

04,08,09

Электронные возбуждения и люминесценция монокристаллов SrMgF₄

© В.А. Пустоваров¹, И.Н. Огородников¹, S.I. Omelkov², Л.И. Исаенко³, А.П. Елисеев³,
А.А. Голошумова³, С.И. Лобанов³, П.Г. Криницын³

¹ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

² Institute of Physics, University of Tartu,
Tartu, Estonia

³ Институт геологии и минералогии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: igor.ogorodnikov@bk.ru

(Поступила в Редакцию 13 июня 2013 г.)

Методом Бриджмена выращены монокристаллы SrMgF₄ и исследована их электронная и кристаллическая структура. Исследование нелегированных монокристаллов SrMgF₄ выполнено методом низкотемпературной ($T = 10$ К) люминесцентно-оптической вакуумно-ультрафиолетовой спектроскопии с временным разрешением при селективном возбуждении синхротронным излучением (3.7–36 eV). На основании измеренных спектров отражения и рассчитанных спектров оптических констант впервые определены параметры электронной структуры: минимальная энергия межзонных переходов $E_g = 12.55$ eV, положение первого экситонного максимума $E_{n=1} = 11.37$ eV, положение максимума полосы возбуждения „экситонной“ люминесценции при 10.7 eV и положение края фундаментального поглощения при 10.3 eV. Установлено, что возбуждение фотолюминесценции происходит преимущественно в области низкоэнергетического края фундаментального поглощения кристалла, а при энергиях выше E_g передача энергии от матрицы к центрам свечения неэффективна. Миграция экситонов является основным каналом возбуждения полос фотолюминесценции при 2.6–3.3 и 3.3–4.2 eV, прямое фотовозбуждение характерно для фотолюминесценции дефектов при 1.8–2.6 и 4.2–5.5 eV.

Работа частично поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (грант № 14.A18.21.0076), Сибирским отделением Российской академии наук (грант № 28), HASYLAB DESY (проект № 20110843), European Social Fund („Mobilitas“, MJD219).

1. Введение

Более 30 лет назад был впервые синтезирован и исследован кристаллический тетрафлюорид стронция-магния SrMgF₄ (SMF), который входит в состав системы SrF₂–MgF₂ [1,2]. Структурные исследования SMF были проведены при комнатной температуре авторами [3]. Кристаллы SMF описываются моноклинной сингонией с пространственной группой симметрии $P112_1$ (*Am*). Приведены параметры решетки $a = 782.49(8)$, $b = 749.30(7)$, $c = 1692.48(17)$ pm, $\gamma = 105.041(11)^\circ$.

Наличие разупорядочения решетки SMF обуславливает ряд важных свойств данного соединения. Во-первых, из теоретических предпосылок следует, что кристалл SrMgF₄ может проявлять сегнетоэлектрические свойства с точкой Кюри $T_C = 420$ К [4]. Во-вторых, наличие в структуре большого числа неэквивалентных позиций для внедрения примесных атомов позволяет в широких пределах управлять спектрально-люминесцентными свойствами. Изучению этого аспекта посвящен ряд работ по фотолюминесценции (ФЛ) SMF, легированных ионами редкоземельных элементов: спектры ФЛ примесных ионов Ce³⁺ в неэквивалентных позициях кристаллической решетки SMF изучали при возбуждении в области 100–600 nm при температурах 17–300 К [5,6]; спектры ФЛ Sm²⁺ исследовали при энергии возбуждения 2.54 eV (488 nm) в матрицах SMF [7] и Ba_{1- δ} Sr _{δ} MgF₄

($\delta < 0.55$) [8]; спектры ФЛ примесных ионов европия и тербия в различном зарядовом состоянии изучали в [9,10]. В-третьих, наличие разупорядочения решетки должно влиять на спектрально-люминесцентные свойства собственных дефектов SMF. Нам известна только одна работа [11], посвященная изучению данного аспекта. В нано-кристаллических образцах SMF, полученных из водных растворов с последующим отжигом, обнаружена интенсивная широкополосная люминесценция с длительным послесвечением. Люминесценция отнесена к дефектам, так как родственный материал BaMgF₄, полученный аналогичным способом, остается оптически прозрачным в области 180–8000 nm (до 6.9 eV). Положение максимума полосы эмиссии зависит от температуры и продолжительности отжига, указывая на собственные дефекты решетки, обуславливающие фотолюминесценцию [11].

Из общих соображений понятно, что разупорядочение решетки должно оказывать решающее влияние на особенности релаксации электронных возбуждений в самой матрице SrMgF₄. Однако нам не известны исследования в данном направлении. В этой связи целью настоящей работы явилось экспериментальное изучение электронной структуры, процессов релаксации и излучательно-го распада низкоэнергетических электронных возбуждений в нелегированных монокристаллах SrMgF₄, выполненное методом низкотемпературной люминесцентно-

оптической вакуумно-ультрафиолетовой спектроскопии с временным разрешением при селективном возбуждении синхротронным излучением в широкой области энергий.

2. Детали эксперимента

Для получения соединения SrMgF₄ использовали порошкообразные SrF₂ и MgF₂ марки ОСЧ, которые в стехиометрическом соотношении помещали в стеклографитовый тигель, находящийся в кварцевой ампуле. В порошках с высокоразвитой поверхностью всегда адсорбируется много влаги из атмосферы, и для ее удаления смесь прогревалась в динамическом вакууме 10⁻¹ Па в течение 24 h при температуре 500°C, после чего ампулу герметично запаивали. Синтез SrMgF₄ проводили в однозонной печи, нагретой до температуры плавления бинарных компонентов в течение часа при периодическом перемешивании.

Выращивание кристаллов SrMgF₄ осуществляли методом Бриджмена в двухзонной печи. Шихта находилась в стеклографитовом тигле с коническим дном, помещенном в кварцевую ампулу, откачанную до 10⁻¹ Па и герметично запаиванную в присутствии фтор-агента CF₄. Ампула перемещалась из горячей зоны печи, нагретой до 1200°C, в холодную зону (700°C) со скоростью 1 mm в сутки, при этом температурный градиент в области роста составлял 10–20°C/cm. В конце эксперимента кристалл быстро охлаждался в режиме выключенной печи. Размер прозрачных блоков составлял 10×10×5 mm.

Образцы монокристалла SrMgF₄ были приготовлены в виде оптически-прозрачных пластинок размерами 7×7×1.5 mm с нормалью (010). Поверхность образца имела полировку лазерного качества. На основании предварительных спектроскопических измерений для дальнейшего детального исследования были выбраны два образца (SMF#1 и SMF#2) с различающимися люминесцентными свойствами. Во всех случаях, когда номер образца не указан, это означает, что в конкретных свойствах обоих образцов не наблюдается принципиальных отличий. В остальных случаях явно указан номер образца. Ориентация кристаллографических осей образцов SrMgF₄ относительно вектора поляризации синхротронного излучения **E** была произвольной. Исключение составляет только большая плоскость (010) образца SMF#1, нормаль к которой всегда была перпендикулярна вектору поляризации синхротронного излучения **E**.

Для структурного исследования использовали чистый и оптически прозрачный монокристалл размером 0.19×0.13×0.11 mm. Исследование было проведено на автоматическом дифрактометре Bruker APEX DUO (MoK α -излучение, $\lambda = 71.073$ pm, графитовый монохроматор, CCD-детектор). Все вычисления были выполнены комплексом программ SHELXTL {Bruker AXS Inc. (2004), APEX (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) и SHELXTL (Version 6.12), Bruker Advanced X-Ray Solutions—Madison, Wisconsin,

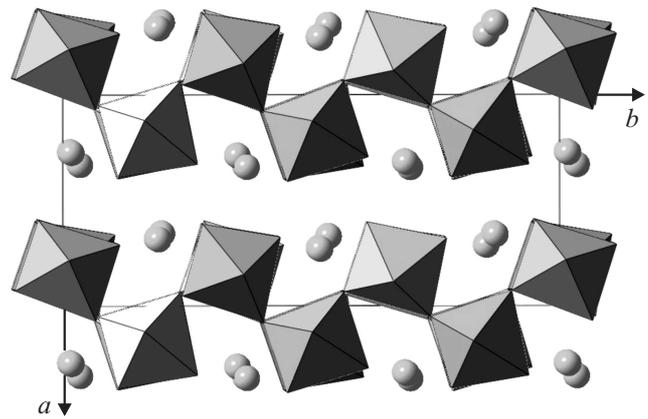


Рис. 1. Кристаллографическая структура SrMgF₄. Кружки соответствуют атомам стронция, а полиэдры — группам MgF₆.

USA}. Для графической визуализации структуры использовалась программа BS (Balls & Sticks ver. 1.42 by Sung J. Kang & T.C. Ozawa). Результаты структурного исследования представлены в табл. 1.

В структуре SrMgF₄ обнаружено шесть неэквивалентных позиций атомов стронция, столько же для магния и 24 для фтора. В целом структуру можно описать как слоистую. Нормали к плоскостям слоев ориентированы перпендикулярно оси *c*. Слои представляют собой вытянутые вдоль оси *b* цепочки неправильных октаэдров MgF₆, которые имеют общие вершины и развернуты относительно друг друга, рис. 1. Атомы стронция располагаются между слоями и в зависимости от положения окружены семью (Sr1, Sr2), девятью (Sr3, Sr5) или десятью (Sr4, Sr6) атомами фтора (координационные числа определялись путем построения полиэдров Дирихле с использованием программы Xshell [13]). Полученные результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными данными [3]. Следует отметить, что расшифровка структуры проводилась по-разному: мы использовали стандартную установку *P*12₁1 ($\beta = 105.030^\circ$), тогда как в работе [3] структура описана как *P*112₁ ($\gamma = 105.041^\circ$).

Спектры ФЛ в спектральной области 1.2–6.2 eV, спектры возбуждения ФЛ и спектры отражения под углом 17° (3.7–36 eV) были измерены при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением на экспериментальной станции SUPERLUMI [14] лаборатории HASYLAB, DESY (Германия, Гамбург). Импульсы синхротронного излучения накопителя DORIS имели гауссову форму (ширина пика на полувысоте FWHM = 130 ps) с периодом повторения 96 ns. Измерения проводили в стационарном режиме (TI) и в режиме с временным разрешением при температурах 10 и 293 K с использованием продувочного гелиевого криостата, обеспечивающего вакуум не хуже 5·10⁻⁸ Па. Для селективного возбуждения ФЛ синхротронным излучением использовали 2 m вакуумный монохроматор, оборудованный сменными Al и Pt-решетками (спектральное разрешение 0.32 nm). Спектры возбуждения

Таблица 1. Кристаллографические данные SrMgF₄ и условия дифракционных экспериментов

Параметр	Описание
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1$
Параметры элементарной ячейки (ЭЯ), pm	$a = 747.36(5)$ $b = 1688.35(12)$ $c = 780.10(5)$
Угол β , °	105.030(2)
Объем ЭЯ, pm ³	$9.5066(11) \cdot 10^{-6}$
Количество формульных единиц в ЭЯ Z	12
Плотность (расчетная), g/cm ³	3.939
Молекулярный вес	187.93
Длина волны, pm	71.073
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, mm ⁻¹	17.130
Структурная амплитуда $F(000)$	1032
Область сканирования Θ , °	2.41–28.28
Диапазон индексов Миллера h, k, l	$-9 \leq h \leq 9$ $-22 \leq k \leq 22$ $-10 \leq l \leq 10$
Число измеренных отражений	11895
Число независимых отражений	4694 [$R_{\text{int}} = 0.0322$]
Полнота сбора данных по $\Theta = 28.28\%$	99.9
Метод учета поглощения	Полуэмпирический с учетом интенсивностей эквивалентных рефлексов
Максимальное и минимальное пропускание	0.2615 и 0.1410
Метод уточнения	Полноматричный метод наименьших квадратов по F^2
Число рефлексов / ограничений / параметров	4694 / 13 / 325
S-фактор по F^2	0.750
R-фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0235$, $wR2 = 0.0560$
R-фактор (все данные)	$R1 = 0.0321$, $wR2 = 0.0604$
Параметр абсолютности структуры	0.008(5)
Максимум и минимум остаточной электронной плотности, e/Å ³	0.765 и -0.730

Примечание. Описание параметров соответствует [12]: $F = f(h, k, l, x_c, y_c, z_c)$ — структурный фактор, где x_c, y_c, z_c — кристаллографические координаты (далее в формулах; F_0 — экспериментально полученная величина, F_c — вычисленная величина), $R_{\text{int}} = \sum |F_0^2 - \langle F_c^2 \rangle| / \sum F_0^2$, где $\langle F_c^2 \rangle$ — среднее значение всех измеренных эквивалентов; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ — коэффициент поглощения рентгеновского $\text{MoK}\alpha$ -излучения; I — интенсивность пиков; $\sigma(I)$ — дисперсия интенсивности; R-фактор (residual factor) охарактеризует точность проведенного исследования, были использованы три его разновидности: $S = [\sum |w(F_0^2 - F_c^2)| / (N_r - N_p)]^{1/2}$, где N_r — число независимых рефлексов, N_p — число уточненных параметров, w — весовой коэффициент; $R1 = \sum |R_0| - |F_c| / \sum |F_0|$; $wR2 = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_0^2]^{1/2}$.

ФЛ нормированы на равное число фотонов, падающих на образец. Спектры ФЛ в области 1.2–6.2 eV измеряли с помощью 0.3 m монохроматора ARC Spectra Pro-308i и фотоумножителя R6358P Hamamatsu. Регистрацию время-разрешенных спектров выполняли в двух независимых временных окнах (TW), синхронизированных относительно начала импульса возбуждения: 0.8–18.1 ns (TW1) и 126.8–189.4 ns (TW2). Параметры временных окон выбирали исходя из кинетики затухания ФЛ.

3. Результаты эксперимента

На рис. 2 приведены спектры отражения, измеренные для кристалла SMF при $T = 10$ и 293 K в области края фундаментального поглощения. На рис. 3 пока-

заны спектр отражения кристалла SMF, измеренный в области энергий 8–36 eV при 293 K, и результаты расчета спектров оптических констант, выполненного на его основе с использованием разностного метода Крамерса–Кронига [15]. Спектр отражения был первоначально измерен в относительных единицах. Для перевода в абсолютные значения коэффициента отражения использовали нормировку по значению показателя преломления в области прозрачности кристалла, см. п. 3.1.

При низкой температуре ($T = 10$ K) кристаллы SrMgF₄ проявляют интенсивную люминесценцию в широкой области спектра от 1.8 до 6.0 eV. Профиль спектра ФЛ зависит от энергии возбуждающих фотонов, что свидетельствует о суперпозиции нескольких полос ФЛ, обуславливающих наблюдаемый спектр люминесценции. На рис. 4 и 5 показаны спектры ФЛ, измеренные при воз-

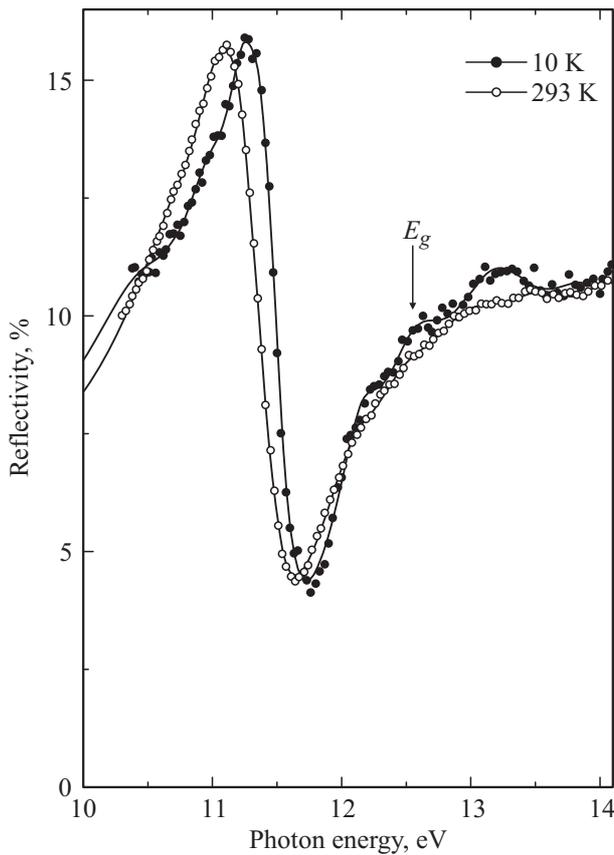


Рис. 2. Спектры отражения кристалла SrMgF₄ при $T = 10$ и 293 К. Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошные линии — результат аппроксимации. Вертикальная стрелка показывает ширину запрещенной зоны E_g при 10 К.

буждении фотонами различных энергий от 9.5 до 25.8 eV. В спектрах ФЛ можно выделить четыре области с частично перекрывающимися спектрами: 1.8–2.6 (I), 2.6–3.3 (II), 3.3–4.2 (III) и 4.2–5.5 eV (IV), соответствующие различным полосам ФЛ. Для краткости эти области будем обозначать ФЛ-I, ФЛ-II и т. д.

При изменении энергии возбуждения E_{ex} от 25.8 до 18.3 eV разностный спектр ФЛ сосредоточен в областях II и III (рис. 4). При изменении E_{ex} от 11.2 до 10.8 eV интенсивность ФЛ плавно возрастает по всему спектру и наблюдаемый максимум спектра ФЛ во всех случаях расположен в области III. Конкретное положение наблюдаемого максимума зависит от энергии возбуждения и в его области наблюдается непропорциональный прирост интенсивности ФЛ. При энергии возбуждения 9.5–10.4 eV максимум ФЛ расположен при 3.75 eV, при возбуждении в области энергий 10.6–25.8 eV максимум ФЛ наблюдается при 3.65 eV, рис. 4 и 5. В промежуточной области энергий возбуждения 10.4–10.6 eV положение наблюдаемого максимума плавно смещается от 3.75 к 3.65 eV, интенсивность ФЛ плавно понижается в области II при 3.0–3.1 eV и одновременно возрастает в области IV при 5.0–5.1 eV. При $E_{ex} < 10.3$ eV люминесценция образца SMF#1 в

областях II–IV не наблюдается, тогда как для SMF#2 наблюдается ФЛ, интенсивность которой плавно уменьшается по всему спектру при изменении E_{ex} от 10.0 до 9.5 eV.

На рис. 6 приведены спектры возбуждения ФЛ, измеренные при мониторингировании люминесценции при

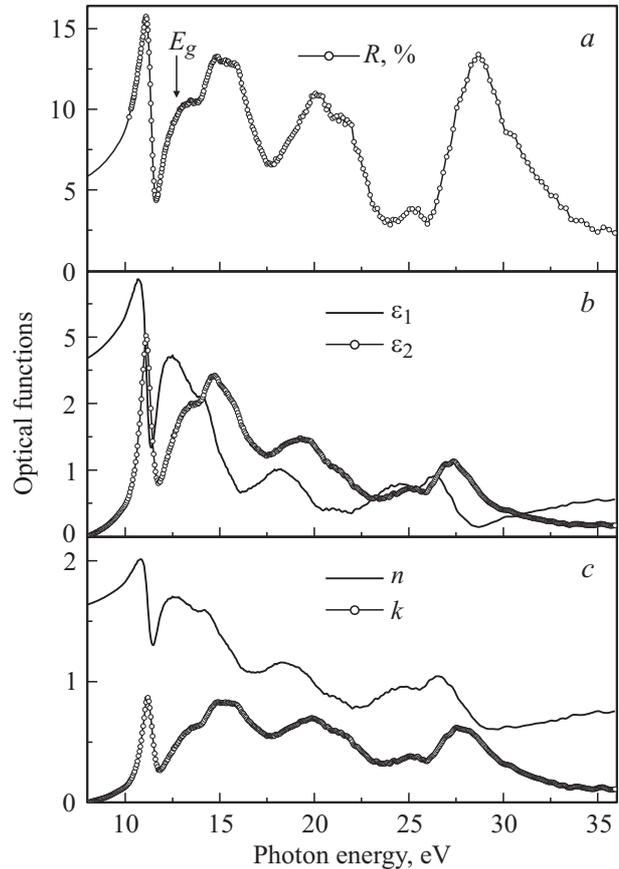


Рис. 3. Спектры кристалла SrMgF₄ при $T = 293$ К: экспериментальный спектр отражения (a), спектры оптических констант, рассчитанные по методу Крамерса–Кронига (b, c).

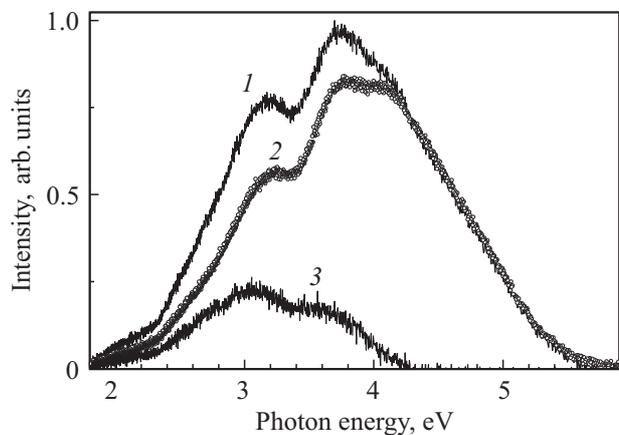


Рис. 4. Спектры ФЛ-кристалла SrMgF₄, измеренные при $T = 10$ К, $E_{ex} = 25.8$ (1) и 18.3 eV (2). Кривая (3) представляет разность спектров (1) и (2).

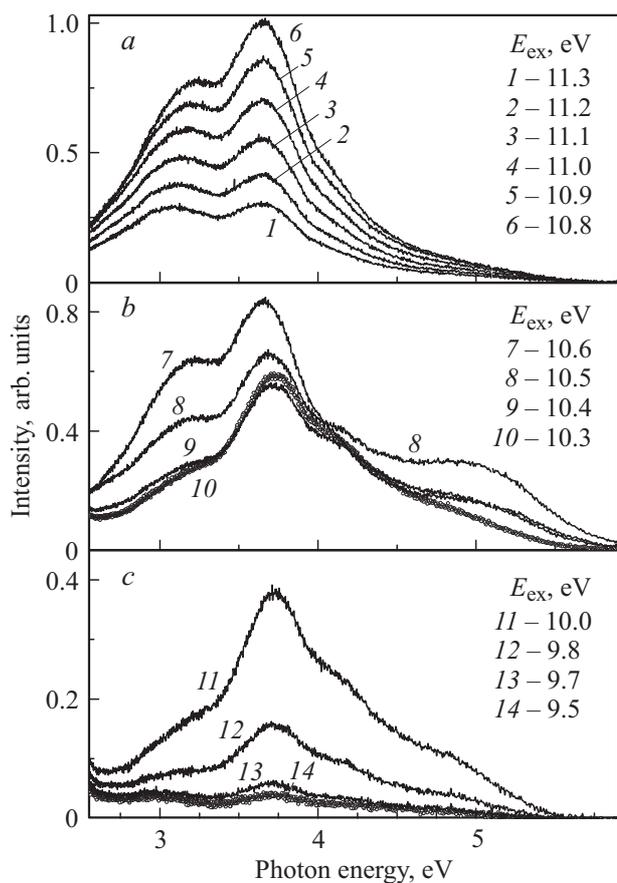


Рис. 5. Спектры ФЛ-кристаллов SrMgF₄, измеренные при $T = 10$ K и различных энергиях возбуждения E_{ex} для образцов: SMF#1, SMF#2 (a, b); SMF#2 (c).

энергии E_m в областях II–IV. Все спектры характеризуются одинаковой структурой, состоящей из широкой полосы при 12.0 eV и четырех полос возбуждения в области 10–11 eV, обозначенных символами A (10.2 eV), B (10.5 eV), C (10.7 eV) и D (11.0 eV). Большинство различий в спектрах возбуждения (рис. 6) обусловлены изменением интенсивностей этих полос: полоса A наблюдается только для SMF#2, полоса B наблюдается одинаково в обоих образцах и соответствует возбуждению ФЛ в области IV, полоса C доминирует в спектрах возбуждения обоих образцов, полоса D проявляется в виде плеча в спектрах обоих образцов.

На рис. 7 представлены спектры ФЛ-I, измеренные при 10 и 293 K при различных энергиях возбуждения. При 293 K во всем спектре ФЛ от 1.5 до 6.0 eV наблюдается единственная широкая неэлементарная полоса при 2.1 eV. Низкоэнергетический скат этой полосы ФЛ расположен вблизи низкоэнергетического предела системы регистрации, где затруднен детальный анализ формы полосы люминесценции. В этой связи на рис. 7 приведены лишь три наиболее интенсивные элементарные полосы, выделенные при декомпозиции спектра. При 10 K полоса ФЛ при 2.1 eV имеет незначительную интенсивность (рис. 4) и проявляется на низкоэнергетическом

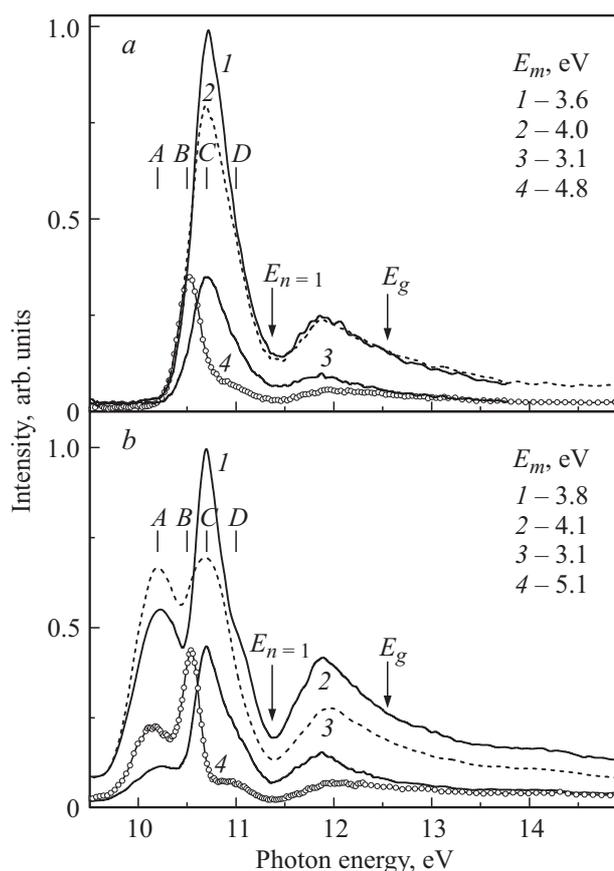


Рис. 6. Спектры возбуждения ФЛ-кристаллов SrMgF₄, измеренные для образцов SMF#1 (a) и SMF#2 (b) при $T = 10$ K при различных значениях E_m . Вертикальные стрелки обозначают положение первого экситонного максимума $E_{n=1}$ и ширину запрещенной зоны E_g . Символы A–D обозначают выделенные полосы возбуждения ФЛ.

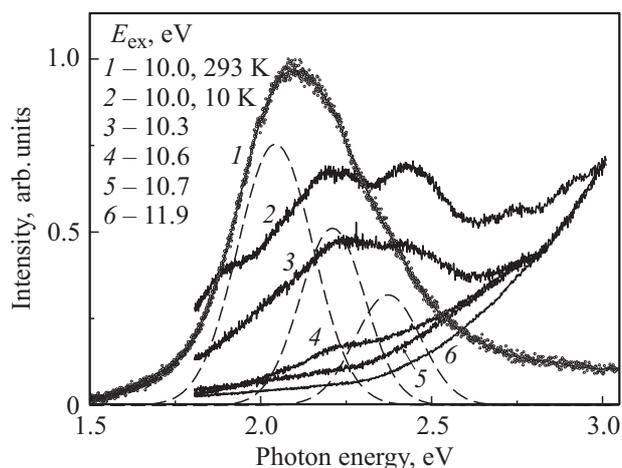


Рис. 7. Спектры ФЛ-кристаллов SrMgF₄, измеренные при $T = 293$ K (1) и $T = 10$ K и различных энергиях возбуждения E_{ex} (2–6). Кривые (2–6) нормированы произвольно для лучшего обозрения. Штриховыми линиями показаны основные элементарные составляющие, полученные при декомпозиции кривой (1).

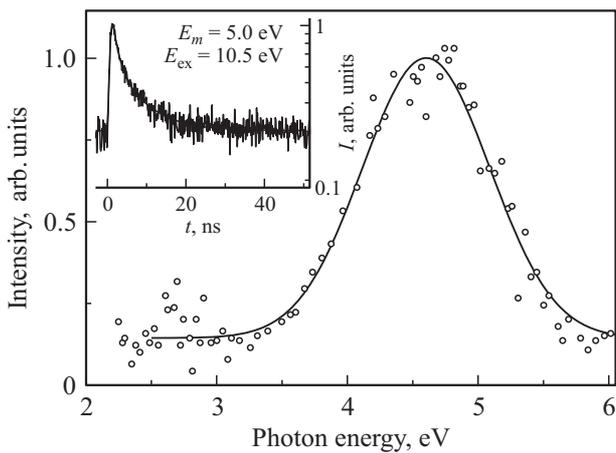


Рис. 8. Спектр быстрого компонента кинетики затухания ФЛ для образца SMF#1 при $T = 10$ К и $E_{ex} = 10.5$ eV. На вставке приведен пример кинетики затухания ФЛ, измеренный для точки при $E_m = 5.0$ eV.

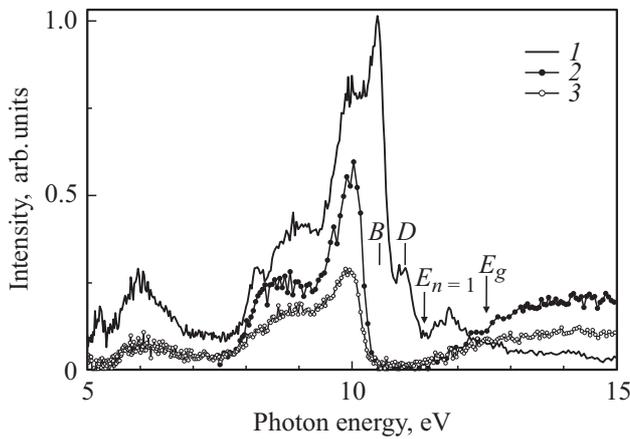


Рис. 9. Спектры возбуждения ФЛ-кристалла SrMgF₄, измеренные для образца SMF#1 при $T = 10$ (1) и 293 К (2, 3) и $E_m = 2.2$ (1), 2.1 (2) и 2.5 eV (3). Символы B, D обозначают выделенные полосы возбуждения ФЛ, вертикальные стрелки обозначают ширину запрещенной зоны E_g и положение первого экситонного максимума $E_{n=1}$.

„хвосте“ более интенсивных низкотемпературных полос ФЛ, максимумы которых расположены в видимой и УФ области спектра, рис. 7.

Более 95% светосуммы сосредоточено в микро- и миллисекундных компонентах кинетики затухания ФЛ, представленных в наших измерениях в виде постоянного уровня — пьедестала. В этой связи в большинстве случаев регистрируемые времяразрешенные и времяинтегрированные спектры идентичны по профилю, и на рис. 2–7 представлены лишь времяинтегрированные спектры. В некоторых случаях удается выделить быстрый немонотонноэкспоненциальный компонент кинетики затухания ФЛ, рис. 8. Возбуждение быстрого компонента происходит при 10.5 eV в узком интервале энергий шириной около 0.15 eV. Формальная аппроксимация данно-

го компонента выполнена суммой двух экспоненциальных компонентов с постоянными времени затухания 1.45 и 7.0 ns с соотношением начальных интенсивностей 2:1. Численная обработка времяразрешенных спектров TW1 и TW2 позволила в явном виде выделить спектр быстрого компонента ФЛ с максимумом при 4.6 eV (FWHM = 1.15 eV), рис. 8.

Спектр возбуждения ФЛ-I (рис. 9) существенно отличается от спектров возбуждения других полос ФЛ. При 293 К в спектре возбуждения доминирует узкая полоса при 9.9–10.0 eV и две широкие полосы при 8–9 и 5.5–6.5 eV. В области 10.3–11.7 eV эффективность возбуждения ФЛ-I крайне незначительна, а при дальнейшем повышении энергии возбуждения интенсивность ФЛ-I плавно повышается примерно до 30% от максимума при 9.9–10.0 eV. При $T = 10$ К в спектре возбуждения ФЛ-I появляются дублет полос B и D , причем полоса B доминирует по интенсивности.

4. Обсуждение

4.1. Спектры оптических констант. Для анализа спектров отражения использовали две разные методики: осцилляторную модель для анализа в области края фундаментального поглощения 10–14 eV при 10 и 293 К (рис. 2) и преобразование Крамерса–Кронига при анализе в области энергий 8–36 eV при 293 К.

В рамках осцилляторной модели [16,17] вклад каждого осциллятора j в комплексную диэлектрическую проницаемость оптического материала задается выражением

$$\delta\hat{\epsilon}_j = \frac{M_j}{E_j^2 - E^2 - i\Gamma_j E}, \quad (1)$$

где i — мнимая единица, E — энергия возбуждения; E_j , Γ_j и M_j — спектральные параметры осциллятора: положение максимума, ширина на полувысоте и амплитуда соответственно. Суммарный вклад электронных переходов, расположенных за пределами измеренного спектра, учитывали с помощью двух дополнительных осцилляторов с индексами $j = r$ (red) — для низкоэнергетической области и $j = b$ (blue) — для высокоэнергетической области

$$\hat{\epsilon}(E) = \epsilon_\infty + \frac{M_r}{E_r^2 - E^2 - i\Gamma_r E} + \frac{M_b}{E_b^2 - E^2 - i\Gamma_b E} + \sum_j \frac{M_j}{E_j^2 - E^2 - i\Gamma_j E}, \quad (2)$$

где суммирование по $j = 1-7$ учитывает вклад семи электронных переходов, обнаруженных в наших измерениях; ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

Комплексный показатель преломления \hat{n} связан с диэлектрической проницаемостью соотношением $\hat{\epsilon} = \hat{n}^2$. Здесь $\hat{n} = n + ik$, где n и k — показатели преломления и поглощения соответственно. Для заданного угла падения

Таблица 2. Параметры аппроксимации спектров отражения в области края фундаментального поглощения кристалла SrMgF₄

Осциллятор	293 К			10 К		
	E_j	M_j	Γ_j	E_j	M_j	Γ_j
1	11.05	7.536	0.46	11.00	7.838	0.60
2	11.20	2.993	0.34	11.24	5.001	0.34
3	11.37	0.608	0.27	11.37	1.867	0.27
4	12.12	2.207	0.56	12.18	2.252	0.41
5	12.49	5.361	0.78	12.55	7.575	0.74
6	12.95	12.720	1.07	13.10	15.000	1.07
7	13.50	13.620	1.17	13.79	13.890	1.26
r	10.79	7.219	0.79	10.53	7.197	0.87
b	14.02	6.104	0.85	14.07	0.223	0.20
ε_∞		1.696			1.638	

Примечание. Параметры спектральной линии перехода: E_j — положение максимума, eV; Γ_j — ширина на полувысоте, eV; M_j — амплитуда; j — порядковый номер перехода.

θ коэффициент отражения излучения s -поляризации в вакууме можно вычислить по формуле [18]

$$R(E) = \left| \frac{\cos \theta - \hat{n} \cos \hat{\theta}}{\cos \theta + \hat{n} \cos \hat{\theta}} \right|^2. \quad (3)$$

Комплексный угол преломления $\hat{\theta}$ задан законом Снеллиуса $\sin \theta = \hat{n} \sin \hat{\theta}$.

Качество аппроксимации экспериментальных результатов оценивали по формуле

$$D = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N \frac{|R_{ml} - R_{cl}|}{R_{ml}}, \quad (4)$$

где R_{ml} и R_{cl} — измеренные (m) и рассчитанные (c) спектры отражения, N — количество экспериментальных точек. Результаты наилучшей аппроксимации, представленные в табл. 2 и на рис. 2, соответствуют $D = 0.015$ (10 К) и 0.006 (293 К). Обсудим возможную интерпретацию электронных переходов $j = 1-7$.

Из табл. 2 следует, что характерный „экситонный“ перепад между экстремумами при 11.26–11.76 eV (10 К) и 11.10–11.64 eV (293 К) в спектре отражения обусловлен электронными переходами осцилляторов E_2 и E_3 . В интервале температур 293–10 К амплитуды этих осцилляторов возрастают при охлаждении в 1.7 и 3.1 раз, а средний температурный коэффициент смещения энергии максимумов этих переходов $\partial E_k / \partial T$ составляет $-1.3 \cdot 10^{-4}$ и $-0.2 \cdot 10^{-4}$ eV/К соответственно. Порядок величины температурных коэффициентов типичен для экситонов большого радиуса в широкозонных кристаллах [19]. Это позволяет утверждать, что оба электронных перехода E_2 и E_3 сопоставимы с возбуждением в кристалле SMF нерелаксированных экситонов, энергии которых при 10 К составляют $E_{n=1} = 11.24$ и 11.37 eV соответственно.

Кристаллы SrMgF₄ входят в состав системы SrF₂–MgF₂, бинарные компоненты которой кристаллизуются в кубической структуре флюорита (SrF₂) и тетрагональной структуре рутила (MgF₂) [2]. Несмотря на то, что кристаллографическая структура SMF формально отличается от структур SrF₂ и MgF₂, электронная структура SMF должна унаследовать некоторые особенности электронной структуры бинарных компонентов. С точки зрения кристаллографической структуры SMF, основным трансляционным мотивом в SMF является непрерывная сеть октаэдров MgF₆. Это предполагает решающий вклад бинарного компонента MgF₂ в электронную структуру SMF в данной области энергий. В отсутствие расчетных данных, обсудим на качественном уровне предполагаемый вклад бинарных компонентов. В табл. 3 представлены известные данные по бинарным кристаллам в сопоставлении с нашими экспериментальными данными по кристаллу SMF. Положение первого экситонного пика кристалла MgF₂ для переходов с поляризацией $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ (табл. 3) сопоставимо с электронными переходами E_2 и E_3 в кристалле SMF. Полагая, что энергии связи экситона в кристаллах MgF₂ и SMF близки, мы можем сопоставить энергии электронных переходов E_4 и E_5 со значениями E_g для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ соответственно, табл. 3. Отметим, что в наших измерениях образцы были смонтированы без контроля ориентации их кристаллографических осей по отношению к поляризации возбуждающего излучения, поэтому в спектрах наблюдается возбуждение электронных переходов с различной поляризацией. В таком случае электронные переходы E_6 и E_7 , имеющие энергию больше E_g , следует отнести к межзонным переходам в SMF.

Результаты расчета спектров оптических констант по методу Крамерса–Кронига приведены на рис. 3. Нам не известны экспериментальные данные по показателям преломления SMF. В этой связи были использованы литературные данные по родственным кристаллам. При $E = 7.87$ eV показатель преломления составляет 1.6138 (BaMgF₄ [26]), 1.621 (SrF₂ [27]), 1.4464 (MgF₂ [27]) и 1.632 для SrMgF₄ в наших расчетах. Минимальная граничная энергия, при которой $n(E) = 1$, составляет 13.5 (SrF₂ [27]), 22.2 (MgF₂ [27]) и 19.9 eV для SMF в наших расчетах. Кроме того, рассчитанный спектр показателя преломления $n(E)$ кристалла SMF сравнительно хорошо согласуется по профилю с известными спектрами показателя преломления MgF₂ в данной области энергий [27]. В спектре $k(E)$ самый низкоэнергетический пик при 11.18 eV имеет экситонную природу и обусловлен суперпозицией электронных переходов E_2 и E_3 . В области 12.2–12.7 eV возрастание интенсивности в спектрах $k(E)$ и $\varepsilon_2(E)$ обусловлено началом межзонных переходов E_4 и E_5 , сопоставленных нами с E_g , табл. 3. При дальнейшем повышении энергии фотонов в интервале от E_g до 16 eV профили всех спектров определяются спецификой межзонных переходов кристалла SrMgF₄. Для их обоснованной интерпретации необходимы квантово-химические расчеты электронной структуры. На данном

Таблица 3. Параметры электронной структуры (eV) кристаллов SrF₂, MgF₂ и SrMgF₄ при 10 К

Параметр	Кристалл		
	SrF ₂	MgF ₂	SrMgF ₄
E_g , eV	11.44 ^c 11.25 ^a	13.4 (E⊥C) ^b 12.8 (E C) ^b	12.55 12.18
$E_{n=1}$, eV	10.6 ^c	12.1 (E⊥C) ^b 11.6 (E C) ^b	11.37 11.24
E_{ex} , eV (Exciton)	10.4 ^d	11.75 ^e 11.25 ^e	11.0 (D) 10.7 (C)
E_{ex} , eV (CT)			10.5 (B) 10.2 (A)
E_m , eV (τ)	3.5 (8.2 ns) ^d 4.1 (59 μ s) ^c	8.4 (1.7 ns) ^e 3.2 (6.4 ms) ^f	4.6 (1.5; 7.0 ns) 3.1; 3.6; 5.0 (slow)

Примечание. E_g — минимальная энергия межзонных переходов; $E_{n=1}$ — положение максимума первого экситонного пика поглощения; E_{ex} — положение максимума полосы возбуждения ФЛ; E_m — положение максимума полосы собственной ФЛ; τ — время затухания ФЛ. Символы A–D соответствуют обозначениям рис. 6; CT — полоса переходов с переносом заряда. Ссылки на литературные данные: ^a [21]; ^b [34]; ^c [35]; ^d [36]; ^e [37]; ^f [38].

этапе отметим лишь, что в области энергий более 16 eV наблюдается монотонный спад функции $\epsilon_2(E)$, что соответствует истощению правила сумм и может указывать на возбуждение плазменных колебаний в валентной зоне кристалла. Электронные переходы в области энергий выше 16 eV происходят с участием остовных Sr 4*p*-электронов [20]. Сопоставление наших данных с данными по SrF₂ [20,28] позволяет предположительно отнести дублетную структуру в области 20–22 eV к возбуждению катионных Sr 4*p*-экситонов. Широкий пик в спектре отражения при 27–30 eV соответствует наиболее интенсивным максимумам в спектрах $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ и $-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$. Известно [29], что энергетическое положение наиболее интенсивных максимумов этих спектров совпадает с энергиями объемного (E_{pv}) и поверхностного (E_{ps}) плазмонов. По данным нашего расчета для кристалла SMF $E_{pv} = 29.7$ eV и $E_{ps} = 28.3$ eV.

Обсудим теперь возможные электронные переходы в самой низкоэнергетической части спектров оптических констант, ниже энергии первого экситонного максимума $E_{n=1}$. Из табл. 3 следует, что вклад бинарного компонента SrF₂ следует ожидать при значениях энергии, которые примерно на 1 eV меньше таковых для MgF₂. В электронной структуре SMF данные уровни энергии будут обуславливать переходы с переносом заряда F–Sr. Схожими свойствами обладает, например, электронная структура кристалла β -BaVO₄, в котором положение экситонного максимума, соответствующего самым низкоэнергетическим электронным возбуждениям боро-кислородной анионной группы, приходится на 7.5 eV [30], в то время как низкоэнергетическая часть хвоста фундаментального поглощения кристалла β -BaVO₄ в области 6.2–6.8 eV обусловлена менее ин-

тенсивными переходами с переносом заряда O–Ba [31]. В кристалле SMF существует шесть неэквивалентных позиций для атомов Sr, которые отличаются координационным числом и длинами связей. Из-за влияния разупорядочения в компоненте SrF₂ следует ожидать проявления сразу нескольких различных переходов с переносом заряда F–Sr, отличающихся энергией и расположенных ниже энергии экситонного максимума. Совокупностью указанных свойств обладает электронный переход E_1 , который принципиально необходим для корректной аппроксимации экспериментальных спектров, но не может быть отнесен к экситонным переходам по следующим признакам: амплитуда практически не зависит от температуры, коэффициент температурного сдвига имеет противоположный знак, ширина полосы осциллятора заметно уширяется при охлаждении до 10 К, табл. 2. На основании этого электронные переходы E_1 и, возможно, E_r следует отнести к переходам с переносом заряда F–Sr.

4.2. Оптические переходы и возбуждение люминесценции. С изложенных выше позиций возможна обоснованная интерпретация селективных полос в спектрах возбуждения ФЛ в области низкоэнергетического края фундаментального поглощения. Сопоставление спектров оптических констант SMF (рис. 3) и SrF₂, MgF₂ [27] свидетельствует, что численные значения параметров электронной структуры SMF находятся в интервале значений между таковыми для SrF₂ и MgF₂. Нам не известны данные по спектрам оптического поглощения в области низкоэнергетического края фундаментального поглощения кристалла SMF, однако данные по родственным кристаллам дают значения 8.8 eV (BaMgF₄ [26]), 9.5 eV (SrF₂ [32]) и 11.0 eV (MgF₂ [33]). В этой связи разумной оценкой для низкоэнергетического края фундаментального поглощения SMF будет интервал энергий 10–10.5 eV.

Обсудим интерпретацию доминирующей полосы C в спектрах возбуждения ФЛ, рис. 6. Хорошо известно, что многие свойства спектров возбуждения ФЛ в ВУФ области спектра определяются т.н. поверхностными потерями энергии. В рамках простых диффузионных представлений [34,25] контур спектра возбуждения ФЛ может быть представлен в виде

$$I(E) = \eta(E) (1 - R(E)) \frac{1 - \exp(-\mu(E)d)}{1 + \mu(E)L}, \quad (5)$$

где $\eta(E)$ — объемный квантовый выход ФЛ, R — коэффициент отражения, μ — коэффициент поглощения, L — длина диффузии электронных возбуждений, d — толщина кристалла. Спектр поглощения $\mu(E)$ был рассчитан нами из спектров оптических констант (рис. 3). Сопоставление измеренного спектра возбуждения ФЛ с результатами расчета по формуле (5) (рис. 10) позволяет сделать ряд выводов. Во-первых, в кристалле SMF существуют подвижные электронные возбуждения — экситоны, средняя длина диффузии которых по нашим расчетам достигает 70 nm. Профиль

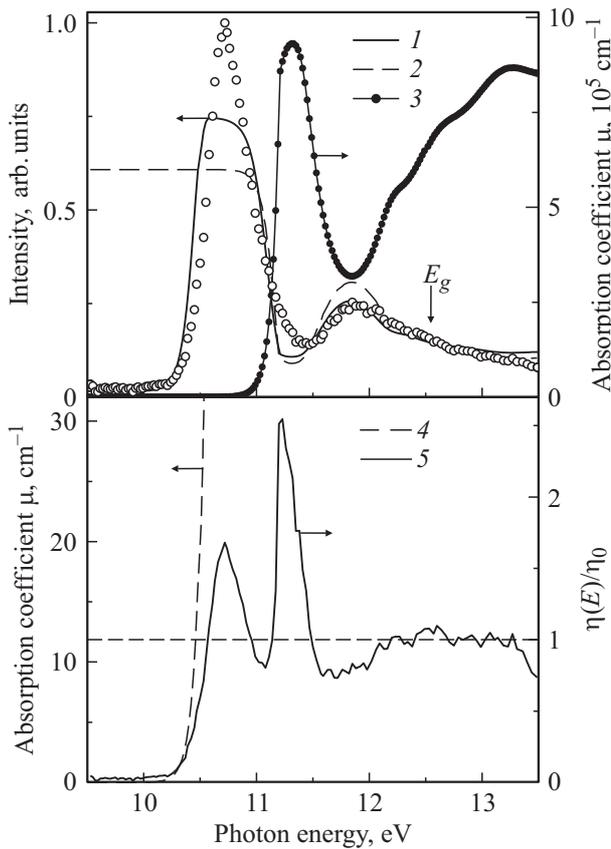


Рис. 10. Спектры возбуждения ФЛ-кристаллов SrMgF₄, измеренные для образца SMF#1 при $T = 10\text{ K}$ и $E_m = 3.64\text{ eV}$ (светлые кружки) и рассчитанные в рамках модельных представлений ($L = 70\text{ nm}$ и $d = 1\text{ mm}$) (1). Для сравнения приведены корректирующая функция $y_0(E)$ ($\Delta = 20\text{ nm}$) (2), расчетный спектр оптического поглощения $\mu(E)$ (3), его увеличенное изображение для края фундаментального поглощения $0\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ (4) и относительный квантовый выход ФЛ $\eta(E)/\eta_0$ (5). Вертикальная стрелка обозначает ширину запрещенной зоны E_g .

полосы при 10.7 eV в спектре возбуждения ФЛ (рис. 3) обусловлен двумя конкурирующими процессами. Низкоэнергетический скат полосы определяется множителем $(1 - \exp(-\mu(E)d))$ и соответствует возрастанию оптического поглощения в области края фундаментального поглощения в диапазоне нескольких десятков обратных сантиметров. Высокоэнергетический скат этой полосы и спектр при более высоких энергиях определяются знаменателем $(1 + \mu(E)L)$, который описывает поверхностные потери энергии. Наличие этого множителя приводит к эффекту модуляции спектра возбуждения ФЛ-функцией $\mu(E)$. Эффект модуляции объясняет, в частности, наличие локальных экстремумов при 11.45 и 11.85 eV и последующий плавный спад в спектре возбуждения ФЛ (рис. 10). Во-вторых, расчеты, выполненные при $\eta(E) = \text{const}$, не объясняют всех наблюдаемых особенностей спектра возбуждения ФЛ. Для корректного описания спектров возбуждения ФЛ необходим учет энергетической зависимости квантового выхода ФЛ. Из

экспериментальных данных можно оценить зависимость $\eta(E)/\eta_0$, которую получают делением экспериментального спектра возбуждения ФЛ на корректирующую функцию $y_0(E)$ [36]

$$y_0(E) = A \exp(-\mu(E)\Delta), \quad (6)$$

где A — масштабирующий множитель, Δ — толщина „мертвого“ слоя, обуславливающего поверхностные потери энергии. Эти параметры получают аппроксимацией экспериментального спектра функцией $y_0(E)$ в области энергий $E > E_g$, где квантовый выход ФЛ может считаться постоянным $\eta(E) = \eta_0$. На рис. 10 приведена функция $\eta(E)/\eta_0$, полученная при значении $\Delta = 20\text{ nm}$. Из рис. 10 видно, что в области края фундаментального поглощения функция $\eta(E)/\eta_0$ быстро возрастает практически от нулевого значения, а в области $E > 11.5\text{ eV}$ стремится к единичному значению. При этом наблюдаются два интенсивных пика при 10.7 и 11.2 eV , энергетическое положение которых не совпадает с энергией осцилляторов, табл. 2. По нашему мнению, происхождение этих пиков не может быть объяснено вкладом в $\eta(E)$ от прямого фотовозбуждения электронных переходов, соответствующих данным осцилляторам.

Напротив, полосы B и D в спектрах возбуждения ФЛ (рис. 6) по энергетическому положению совпадают с энергией осцилляторов E_r и E_1 (табл. 2), их происхождение не может быть объяснено поверхностными потерями энергии, при разумных значениях параметров профили полос не аппроксимируются формулой (5). Полосы B и D частично перекрываются с доминирующей полосой C . Из рис. 6 видно, что высокоэнергетический скат полосы B антисимметричен низкоэнергетическому скату полосы C , т.е. возрастание интенсивности одной полосы происходит при уменьшении интенсивности другой полосы. Это может косвенным образом указывать на конкуренцию между релаксационными процессами, обуславливающими полосы B и C . По нашему мнению, полосы при 10.5 и 11.0 eV в спектре возбуждения ФЛ обусловлены прямым фотовозбуждением осцилляторов E_r и E_1 (табл. 2) в кристалле SMF. Максимумы этих линий в спектре возбуждения ФЛ расположены ниже энергетического положения максимумов экситонного поглощения $E_2 = 11.24\text{ eV}$ и $E_3 = 11.37\text{ eV}$, табл. 3. Полоса при 11.0 eV всегда имеет сравнительно низкую интенсивность или проявляется в виде „плеча“ на высокоэнергетическом скате доминирующей полосы при 10.7 eV . Это объясняется тем, что полоса возбуждения при 11.0 eV расположена не на краю фундаментального поглощения кристалла, где коэффициент поглощения сравнительно невелик ($30\text{--}50\text{ cm}^{-1}$), а попадает в область, расположенную достаточно далеко за краем, где коэффициент поглощения существенно выше, а длина свободного пробега фотонов в кристалле соответственно меньше, что приводит к возрастанию безызлучательных потерь энергии электронных возбуждений на поверхности кристалла.

Сравнительно высокий коэффициент поглощения в области полосы возбуждения при 11.0 eV обусловлен

двумя факторами. Во-первых, поблизости расположены полосы поглощения экситона при 11.24 eV и 11.47 eV. Во-вторых, из табл. 23 следует, что область энергий 10.6–11.2 eV соответствует порогу возбуждения низкоэнергетических электронных переходов в бинарном компоненте SrF₂. Поэтому в данной области можно ожидать переходы с переносом заряда F–Sr. По нашему мнению, полосу возбуждения при 10.5 eV в кристалле SMF (табл. 3) можно предположительно сопоставить с переходами с переносом заряда F–Sr в решетке SMF, разупорядоченной по стронцию. Возможно, что сюда относится также полоса A при 10.2 eV. Все полосы возбуждения ФЛ, расположенные при меньших энергиях, следует отнести к оптическим переходам неидентифицированных дефектов кристаллической решетки (центры окраски на основе анионных вакансий, структурные дефекты катионных подрешеток и примесные дефекты).

4.3. Спектры люминесценции. По спектрам возбуждения ФЛ в области доминирующей полосы C все наблюдаемые полосы низкотемпературной люминесценции можно разделить на две группы.

К первой группе относятся полосы люминесценции при 2.6–3.3 eV (II) и 3.3–4.2 eV (III), в спектрах возбуждения которых доминирует экситонная полоса C, рис. 6. Данные полосы ФЛ являются потенциальными кандидатами для последующего анализа их возможной собственной природы. Отметим однако, что такими же свойствами могут обладать и полосы ФЛ-дефектов, основным каналом возбуждения которых является перенос энергии электронных возбуждений путем миграции экситонов. В сложных, многокомпонентных кристаллах, где наблюдаются переходы с переносом заряда между различными фрагментами кристаллической структуры, нередко наблюдается эффективное возбуждение полос собственной ФЛ в области переходов с переносом заряда и полное или частичное подавление возбуждения этих полос в экситонной области. Например, в спектре возбуждения собственной ФЛ-кристалла Li₆GdB₃O₉ доминирует полоса переходов с переносом заряда O–Gd при 6.8 eV, тогда как полоса возбуждения свободного экситона в области 8–9 eV проявляется только в спектре отражения и практически полностью подавлена в спектре возбуждения собственной ФЛ [37–39]. Поэтому при интерпретации полос в спектрах ФЛ-кристалла SMF следует иметь в виду, что полосы собственной ФЛ SMF могут возбуждаться и в области переходов с переносом заряда.

Вторая группа объединяет полосы люминесценции при 1.8–2.6 (I) и 4.2–5.5 eV (IV), спектры возбуждения которых антибатны экситонной полосе C, рис. 6, 9. Возбуждение этих полос ФЛ происходит в области прозрачности кристалла, а также при прямом фотовозбуждении переходов, соответствующих осцилляторам E_7 (10.5 eV) и E_1 (11.0 eV). Это указывает на их связь с дефектами кристаллической решетки SMF. Изучение природы излучательных переходов в дефектах SMF требует отдельного детального исследования.

5. Заключение

Методом Бриджмена выращены монокристаллы SrMgF₄ оптического качества, проведен анализ их кристаллической структуры. Электронная структура кристаллов SrMgF₄ и излучательная релаксация электронных возбуждений исследованы методом низкотемпературной ($T = 10$ K) люминесцентно-оптической вакуумно-ультрафиолетовой спектроскопии с временным разрешением при возбуждении синхротронным излучением в области энергий 3.7–36 eV. Данный оптический материал показывает интенсивную люминесценцию в широкой (от красной до ультрафиолетовой) области спектра, которая эффективно возбуждается в области низкоэнергетического края фундаментального поглощения. На основании низкотемпературных спектров отражения и расчетов оптических констант впервые определены параметры электронной структуры: значение минимальной энергии межзонных переходов $E_g = 12.55$ eV, положение первого экситонного максимума $E_{n=1} = 11.37$ eV, положение максимума полосы возбуждения „экситонной“ люминесценции при 10.7 eV и положение края фундаментального поглощения при 10.3 eV. Преимущественно разупорядоченная по атомам стронция решетка SrMgF₄ характеризуется наличием неидентифицированных дефектов, которые активно захватывают электронные возбуждения. При возбуждении выше E_g отсутствует эффективная передача энергии от матрицы к центрам свечения. Излучательная релаксация возбужденных состояний дефектов обуславливает полосы люминесценции в областях 1.8–2.6 (I) и 4.2–5.5 eV (IV). Основным каналом возбуждения полос люминесценции при 2.6–3.3 (II) и 3.3–4.2 eV (III) является перенос энергии электронных возбуждений путем миграции экситонов, что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных кандидатов для последующего анализа их возможной собственной природы.

Авторы выражают благодарность Д.Ю. Наумову (ИНХ СО РАН) за помощь в проведении структурных исследований.

Список литературы

- [1] E. Banks, S. Nakajima, M. Shone. J. Electrochem. Soc. **127**, 2234 (1980).
- [2] Q. Bingyi, E. Banks. Mater. Res. Bull. **17**, 1185 (1982).
- [3] N. Ishizawa, K. Suda, B.E. Etschmann, T. Oya, N. Kodama. Acta Crystallogr. C **57**, 784 (2001).
- [4] S.C. Abrahams. Acta Crystallogr. B **58**, 34 (2002).
- [5] M. Yamaga, K. Itoh, S. Yabashi, Y. Masui, S. Ono, M. Sakai, N. Sarukura. UVSOR Act. Rep. **2003**, 57 (2004).
- [6] M. Yamaga, E. Hayashi, N. Kodama, K. Itoh, S. Yabashi, Y. Masui, S. Ono, N. Sarukura, T.P.J. Han, H.G. Gallagher. J. Phys.: Cond. Matter. **18**, 6033 (2006).
- [7] H. Hagemann, F. Kubel, H. Bill, F. Gingl. J. Alloys Compd. **374**, 194 (2004).
- [8] F. Kubel, H.-R. Hagemann, H. Bill. Mater. Res. Bull. **32**, 263 (1997).

- [9] Y. Wu, C.-S. Shi. *Solid State Commun.* **95**, 319 (1995).
- [10] Y. Wu, C.-S. Shi. *Acta Phys. Chim. Sin.* **11**, 907 (1995).
- [11] C. Veitsch, F. Kubel, H. Hagemann. *Mater. Res. Bull.* **43**, 168 (2008).
- [12] P. Muller, R. Herbst-Irmer, A.L. Spek, T.R. Schneider, M.R. Sawaya. *Crystal Structure Refinement A Crystallographer's guide to SHELXL*. Oxford University Press, N.Y. (2006). 312 p.
- [13] N.E. Kashcheeva, D.Y. Naumov, E.V. Boldyreva. *Z. Kristallogr.* **214**, 534 (1999).
- [14] G. Zimmerer. *Radiat. Meas.* **42**, 859 (2007).
- [15] V. Lucarini, J.J. Saarinen, K.E. Peiponen, E.M. Vartiainen. *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2005). 168 p.
- [16] M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*. Academic Press, N.Y.–San Francisco–London (1978). 713 p.
- [17] P.W. Milonni, J.H. Eberly. *Laser Physics*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2010). 831 p.
- [18] M. Born, E. Wolf. *Principles of optics*. Pergamon, N.Y. (1980). 808 p.
- [19] Е.Ф. Гросс. *Исследования по оптике и спектроскопии кристаллов и жидкостей: избранные труды*. Наука, Л. (1976). 446 с.
- [20] G.W. Rubloff. *Phys. Rev. B* **5**, 662 (1972).
- [21] C. Jouanin, J.P. Albert, C. Gout. *J. Phys. France* **37**, 595 (1976).
- [22] A.K.S. Song, R.T. Williams. *Self-Trapped Excitons*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, N.Y. (1996). 410 p.
- [23] K.V. Ivanovskikh, V.A. Pustovarov, B.V. Shulgin. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **543**, 229 (2005).
- [24] V.N. Kolobanov, V.V. Mikhailin, S.P. Chernov, D.A. Spassky, V.N. Makhov, M. Kirm, E. Feldbach, S. Vielhauer. *J. Phys.: Cond. Matter.* **21**, 6, 375 501 (2009).
- [25] L.F. Chen, L. Zhou, K.S. Song. *J. Phys.: Cond. Matter.* **9**, 6633 (1997).
- [26] S.C. Buchter, T.Y. Fan, V. Liberman, J.J. Zayhowski, M. Rothschild, E.J. Mason, A. Cassanho, H.P. Jenssen, J.H. Burnett. *Opt. Lett.* **26**, 1693 (2001).
- [27] H.H. Li. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **9**, 161 (1980).
- [28] G.W. Rubloff, J. Freeouf, H. Fritzsche, K. Murase. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 361 (1971).
- [29] Д. Пайнс. *Элементарные возбуждения в твердых телах*. Мир, М. (1963). 382 с.
- [30] V. Kisand, R. Kink, M. Kink, J. Maksimov, M. Kirm, I. Martinson. *Phys. Scripta* **54**, 542 (1996).
- [31] W.-D. Cheng, J.-S. Huang, J.-X. Lu. *Phys. Rev. B* **57**, 1527 (1998).
- [32] T. Tomiki, T. Miyata. *J. Phys. Soc. Jpn.* **27**, 658 (1969).
- [33] M.W. Williams, R.A. MacRae, E.T. Arakawa. *J. Appl. Phys.* **38**, 1701 (1967).
- [34] A. Belsky, J.C. Krupa. *Displays* **19**, 185 (1999).
- [35] А.Н. Васильев, В.В. Михайлин. *Введение в спектроскопию диэлектриков*. Янус-К, М. (2000). 415 с.
- [36] T. Matsumoto, M. Shirai, K. Kan'no. *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 987 (1995).
- [37] I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov. *J. Luminesc.* **134**, 113 (2013).
- [38] I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov. *J. Phys.: Cond. Matter.* **24**, 8, 405 902 (2012).
- [39] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров. *Письма ЖЭТФ* **96**, 338 (2012).