

08,09

Влияние точечных дефектов на люминесцентные характеристики ZnO-керамики

© П.А. Родный¹, К.А. Черненко^{¶1}, А. Zolotarjovs², L. Grigorjeva², Е.И. Горохова³, И.Д. Веневцев¹

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

² Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia

³ Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра „ГОИ им. С.И. Вавилова“, Санкт-Петербург, Россия

[¶] E-mail: nuclearphys@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 14 декабря 2015 г.
В окончательной редакции 17 марта 2016 г.)

Исследована фото- и термостимулированная люминесценция ZnO керамик, полученных методом одноосного горячего прессования. Спектры люминесценции керамик содержат широкую полосу с максимумом при 500 nm, за которую ответственны вакансии кислорода V_O , и узкую полосу с максимумом при 385 nm, которая имеет экситонную природу. Из спектров возбуждения люминесценции следует, что в ZnO осуществляется перенос энергии от экситонов к центрам люминесценции. Анализ кривых термостимулированной люминесценции позволил выявить набор дискретных уровней точечных дефектов с энергиями активации 25, 45, 510, 590 meV, а также дефекты с непрерывным распределением по энергии 50–100 meV. Параметры некоторых из обнаруженных дефектов характерны для примеси лития и водородных центров. Исследована кинетика фотолюминесценции в широком диапазоне температур.

1. Введение

Оксид цинка (ZnO) как широкозонный полупроводник (ширина запрещенной зоны $E_g = 3.37$ eV) с уникальными оптическими свойствами вызывает огромный интерес у исследователей [1,2]. В различных формах оксида цинка: монокристаллах, тонких пленках, нанокристаллах и керамиках регистрируются две полосы излучения: коротковолновая вблизи края поглощения кристалла, т. е. краевая люминесценция, и широкая длинноволновая полоса, максимум которой обычно лежит в зеленой области спектра. Краевая люминесценция с максимумом при 3.35 eV и временем спада ~ 0.7 ns имеет экситонную природу [1]. Длинноволновая полоса возникает в результате рекомбинации электронов на центрах люминесценции, в качестве которых рассматривались вакансии цинка V_{Zn} [3], вакансии кислорода V_O [4] и другие дефекты (так называемая внутризонная люминесценция) [1,2]. В дальнейшем выяснилось, что полоса зеленой люминесценции (ЗЛ), имеющая большую ширину, может состоять из двух полос: в образцах с избытком кислорода максимум полосы ЗЛ расположен при $E_m = 2.30$ eV (полуширина на полувысоте $\Delta E_{1/2} = 450$ meV), а в образцах с избытком цинка $E_m = 2.52$ eV, $\Delta E_{1/2} = 340$ meV [5,6]. При избытке кислорода рекомбинация осуществляется между электроном зоны проводимости и акцептором, которым служит вакансия цинка V_{Zn} , а при избытке цинка — между дыркой валентной зоны и донором V_O [5]. Естественно, что в O-избыточных образцах образуются также межузельные кислородные центры O_i , а в Zn-избыточных — межузельные центры цинка Zn_i [6].

В большинстве случаев получают Zn-избыточные образцы, содержащие межузельный цинк, который является мелким донором; по этой причине ZnO кристаллы обладают *n*-типом проводимости [1,6]. Мелкими донорами в ZnO могут быть также ионы водорода H^+ [1].

Глубокие и мелкие точечные дефекты оказывают значительное влияние на электрические и люминесцентные характеристики оксида цинка. Свойства дефектов и примесей в ZnO изучались методами термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [4], электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [7,8], и путем измерения фотоёмкости [9]. Имеются также теоретические исследования, которые обобщены в работе [10]. Особые трудности вызывает изучение мелких дефектов (электронных ловушек с глубиной залегания десятки meV), в этом случае используют специальный метод электронной спектроскопии [9] или метод низкотемпературной ТСЛ [11]. В монокристаллах ZnO были обнаружены два вида мелких доноров с глубиной залегания 30 и 60 meV [12], затем было показано, что это один и тот же донор, находящийся в основном (D^0) и возбужденном (D^*) состояниях [3]. Предполагается, что этим донором является межузельный ион цинка Zn_i [13,14]. Показано также, что в зависимости от способа выращивания образца ZnO, в нем могут присутствовать электронные ловушки с глубиной залегания 30–80 meV [14].

Подробный обзор имеющихся в литературе данных по свойствам оксида цинка содержится в работах [1,15]. Основные исследования особенностей люминесценции и точечных дефектов были выполнены на монокристаллах. Исследования керамики в основном посвящены их

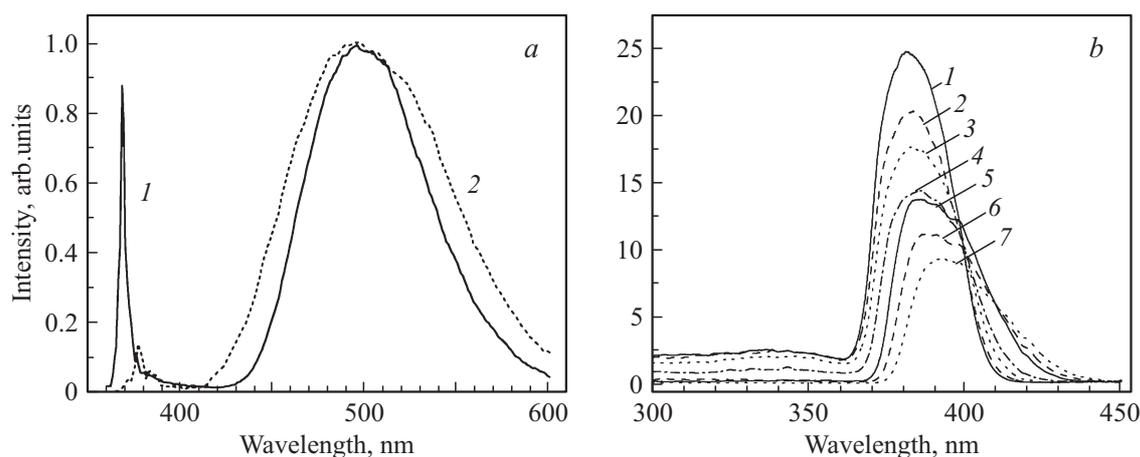


Рис. 1. (а) — спектры ФЛ ($\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$) ZnO-керамики при 15 (1) и 300 К (2); (б) — спектры возбуждения полосы люминесценции 500 nm при температурах: 80 (1), 100 (2), 140 (3), 180 (4), 260 (5), 300 (6) и 340 К (7).

электрическим свойствам (см., например, обзор [16]), поскольку оксид цинка является популярным материалом для производства варисторов. Работы, направленные на исследование люминесцентных свойств керамик, немногочисленны и содержат информацию о параметрах синтеза [17–20], спектрах излучения [17–20] и кинетике затухания люминесценции [21,22].

В настоящей работе точечные дефекты в ZnO керамиках были исследованы методом ТСЛ. Кривые ТСЛ были получены с разрешением по длинам волн в широком диапазоне температур. Исследовались также люминесцентные характеристики керамик: спектры излучения, спектры возбуждения и кинетика затухания.

2. Методика эксперимента

Керамики были изготовлены методом одноосного горячего прессования в высокотемпературной вакуумной печи [23]. В качестве исходного материала использовался отечественный порошок ZnO марки ОСЧ. Характеристики исходных порошков (дисперсный и морфологический состав) и полученных керамик описаны в [23]. Средний размер зерна в керамиках составлял 5–30 μm . Полученные образцы в виде дисков диаметром 24 mm после механической обработки имели толщину от 0.4 до 1.5 mm. Полное пропускание ZnO образцов толщиной 0.4 mm в видимой области спектра составляло 50–65%, т. е. были получены оптически прозрачные керамики.

Измерение кривых ТСЛ проводилось на установке, выполненной на основе гелиевого криостата замкнутого цикла. В качестве детектора использовался монохроматор Andor Shamrock B-303i-B с присоединенной ПЗС-камерой Andor IDus, который позволял получать сигнал ТСЛ с разрешением по длинам волн.

Образцы подвергались рентгеновскому (45 kV, 15 mA) облучению в течение 30 min при температуре 10 K, затем нагревались со скоростью 0.1 K/s до 300 K. Для

высокотемпературных, хорошо разрешенных пиков основные параметры ловушек заряда: энергия активации центра E_a , порядок кинетики и частотный фактор определялись по известной формуле Чена [24]. В случае не полного разрешения термопиков для определения глубины залегания ловушек использовался метод фракционного нагрева [25].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и кривые спада ФЛ измерялись методом время-коррелированного однофотонного счета (TCSPC). Для возбуждения использовался импульсный лазер CryLas, тип 1Q266-1, энергия в импульсе 0.3 μJ , длительность импульса 1 ns. Излучение регистрировалось с помощью фотодетектора Hamamatsu H8259-2 и платы преобразования время-код FAST ComTec P7887 с временным разрешением 250 ps. Образец устанавливался в гелиевом криостате замкнутого цикла в положении образца „на отражение“. Для выделения необходимой длины волны использовался монохроматор МДР-3, коррекция на чувствительность фотодетектора не проводилась.

Измерения спектров возбуждения производились в вакуумном азотном криостате, в качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа LOT-ORIEL мощностью 150 W, необходимые длины волн возбуждения и излучения выделялись с помощью монохроматоров МДР-3 и ORIEL Corner Stone 1/8 m соответственно; фотодетектором являлась счетная головка Hamamatsu 8259. Измерения проводились в режиме „на отражение“.

3. Результаты эксперимента

Спектры люминесценции ZnO-керамики представлены на рис. 1, а. Полоса ЗЛ имеет максимум при $\sim 500 \text{ nm}$, ширина полосы растет с увеличением температуры. Структура полосы, которая отмечена в некоторых работах [1,13], в нашем случае не наблюдалась даже при 15 K. Более того, структуру не удалось обнаружить

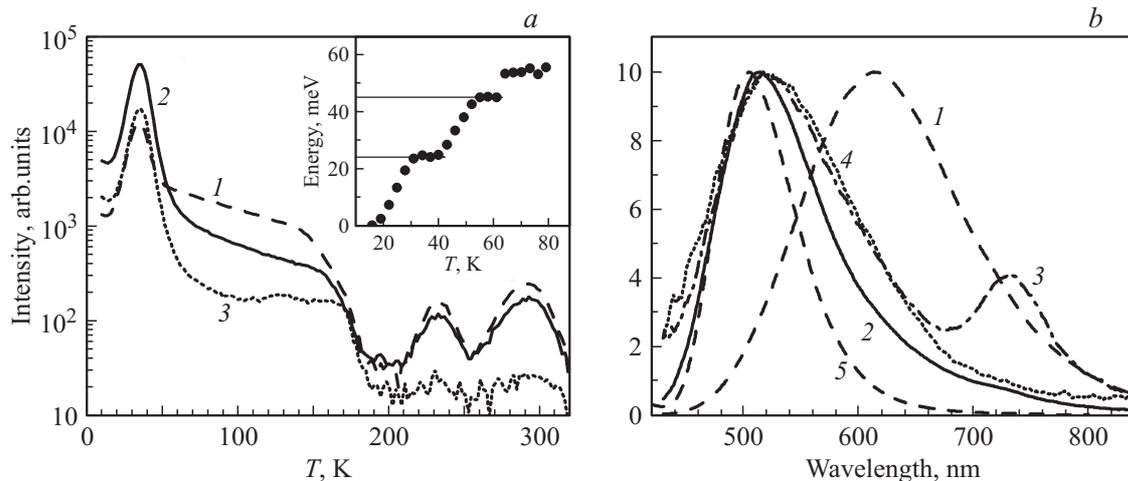


Рис. 2. (a) — кривые ТСЛ, измеренные на длинах волн (1) 525, (2) 620, (3) 730 nm. На вставке: определение энергии активации методом фракционного нагрева; (b) — спектры ТСЛ ZnO-керамики, измеренные при температурах: 35 (1), 80 (2), 170 (3) и 230 К (4) и спектр рентгенолюминесценции (5), полученный при температуре 10 К.

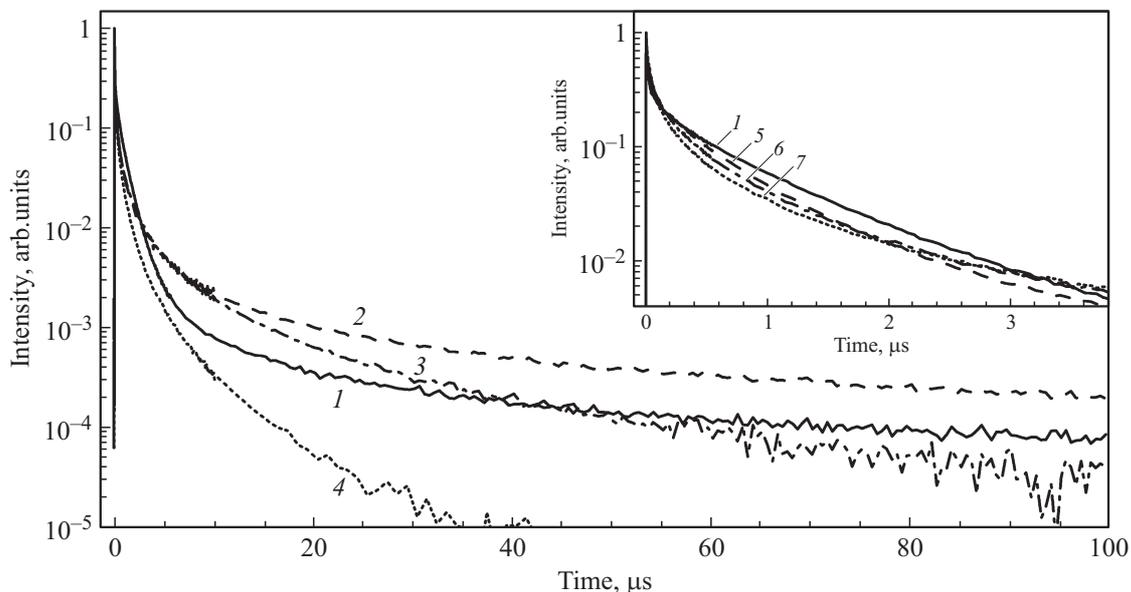


Рис. 3. Кинетика спада ЗЛ ZnO-керамики ($\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm) при температурах 20 (1), 150 (2), 250 (3), 300 К (4). На вставке: начальный участок кинетики спада ЗЛ при температурах 20 (1), 45 (5), 75 (6), 100 К (7). Интенсивность кривых нормирована.

и при измерении время-разрешенных спектров. Максимум краевой (экситонной) полосы смещается от 368 nm при 15 К до 377 nm при 300 К.

Основная полоса возбуждения ЗЛ лежит в области энергий, меньших ширины запрещенной зоны (рис. 1, b). Ее максимум смещается от 382 nm при 80 К до 390 nm при 300 К, а полуширина увеличивается с ростом температуры. Характерно, что в области энергий (длин волн), соответствующих межзонным переходам, эффективность возбуждения ЗЛ низка. Отметим, что при изменении длины волны возбуждения не было обнаружено смещения максимума или изменения полуширины спектра излучения.

На рис 2, a приведены кривые ТСЛ керамики для различных длин волн. Наиболее интенсивный максимум

ТСЛ регистрируется при 35 К. В диапазоне температур от 50 до 150 К наблюдается пологий спад свечения — „плато“. В области высоких температур регистрировались два максимума: 230 и 290 К. В области 15–90 К ТСЛ также исследовалась методом фракционного нагрева, который позволил получить соответствующие энергии активации (вставка на рис. 2, a).

Рис. 2, b иллюстрирует спектры ТСЛ ZnO-керамики при различных температурах, нормированные на максимальную интенсивность. Видно, что полученные спектры существенно отличаются друг от друга, что свидетельствует о различии механизмов люминесценции в термопиках. Для низкотемпературного пика характерна широкая ($\Delta E_{1/2} = 0.5$ eV) полоса люминесценции с максимумом при 614 nm (рис. 2, b, кривая 1). Области

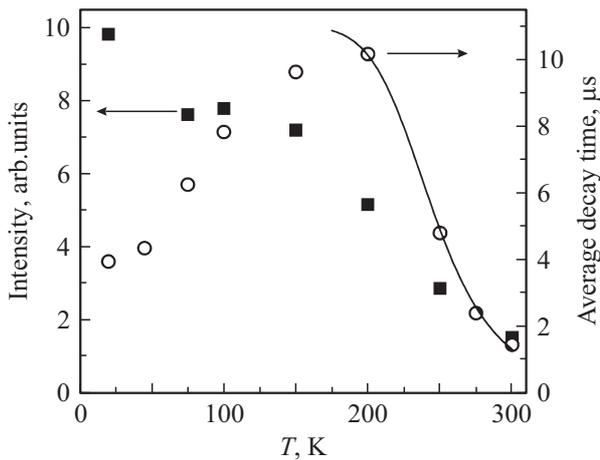


Рис. 4. Температурные зависимости интегральной интенсивности люминесценции (квадраты) и среднего времени свечения (круги). Линия — аппроксимация спада среднего времени свечения формулой Мота.

температур 50–150 К соответствует полоса люминесценции с $\lambda_m \sim 510$ nm (рис. 2, *b*, кривая 2). При температуре 170 К кроме ЗЛ регистрируется полоса в красной области спектра с $\lambda_m = 730$ nm (рис. 2, *b*, кривая 3). Для термопика 230 К (рис. 2, *b*, кривая 4) характерна ЗЛ с $\lambda_m \sim 510$ nm (совпадающий с ним спектральный пик при 290 К на рис. 2, *b* не показан). Для сравнения, на рис. 2, *b* приведен спектр рентгенолюминесценции, полученный при температуре 10 К.

Результаты измерения кривых кинетики ЗЛ ($\lambda_{em} = 500$ nm), представлены на рис. 3. Все кривые спада имеют сложный закон затухания, которые нельзя описать экспоненциальным законом, характерным для внутрицентральной люминесценции.

Для более подробного рассмотрения особенностей температурной эволюции кинетики спада люминесценции, мы разделили ее на три временных интервала: 0–20 ns, 20 ns–5 μ s и 5–100 μ s. В пределах от 0 до 20 ns наблюдается быстрая компонента спада свечения, которую можно грубо аппроксимировать экспоненциальным затуханием с постоянной спада ~ 5 ns. Для временного промежутка 20 ns–5 μ s характерен экспоненциальный спад с постоянной 680 ns при температуре 20 К. При $t > 5 \mu$ s регистрируется медленная кинетика с не экспоненциальным законом спада.

Время спада быстрой компоненты свечения практически не зависит от температуры. С ростом температуры интенсивность экспоненциальной компоненты свечения с постоянной $\tau = 680$ ns уменьшается (см. вставку на рис. 3), в то время как относительная интенсивность медленной компоненты свечения увеличивается, что приводит к общему замедлению кинетики. При увеличении температуры выше 200 К, характерное время медленной компоненты свечения ($> 5 \mu$ s) также уменьшается.

Для оценки интенсивности люминесценции, кривые кинетики, полученные в одинаковых условиях, были

численно проинтегрированы. Результаты интегрирования представлены на рис. 4.

4. Обсуждение результатов

4.1. Спектры излучения и возбуждения. Полученное положение максимума люминесценции ($\lambda_m \sim 500$ nm, $\Delta E_{1/2} = 400$ meV при 15 К) соответствует излучению, характерному для образцов, изготовленных в восстановительной атмосфере [5,6]. Предполагается, что в этом случае преобладающими центрами люминесценции являются вакансии кислорода V_O .

Положение полосы краевой люминесценции (368 nm при 15 К) и ее температурная зависимость указывают на то, что за регистрируемое излучение ответственны донорно-связанные экситоны D^0X [9]. Смещение максимума этой полосы в коротковолновую область спектра при понижении температуры (рис. 1, *a*) обусловлено соответствующим увеличением ширины запрещенной зоны ($E_g = 3.437$ eV при 1.6 К и $E_g = 3.37$ eV при 300 К [1]) и смещением края фундаментального поглощения ZnO. Таким образом, люминесцентные характеристики исследуемых оптических керамик оказались близки к таковым для ZnO-монокристаллов [9,13].

Люминесценция с максимумом при 500 nm эффективно возбуждается в области энергий меньше ширины запрещенной зоны, причем максимум полосы возбуждения смещается в коротковолновую область с уменьшением температуры, подобно максимуму краевой люминесценции (рис. 1, *a*). Для объяснения такого поведения спектров возбуждения ранее были предложены две модели. В первой модели, предложенной на основе анализа данных по оптическому детектированию магнитного резонанса [8], перенос энергии осуществляется через промежуточные свободные и донорно-связанные экситонные состояния. Во второй модели [14] электроны из валентной зоны после оптического возбуждения переходят на уровни, создаваемые мелкими донорами, а затем, термически освобождаясь, попадают на центры люминесценции. Необходимо отметить, что регистрируемое в наших керамиках отношение интенсивности в максимуме полосы возбуждения ЗЛ к интенсивности возбуждения в области межзонных переходов значительно больше, чем было получено в работах [14,26,27]. Это свидетельствует о большей концентрации доноров и дефектных состояний в керамиках.

4.2. Термостимулированная люминесценция. Параметры ловушек, полученные после анализа кривых ТСЛ, а также их сравнение с литературными данными, имеющимися для кристаллов, представлены в таблице.

При анализе пика с максимумом при 35 К с помощью метода Чена была получена энергия активации 25 meV и частотный фактор 1500 s^{-1} . ТСЛ в этой области температур также исследовалась с помощью метода фракционного нагрева (см. вставку на рис. 2, *a*), что

Параметры электронных ловушек ZnO-керамики: T_m — температура в максимуме термопика, E_a — энергия активации, b — порядок кинетики, s — частотный фактор, λ_m — длина волны в максимуме спектра ТСЛ*

| T_m , К | E_a , meV | b | s , s^{-1} | λ_m , nm |
|-----------|-----------------|----------|------------------|------------------|
| 35 | 25 | 2.0 | $1.5 \cdot 10^3$ | 614 |
| | 23 [9]; 30 [29] | 2.0 [28] | 10^2 [28] | 600 [4] |
| 55 | 45 | | | 614 |
| 50–150 | 80 [28] | | 10^2 [28] | 510 |
| 230 | 590 | 1.6 | 10^{11} | 520 |
| | 600 [28] | | 10^{12} [28] | |
| 290 | 510 | 1.0 | 10^7 | 520 |
| | 500 [30] | | | |

Примечание. * Нижние строки — литературные данные.

позволило, помимо основного дефекта с энергией активации 25 meV, обнаружить дополнительный дефект с энергией активации 45 meV.

Интенсивный низкотемпературный (35 К) пик ТСЛ ZnO-керамики (рис. 2, *a*) регистрировался также в монокристаллах [4,28,29]. Максимум полосы излучения пика ($\lambda_m = 614$ nm) лежит в желтой области спектра (рис. 2, *b*, кривая 1), что свидетельствует об отличии механизма низкотемпературной ТСЛ от ФЛ (зеленая область спектра). При этом, желтая люминесценция с максимумом при 2.2 eV регистрировалась как в кристаллах, содержащих примесь лития [9,26,28,29], и в беспримесных образцах ZnO [31]. Считается, что (помимо акцептора лития в допированных образцах) для полосы 2.2 eV центром люминесценции может служить межзельный кислород O_i , основной уровень которого расположен в запрещенной зоне кристалла немного выше уровня кислородной вакансии [32].

Полученные нами значения параметров ловушки для пика с максимумом при 35 К согласуются с результатами работы [28], в том числе подтверждают необычно низкое значение частотного фактора, нехарактерное для фонных частот. Низкое значение частотного фактора может объясняться участием в процессе ТСЛ туннельных процессов. Так, одновременное измерение термостимулированной проводимости (ТСП) и ТСЛ авторами [29] выявило отсутствие соответствующего пика ТСП при 35 К, т.е. происходит не термическая ионизация мелких доноров, а процесс туннелирования электронов с уровней электронных ловушек к центрам свечения. Существование подобных процессов было убедительно показано для кристаллов силиката лютетия, активированного церием [33]. Энергия активации в таком случае соответствует не зазору между дном зоны проводимости и энергетическим уровнем донора, а разнице энергий между основным и возбужденным уровнями донора.

Форма кривой пика ТСЛ при 35 К соответствует второму порядку кинетики, что, вероятно, вызвано нало-

жением на него свечения от пика с энергией активации 45 meV. Мелкие доноры регистрировались в ZnO различными методами [4,9,11], однако нет единого мнения о природе этих центров. В ZnO-монокристаллах высокого качества донорные уровни с глубиной залегания 23 [9], 36, 47 и 55 meV [11] авторы относят к различным водородным центрам.

Длинный пологий спад кривых ТСЛ в области температур от 50 до 150 К регистрировался в кристаллах ZnO с примесью лития. Такая форма кривой не соответствует классическим моделям, разработанным для электронных ловушек с дискретным энергетическим уровнем. Возможное объяснение подобной формы кривых — наличие непрерывного распределения ловушек по энергиям или частотным факторам вследствие искажения параметров ловушек одного сорта кулоновским полем, вызванным взаимодействием с другими дефектами [28,34]. Аналогичное плато регистрировалось также в некоторых ZnO-кристаллах, номинально не содержащих примеси лития [4]. Тем не менее, литий является типичной примесью при гидротермальном методе роста кристаллов ZnO, поэтому наличие такой характерной кривой ТСЛ может свидетельствовать о наличии остаточной примеси лития, не контролируемой в эксперименте. Таким образом, для ZnO-керамик следует предположить наличие донорных уровней в диапазоне от 50 до 100 meV. Спектр ТСЛ в этом случае (кривая 2, рис. 3) соответствует излучению V_O -центров.

Спектр ТСЛ в области 170 К (кривая 3, рис. 3) содержит кроме ЗЛ ($\lambda_m \approx 520$ nm) полосу в красной области спектра с $\lambda_m = 730$ nm. Такая люминесценция регистрировалась также в монокристаллах ZnO [4], ее приписывают переходам между различными зарядовыми состояниями кислородных вакансий. Высокотемпературные пики 230 и 290 К регистрировались также в кристаллах [28,30], они связаны с высвобождением электронов из глубоких (500–600 meV) ловушек (таблица).

4.3. Кинетика спада люминесценции. Поскольку полученные кривые спада люминесценции имели неэкспоненциальный характер, для количественного описания кинетики спада люминесценции нами было выбрано среднее время свечения

$$\bar{\tau} = \frac{\int tI(t)dt}{\int I(t)dt},$$

где $I(t)$ — зависимость интенсивности люминесценции от времени. Для определения среднего времени свечения производилось численное интегрирование экспериментальных кривых в промежутке 0–100 μ s, результаты которого приведены на рис. 4. С увеличением температуры среднее время свечения сначала увеличивается, а затем, начиная с 200 К, уменьшается.

Сложная форма кривых спада люминесценции наблюдается в различных формах ZnO [22,26,35–38], характерные времена спада изменяются в зависимости от условий синтеза образцов, типа возбуждающего излучения

и длительности импульса возбуждения. Для сравнения, среднее время свечения порошка ZnO, вычисленное по данным, представленным в работе [26], при наиболее близких условиях возбуждения составляет $31 \mu\text{s}$ ($T = 250 \text{ K}$, $E_{\text{exc}} = 3.54 \text{ eV}$), полученное нами — $4.8 \mu\text{s}$ ($T = 250 \text{ K}$, $E_{\text{exc}} = 4.66 \text{ eV}$).

Несмотря на существенные различия в значении характерного времени свечения, поведение кинетики с температурой имеет схожий характер в различных формах ZnO [26,39,40]: наблюдается аномальное увеличение времени спада люминесценции с ростом температуры. Для объяснения этого явления в [26] была предложена модель, в которой источником медленной компоненты свечения являются электроны, попадающие в зону проводимости вследствие термической ионизации мелких доноров.

Уменьшение времени свечения с увеличением температуры выше 200 K при одновременном уменьшении интенсивности характерно для температурного тушения люминесценции ZnO. Значение энергии активации, полученное при аппроксимации этого спада формулой Мота, составляет 230 meV . Такое, характерное для центра свечения ЗЛ значение энергии, регистрировалось также в [26,27].

5. Заключение

В спектре излучения исследованной керамики доминирует полоса люминесценции с максимумом при 500 nm , характерная для ZnO, полученного в восстановительной атмосфере. Полоса краевой люминесценции относительно малой интенсивности, что связано с перекрытием ее полосы излучения и полосы возбуждения ЗЛ. В исследуемых керамиках полуширина полосы возбуждения и отношение интенсивности в максимуме полосы возбуждения ЗЛ к интенсивности возбуждения в области межзонных переходов значительно больше, чем в монокристаллах, что свидетельствует о большем количестве дефектных состояний, вероятно скапливающихся на границах зерен в керамике.

Из обнаруженного методом ТСЛ набора дефектов в ZnO-керамиках наибольшую роль играет остаточная примесь лития. При этом с литием связано два различных механизма свечения: с участием туннельных процессов (люминесценция с максимумом 614 nm) и освобождением носителей в зону проводимости (люминесценция с максимумом 510 nm). Большая интенсивность ТСЛ отрицательно сказывается на свойствах люминесценции, поэтому примесь лития в дальнейшем должна тщательно контролироваться.

Кинетика спада зеленой люминесценции, в которой наблюдается увеличение среднего времени свечения с увеличением температуры, предположительно связана с освобождением носителей заряда с ловушек. В области температур, где происходит увеличение длительности спада кинетики, находится „плато“ ТСЛ, связанное с

непрерывным распределением дефектов по энергии в запрещенной зоне, что, вероятно, и приводит к сложной форме спада кривых люминесценции.

Список литературы

- [1] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [2] D.G. Thomas. *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 86 (1960).
- [3] H. Chen, S. Gu, K. Tang, S. Zhu, Zh. Zhu, J. Ye, R. Zhang, Y. Zheng. *J. Lumin.* **131**, 1189 (2011).
- [4] Y. Wang, B. Yang, N. Can, P.D. Townsend. *J. Appl. Phys.* **109**, 053508 (2011).
- [5] C. Ton-That, L. Weston, M.R. Phillips. *Phys. Rev. B* **86**, 115205 (2012).
- [6] T. Moe Berseth, B.G. Svenson, A.Yu. Kuznetsov, P. Klason, Q.X. Zhao, M. Willander. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262112 (2006).
- [7] D.M. Hoffmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Hennecker, B.K. Meyer, S.B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 045504 (2002).
- [8] F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N.G. Romanov, D.M. Hoffmann, B.K. Meyer. *Physica B* **201**, 340 (2003).
- [9] C. Ton-That, L.L.C. Lem, M.R. Phillips, F. Reisdorffer, J. Mevellec, T.-P. Nguyen, C. Nenstiel, A. Hoffmann. *New J. Phys.* **16**, 083040 (2014).
- [10] F. Oba, M. Choi, A. Togo, I. Tanaka. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12**, 034302 (2011).
- [11] Ji Jianfeng, L.A. Boatner, F.A. Selim. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 041102 (2014).
- [12] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai. *J. Appl. Phys.* **89**, 6189 (2001).
- [13] K. Kodama, T. Uchino. *J. Appl. Phys.* **111**, 093525 (2012).
- [14] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, H. Kalt. *Phys. Status Solidi B* **247**, 1424 (2010).
- [15] K. Tapan, J. Gupta. *Am. Ceram. Soc.* **73** 1817 (1990).
- [16] V.I. Kushnirenko, I.V. Markevich, A.V. Rusavsky. *Rad. Measurements* **45**, 468 (2010).
- [17] R.C. Hoffmann, J.J. Schneider. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 1878 (2011).
- [18] M. Hong, D. Fredrick, D.M. Devito, J.Y. Howe, Xia. Yang, N.C. Giles, J.S. Neal, Zu.A. Munir. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **8**, 725 (2011).
- [19] I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko. *Solid State Commun.* **149**, 866 (2009).
- [20] Wen Xiao-ming, N. Ohno, Zh. Zhong-ming. *Chin. Phys.* **10**, 874 (2001).
- [21] L. Grigorjeva, D. Millers, J. Grabis, J. Fidelus, W. Lojkowski, T. Chudoba, K. Bienkowski. *Rad. Meas.* **45**, 441 (2010).
- [22] Е.И. Горохова, П.А. Родный, К.А. Черненко, Г.В. Ананьева, С.Б. Еронько, Е.А. Орешенко, И.В. Ходюк, Е.П. Локшин, Г.Б. Куншина, О.Г. Громов, К.П. Лотт. *Опт. журн.* **78**, 85 (2011).
- [23] R. Chen, V. Pagonis. *Thermally and Optically Stimulated Luminescence: A Simulation Approach.* John Wiley & Sons, Ltd. G.B. (2011) 340 p.
- [24] И. Кудрявцева, А. Лушчик, А.И. Непомнящих, Ф. Савихин, Е. Васильченко, Ю. Лисовская. *ФТТ* **50**, 1603 (2008).
- [25] K. Kodama, T. Uchino. *J. Phys. Chem. C* **118**, 23977 (2014).

- [27] J.V. Foreman, J.G. Simmons, W.E. Baughman, J. Liu, H.O. Everitt. *J. Appl. Phys.* **113**, 133513 (2013).
- [28] D. Zwingel. *J. Lumin.* **5**, 385 (1972).
- [29] G. Baur, E.V. Freydorf, W.H. Koschel. *Phys. Status Solidi A* **21**, 247 (1974).
- [30] Y.P. Tu, Q. Wang, J. He, X. Li, L.J. Ding. *Sci. China Tech. Sci.* **56**, 677 (2013).
- [31] A.B. Djuricic, Y.H. Leung, K.H. Tam, L.Ding, W.K. Ge, H.Y. Chen, S. Gwo. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 103107 (2006).
- [32] M. Willander, O. Nur, J.R. Sadaf, M.I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain. *Materials* **3**, 2643 (2010).
- [33] A. Vedda, M. Nikl, M. Fasoli, E. Mihokova, J. Pejchal, M. Dusek, G. Ren, C.R. Stanek, K.J. McClellan, D.D. Byler. *Phys. Rev. B* **78**, 195123 (2008).
- [34] Е.М. Зобов, М.Е. Зобов, С.П. Крамынин. *Журн. прикладной спектроскопии* **77**, 907 (2010).
- [35] W. Xiao-ming, N. Ohno, Zh. Zhong-ming. *Chinese Phys.* **10**, 874 (2001).
- [36] L. Grigorjeva, D. Millers, A. Kalinko, V. Pankratov, K. Smits. *J. Eur. Ceramic Soc.* **29**, 255 (2009).
- [37] H. Haiping, Ye Zhizhen, L. Shisheng, Zh. Binghui, H. Jingyun, T. Haiping. *J. Phys. Chem. C* **112**, 14262 (2008).
- [38] M. Nikl, G.P. Pazzi, P. Fabeni, E. Mihokova, J. Pejchal, D. Ehrentraut, A. Yoshikawa, R.T. Williams. *J. Lumin.* **129**, 1564 (2009).
- [39] A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmackelbergh, A. Meijerink. *J. Phys. Chem. B* **104**, 1715 (2000).
- [40] H. He, Z. Ye, S. Lin, B. Zhao, J. Huang, H. Tang. *J. Phys. Chem. C* **112**, 14262 (2008).