные неупругие радиационные процессы*. Наука, М. (1988). 148 с.
- [24] Z.S. Lin, L. Bai, L. Liu, M.H. Lee, J. Xu, X. Wang, C.T. Chen. *J. Appl. Phys.* **109**, 073 721 (2011).
- [25] J. Yu, L. Liu, X. Wang, H. Zhou, X. He, C. Zhang, W. Zhou, C.T. Chen. *J. Cryst. Growth* **318**, 621 (2011).