

Кластеры ионов III группы в активированных кристаллах типа флюорита

© С.А. Казанский, А.И. Рыскин

Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Kazanski@SK7936.spb.edu

E-mail: alex@ryskin.spb.su

Оптическое детектирование ЭПР в полосах поглощения кристаллов щелочно-земельных фторидов, активированных редкоземельными (РЗ) ионами (Er, Tm, Yb и Lu) и иттрием, свидетельствует о существовании в них кластеров типа Y_6F_{37} , являющихся структурной единицей природного минерала твейтита и синтетических кристаллов иттрофлюорита $[(CaF_2)_{1-y}(YF_3)_y]$ со сверхструктурным упорядочением кристаллической решетки при определенных значениях y . Начиная с концентрации РЗ-ионов порядка 0.1% основная часть РЗ-примеси концентрируется именно в этих кластерах, имеющих тенденцию к группированию в более крупные образования. Микроволновое поглощение и ИК-поглощение в полупроводниковых кристаллах CdF_2 со структурой флюорита, легированных ионами Ga, In и Y, показывают важную роль кластеров также и в этих кристаллах.

Работа поддержана грантом U.S. CRDF, Award N RPI-2096.

Кристаллы типа флюорита, активированные элементами III группы, в основном редкоземельными (РЗ) элементами и иттрием, являются традиционными объектами исследования методами оптической и ЭПР-спектроскопии [1]. При этом многие интересные явления, обнаруженные в активированных кристаллах флюорита (различные кооперативные процессы в люминесценции [2–7], снижение температуры перехода в состояние с суперионной проводимостью [8], возникновение низкоэнергетических возбуждений, присущих стеклам [9–12], и многие другие), связаны с нарушением статистического распределения примеси в решетке флюорита и образованием кластеров из ионов активатора. Однако, несмотря на то что к исследованию кластеров привлекались методы селективной лазерной спектроскопии [4–7], рассеяния нейтронов [13], ^{19}F ЯМР [14] и EXAFS [15,16], их строение нельзя считать полностью установленным.

Мы столкнулись с проблемой кластеров при исследовании механизмов поглощения низкочастотного магнитного поля спин-спиновыми подсистемами в активированных кристаллах флюорита [17]. Оказалось, что кристаллы $CaF_2:Tm^{3+}$ (0.2 mol.%) имеют высокое, сравнимое с исходной концентрацией активатора, содержание парамагнитной примеси с большой величиной магнитного момента в основном состоянии (измерения проводились при температуре $T = 1.8$ K). В то же время в кристаллах типа флюорита спектр ЭПР иона Tm^{3+} никогда не наблюдался (для всех известных центров Tm^{3+} основное состояние этого иона является синглетом).

Кристаллы типа флюорита (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и CdF_2) имеют кубическую решетку флюорита и легко активируются ионами III группы Периодической системы, в частности РЗ-ионами и иттрием [1,18]. При этом трехвалентная примесь замещает катион Ca^{2+} решетки флюорита, а зарядовая компенсация избыточного (+1)

заряда примеси осуществляется ионами F^- , внедряющимися в центры пустых кубов (междоузлий) анионной подрешетки. Если это междоузлие ближайшее к примесному иону, то образуется простой тетрагональный центр $РЗ^{3+}-F^-$; в противном случае нелокальной компенсации заряда ион примеси оказывается в кубическом поле ближайшего окружения и возникает кубический центр $РЗ^{3+}$. Такие простые центры (как локально, так и нелокально компенсированные) проявляются в оптических спектрах переходов во внутренней $4f^n$ -оболочке РЗ-ионов, а также в ЭПР-спектрах активированных кристаллов типа флюорита. Как правило, при концентрации активатора менее 0.1 mol.% существуют только простые центры [6,7] (отметим, что в кристаллах CdF_2 известны только кубические, т.е. нелокально компенсированные, центры [19]). При более высокой концентрации активатора в решетке флюорита образуются кластеры из РЗ-ионов и ионов F^- .

Известно, что наиболее надежную информацию о строении примесных центров дает метод ЭПР. Этим методом было найдено, что при концентрации активатора в кристаллах фторидов Ca, Sr и Ba свыше ~ 1 mol.% тетрагональные центры уже не образуются. В то же время кубические центры продолжают существовать и наблюдаются в спектрах ЭПР при концентрациях активатора ~ 10 mol.%. Однако кластеры в спектрах ЭПР не наблюдаются, и для их изучения привлекаются другие методы. На основании косвенных данных по нейтронному рассеянию [13] были предложены модели кластеров анионной подрешетки из вакансий и междоузлий — так называемые кластеры типа 2:2:2, 4:3:2 и т.д., часто упоминаемые в литературе, несмотря на то что эти модели предполагают сильную разупорядоченность кристаллической решетки активированного флюорита, особенно при больших (предельных) концентрациях активатора, чего в действительности не наблюдается.

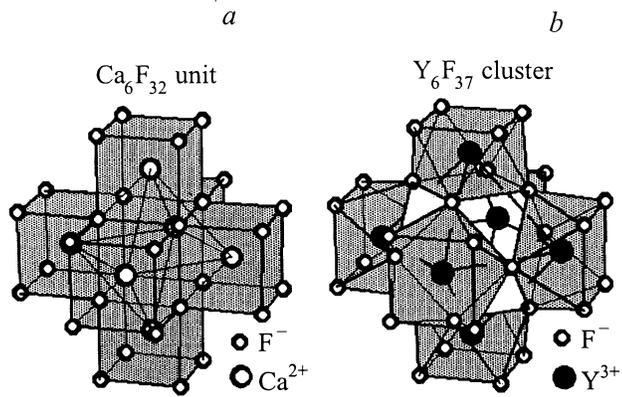


Рис. 1. Внутренний куб F_8 из анионов F^- в кластере Ca_6F_{32} (a) и кубооктаэдр F_{12+1} в кластере Y_6F_{37} (b) в сверхструктурных твердых растворах иттрофлюорита.

Необходимо отметить, что с точки зрения кристаллохимии рассматриваемые кристаллы относятся к нестехиометрическим твердым растворам типа иттрофлюорита $(CaF_2)_{1-y}(YF_3)_y$, где $0 \leq y \leq 0.4$, с избыточным содержанием анионов F^- . Твердые растворы щелочно-земельных фторидов с трифторидами РЗ-элементов и иттрия подробно исследованы методами кристаллохимии [18,20]. Рентгеноструктурный анализ показывает, что иттрофлюорит обладает разупорядоченной кубической решеткой флюорита, причем катионная подрешетка (Ca, Y) сохраняет порядок родительской решетки флюорита, а возникшая нестехиометрия аккомодируется появлением разупорядоченных дефектов в анионной (F^-) подрешетке. Однако в природном минерале твейтите, а также при специальных условиях синтеза для гомологической серии иттрофлюорита с $y = 5/m$ ($m = 13-19$) рентгеновские исследования обнаруживают сверхструктурное упорядочение кристаллической решетки [21]. Основной структурной единицей сверхструктур является кластер Y_6F_{37} , который фактически идентичен структурной единице Ca_6F_{32} решетки флюорита как по объему, так и по внешним очертаниям и поэтому легко внедряется в решетку флюорита, аккомодируя избыток анионов. В кластере Y_6F_{37} октаэдр Y_6 из шести катионов Y^{3+} содержит внутри себя кубооктаэдр F_{12} из двенадцати анионов F^- , внутри которого имеется еще один нецентральный ион F^- (рис. 1).

1. Исследование кластеров в кристаллах фторидов Ca, Sr и Ba

Далее приведены результаты исследования методом оптического детектирования (ОД) спектров ЭПР [22] ионов Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} в кристаллах щелочно-земельных фторидов, которые свидетельствуют о том, что кластеры в изученных твердых растворах типа иттрофлюорита, по-видимому, идентичны кластерам типа

Y_6F_{37} , наблюдавшимся в сверхструктурных флюоритовых фазах [21].

1.1. Метод оптического детектирования ЭПР по магнитному циркулярному дихроизму. Кратко опишем особенности примененного метода ОД ЭПР по магнитному циркулярному дихроизму (МЦД) в области полос оптического поглощения парамагнитных РЗ-ионов. Рассмотрим наиболее простой случай иона с эффективным спином $S = 1/2$ в основном состоянии (рис. 2).

МЦД равен разности ($\Delta\chi$) коэффициентов поглощения образца (χ), помещенного в магнитное поле H_0 , для света левой (σ_-) и правой (σ_+) циркулярной поляризации, распространяющегося вдоль направления

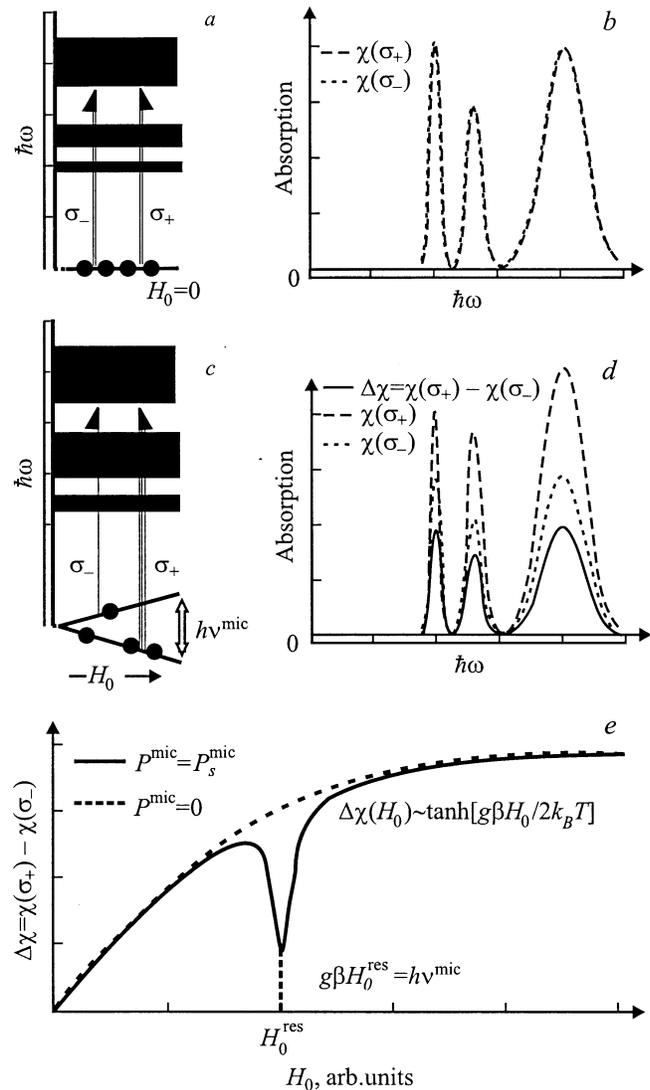


Рис. 2. Возникновение циркулярной поляризации оптического спектра (a, c) и парамагнитного МЦД образца (b, d) в магнитном поле H_0 . e — зависимость $\Delta\chi(H_0)$ в отсутствие ($P^{mic} = 0$) и при наличии ($P^{mic} = P_s^{mic}$) микроволнового поля, насыщающего переходы между зеемановскими подуровнями основного состояния парамагнитной примеси.

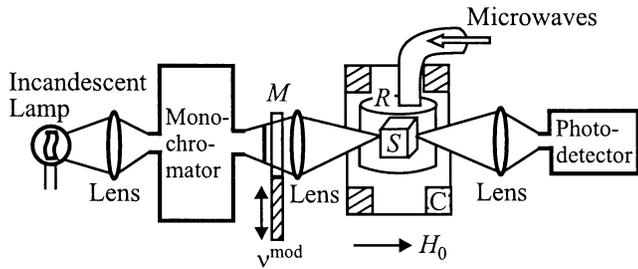


Рис. 3. Схема измерения спектров МЦД и ОД ЭПР. M — модулятор циркулярной поляризации; S — образец, помещенный в микроволновой резонатор R ; C — соленоид, создающий магнитное поле.

магнитного поля,

$$\Delta\chi = \chi(\sigma_-) - \chi(\sigma_+). \quad (1)$$

В отсутствие магнитного поля ($H_0 = 0$), очевидно, $\Delta\chi = 0$, так как коэффициенты поглощения для света левой и правой циркулярной поляризации равны. При включении магнитного поля ($H_0 \neq 0$) происходит расщепление основного состояния парамагнитной примеси, и при низкой температуре преимущественно заселяется нижний из двух зеемановских подуровней. Именно с этим связано возникновение МЦД. Зависимость МЦД от величины магнитного поля (рис. 2, *e*) имеет вид зависимости с насыщением

$$\Delta\chi(H_0) = \Delta\chi^{\max} \tanh(g\beta H_0 / 2k_B T), \quad (2)$$

где g — фактор спектроскопического расщепления, β — магнетон Бора, k_B — постоянная Больцмана.

Если на образец действует также микроволновое поле, которое при резонансном значении H_0 способно вызвать переходы между зеемановскими подуровнями основного состояния, то при этом значении H_0 в зависимости МЦД от H_0 возникает провал (рис. 2, *e*), а изменение величины МЦД при включении микроволнового поля представляет собой спектр ЭПР при ОД

$$\delta(\Delta\chi) = \Delta\chi(P^{\text{mic}} = 0) - \Delta\chi(P^{\text{mic}}), \quad (3)$$

где P^{mic} — мощность микроволнового поля.

Схема ЭПР-спектрометра при ОД по МЦД представлена на рис. 3. Как и в обычном ЭПР-спектрометре, образец помещается в СВЧ-резонатор, который, однако, имеет отверстия для прохождения пучка зондирующего света. Установленный после монохроматора модулятор циркулярной поляризации с заданной частотой ν^{mod} изменяет поляризацию света, падающего на образец. Фотодетектор измеряет интенсивность света, прошедшего через образец, и его модуляцию при возникновении и изменении МЦД образца в условиях включе-

ния/выключения микроволнового поля. Легко показать, что интенсивность света на фотодетекторе

$$I \approx I_0 \exp(-\chi_0 d) + \frac{I_0}{2} \cos(2\pi\nu^{\text{mod}} t) \Delta\chi, \quad (4)$$

где I_0 — интенсивность (монохроматического) света, падающего на образец, χ_0 — коэффициент поглощения образца толщиной d в отсутствие магнитного поля, $\Delta\chi \ll \chi_0$ — МЦД образца.

Применительно к исследуемой проблеме метод ОД ЭПР имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным методом ЭПР: 1) регистрация спектров ЭПР осуществляется в полосах оптического поглощения исследуемых центров, что позволяет привязать наблюдаемые спектры ЭПР к оптическим спектрам тех же центров; 2) оптический канал регистрации полезного сигнала независим от микроволнового канала возбуждения переходов между спиновыми подуровнями в магнитном поле, что позволяет изучать сильно запрещенные переходы в спиновой системе (в условиях $g_{\perp} \sim 0$) при использовании мощного микроволнового поля и применять низкодобротные СВЧ-резонаторы с образцами большого объема.

1.2. Экспериментальные результаты исследования ОД ЭПР и их обсуждение. В настоящей работе (см. также [23,24]) при $T = 1.8$ К изучались спектры МЦД и ОД ЭПР твердых растворов типа иттрофлюорита, содержащих парамагнитные РЗ-ионы: $(\text{MF}_2)_{1-x}(\text{R}'\text{F}_3)_x \equiv \text{MF}_2:\text{R}'_x$, где $\text{M} \equiv \text{Ca}, \text{Sr}$ или Ba , $\text{R}' \equiv \text{Er}, \text{Tm}$ или Yb . В этих кристаллах кластеры оказались магнитно-концентрированными системами с широкополосными спектрами ЭПР. Чтобы подавить магнитные спин-спиновые взаимодействия между парамагнитными РЗ-ионами в кластерах, парамагнитные примеси были значительно разбавлены (до 90% и более) диамагнитными (R'') ионами Lu^{3+} или Y^{3+} . Таким образом, информация о строении РЗ-кластеров была получена при исследовании МЦД и ОД ЭПР парамагнитных зондов из R' -ионов, внедренных в кластеры из диамагнитных R'' -ионов в твердых растворах $(\text{MF}_2)_{1-x-y}(\text{R}'\text{F}_3)_x(\text{R}''\text{F}_3)_y \equiv \text{MF}_2:\text{R}'_x\text{R}''_y$, где $0 \leq x \leq 0.02$, $0.001 \leq y \leq 0.38$. Нужно отметить, что распределение всех R' - и R'' -ионов (в дальнейшем будем объединять их термином R -ионы) в кластерах является статистически независимым, поэтому разбавление парамагнитных ионов в кластерах диамагнитными легко осуществимо. Спектры МЦД и ОД ЭПР ионов Er , Tm и Yb могут быть зарегистрированы на любом переходе между энергетическими уровнями внутренней $4f^n$ -электронной оболочки этих трехвалентных ионов. Ионы Lu и Y , оболочки которых полностью заполнены, не имеют собственных оптических спектров и спектров ЭПР.

На рис. 4 представлены спектры МЦД кристаллов CaF_2 , активированных ионами Er и Y , в области переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ в ионах Er^{3+} . При увеличении концентрации активатора вместо узколинейчатых опти-

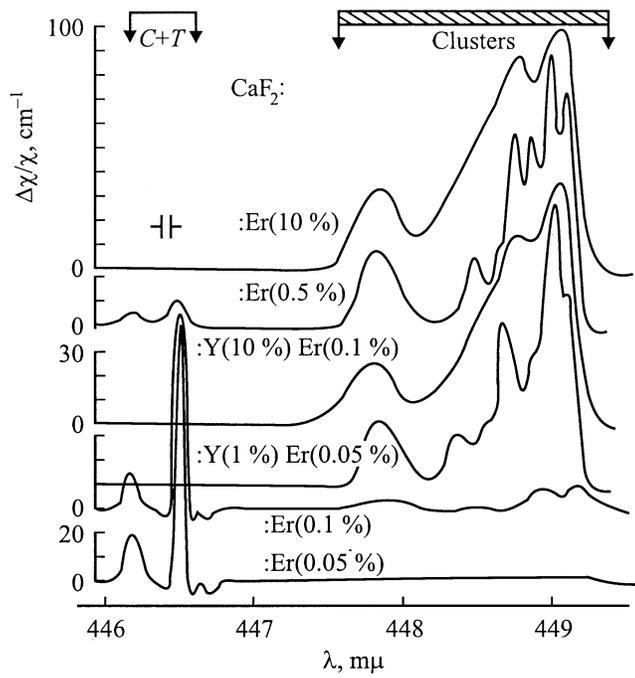


Рис. 4. Спектры МЦД кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Er}_x\text{Y}_y$ в области переходов $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ в ионах Er^{3+} при $T = 1.8 \text{ K}$, $H_0 = 3 \text{ kG}$. C и T — кубические и тетрагональные центры.

ческих спектров простых центров возникают уширенные полосы кластеров ионов Er^{3+} и Y^{3+} в кристаллической решетке флюорита. Из рис. 4 видно, что интенсивность полос поглощения ионов Er^{3+} как в кластерах, так и в простых центрах зависит от суммарной ($x + y$) концентрации ионов активатора (Er^{3+} и Y^{3+}) в кристалле CaF_2 . Иными словами, образование кластеров в кристалле можно вызвать увеличением концентрации как ионов Er^{3+} , так и ионов Y^{3+} .

Исследование полевой зависимости МЦД парамагнитных ионов в кластерах при разных ориентациях кристалла обнаруживает преимущественно тетрагональную симметрию кристаллического поля для всех РЗ-ионов в кластерах и сильную анизотропию их g -фактора. При этом для величины g -фактора, определяемого из кривых $\Delta\chi(H_0)$, записанных в различных ориентациях магнитного поля относительно осей кристалла ($H_0 \parallel C_2, C_3, C_4$), имеет место соотношение $g = g_{\parallel} \cos \vartheta$, где ϑ — минимальный угол между направлением магнитного поля и осями C_4 кристалла. На рис. 5 представлена зависимость $\Delta\chi(H_0)$ для кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Er}_x\text{Y}_y$. Весьма важен тот факт, что эта зависимость не меняется при различных соотношениях x и y , т.е. при любых разбавлениях эрбия иттрием в изученном диапазоне концентраций $0.002 \leq (x + y) \leq 0.02$. Для величины g -фактора ионов Er^{3+} в кластерах это дает оценку $g_{\parallel} = 15.5 \pm 1 \gg g_{\perp}$. На кривых $\Delta\chi(H_0)$ можно указать ожидаемое положение линий ЭПР для кластерных центров в различных ориентациях кристалла (стрелки на рис. 5).

На рис. 6 показаны спектры ОД ЭПР ионов Er^{3+} в кластерах. На рис. 6, *c*, где приведены спектры ионов Er^{3+} в кластерах из Y^{3+} , положение линий спектра согласуется с положением линий, рассчитанным из кривых $\Delta\chi(H_0)$ (см. стрелки на рис. 5). Спектр ОД ЭПР кластеров ионов Er^{3+} , не разбавленных R'' -ионами, представляет собой широкую полосу (рис. 6, *a, b*). Линии простых центров Er^{3+} также проявляются в этих спектрах.

Отчетливая угловая зависимость кривых $\Delta\chi(H_0)$ и спектров ОД ЭПР указывает на преимущественно тетрагональную симметрию РЗ-ионов в кластерах во всем диапазоне существования твердых растворов, что свидетельствует в пользу предполагаемого строения кла-

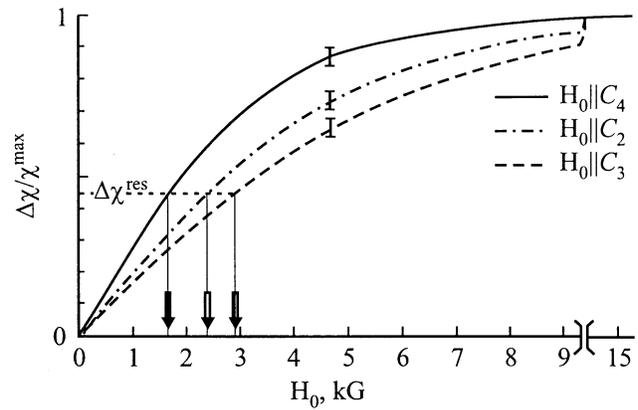


Рис. 5. Зависимость $\Delta\chi(H_0)$ для $\text{CaF}_2:\text{Er}_x\text{Y}_y$ ($0.002 \leq x + y \leq 0.02$) при различной ориентации магнитного поля относительно осей кристалла. Длина волны зондирующего света $\lambda = 449 \text{ nm}$, $T = 1.8 \text{ K}$. Стрелки указывают на ожидаемое положение линий ОД ЭПР для $\nu^{\text{mic}} = 37 \text{ GHz}$ и $T = 1.8 \text{ K}$. Величина $\Delta\chi^{\text{res}} = \tanh(h\nu^{\text{mic}}/2k_B T)$.

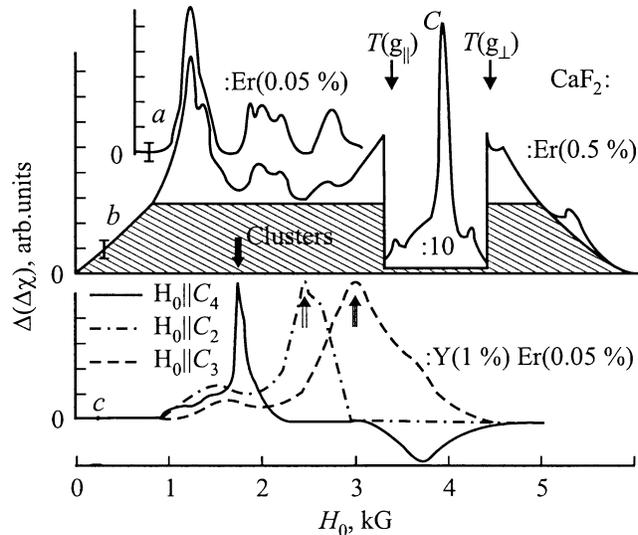


Рис. 6. Спектры ОД ЭПР кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Er}_{0.0005}$ (*a*), $\text{CaF}_2:\text{Er}_{0.005}$ (*b*) и $\text{CaF}_2:\text{Y}_{0.01}\text{Er}_{0.0005}$ (*c*) при различной ориентации магнитного поля. Указаны линии кубических (C) и тетрагональных (T) центров. $\nu^{\text{mic}} = 37 \text{ GHz}$, $T = 1.8 \text{ K}$.

Параметры спин-гамилтониана для ионов Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} в кластерах и в простых изолированных центрах в CaF_2

Ионы	Кластеры в кристаллах CaF_2 , а также в твердых растворах CaF_2 с YF_3 или LuF_3 (тетрагональная симметрия)		$g_{\parallel}^{\text{lim}}$	Простые центры в CaF_2 [1]		
	g_{\parallel}	$g_{\perp}; \delta, \text{cm}^{-1}$		кубические	тетрагональные	
				g	g_{\parallel}	g_{\perp}
Er^{3+}	16 ± 1	$g_{\perp} \ll g_{\parallel}$	18	6.785	7.78	6.254
Tm^{3+}	≈ 14	$g_{\perp} = 0,$ $\delta_S = 0.25 \pm 0.15,$ $\delta_L = 2 \pm 1$	14	—	—	—
Yb^{3+}	7 ± 1	$g_{\perp} \ll g_{\parallel}$	8	3.438	2.423	3.878

стеров типа Y_6F_{37} (или R_6F_{37}) при статистическом замещении любого из диамагнитных ионов в кластерах парамагнитным ионом и наоборот. Легко видеть, что все позиции R-ионов в кластерах R_6F_{37} приблизительно эквивалентны (с точностью до положения нецентрального иона F^- в кубооктаэдре F_{12}), а симметрия кристаллического поля близка к тетрагональной.

На рис. 7 приведены спектры ОД ЭПР ионов Tm^{3+} в кластерах, не разбавленных и разбавленных ионами Y^{3+} . Значительная ширина спектра ОД ЭПР Tm^{3+} в неразбавленных твердых растворах, содержащих лишь парамагнитные ионы (рис. 7, a, b), и заметное уширение спектра ЭПР при пропорциональном увеличении суммарной концентрации активатора свыше $(x+y) = 0.002$ (рис. 7, d, c) приводят к выводу о том, что кластеры R_6F_{37} коагулируют в решетке флюорита с образованием „зе-

рен“ R-фазы и что концентрация трехвалентных R-ионов в R-фазе близка к предельной растворимости RF_3 во флюоритах ($\sim 40 \text{ mol.}\%$). Наиболее простые узкополосные спектры ЭПР разбавленных кластеров наблюдаются при средних концентрациях R-ионов во флюоритах: $(x+y) \sim 0.01$ (рис. 7, e). При этом „дублетная“ структура спектра обусловлена, очевидно, сверхтонким взаимодействием электронного спина Tm^{3+} с ядром Tm^{169} со спином $I = 1/2$; содержание изотопа 100%. Заметное уширение линий ОД ЭПР в ориентациях $\mathbf{H}_0 \parallel C_2$ и C_3 , где C_2 и C_3 — оси кристалла второго и третьего порядков, свидетельствует о наличии разориентации осей тензора g_{\parallel} относительно выделенного направления в телесном угле $\varphi \leq 5^\circ$ при концентрации $(x+y) \leq 0.02$ и $\varphi \leq 30^\circ$ при концентрации $(x+y) \sim 0.38$.

Для ионов Er и Yb в кластерах спектры ОД ЭПР не зависят от длины волны зондирующего света. В то же время спектр МЦД ионов Tm^{3+} на длинноволновом крыле полосы поглощения перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ (рис. 8) можно разделить на две группы линий: длинноволновую $\{\lambda_L\}$ и коротковолновую $\{\lambda_S\}$. Зависимости $\Delta\chi(H_0)$, измеряемые в обеих спектральных областях, близки и соответствуют тетрагональным центрам Tm^{3+} с приблизительно равным фактором g_{\parallel} . Однако в спектральной области $\{\lambda_S\}$ можно зарегистрировать спектр ОД ЭПР, а в области $\{\lambda_L\}$ — нет. Отсутствие сигналов ОД ЭПР для области $\{\lambda_L\}$, очевидно, связано с наличием по крайней мере двух позиций для ионов Tm^{3+} в кластерах и большой величиной начального расщепления некрамерсова дублета ионов Tm^{3+} , проявляющихся в спектральной области $\{\lambda_L\}$. Методы ОД позволяют оценить величины начального расщепления (δ_S и δ_L) для обеих групп при изучении высокочастотной продольной магнитной восприимчивости некрамерсовых ионов [25]. В настоящей работе величины начального расщепления для ионов Tm^{3+} в кластерах в CaF_2 были оценены по модуляции сигналов МЦД при наложении дополнительного переменного продольного магнитного поля.

Таким образом, ионы Tm^{3+} в кластерах в кристалле типа флюорита группируются по величине начального расщепления некрамерсова дублета основного состояния при сохранении величины фактора $g_{\parallel} \approx 14$. Некото-

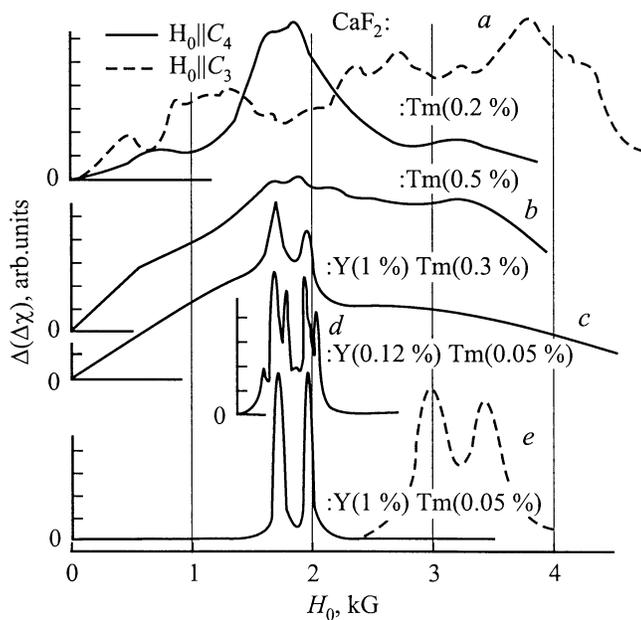


Рис. 7. Спектры ОД ЭПР ионов Tm^{3+} в кластерах в ориентации $\mathbf{H}_0 \parallel C_4$ (сплошная линия) и $\mathbf{H}_0 \parallel C_3$ (штриховая линия) для кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Tm}_{0.002}$ (a), $\text{CaF}_2:\text{Tm}_{0.005}$ (b), $\text{CaF}_2:\text{Y}_{0.01}\text{Tm}_{0.003}$ (c), $\text{CaF}_2:\text{Y}_{0.0012}\text{Tm}_{0.0005}$ (d) и $\text{CaF}_2:\text{Y}_{0.01}\text{Tm}_{0.0005}$ (e). $\nu^{\text{mic}} = 36 \text{ GHz}$, $T = 1.8 \text{ K}$.

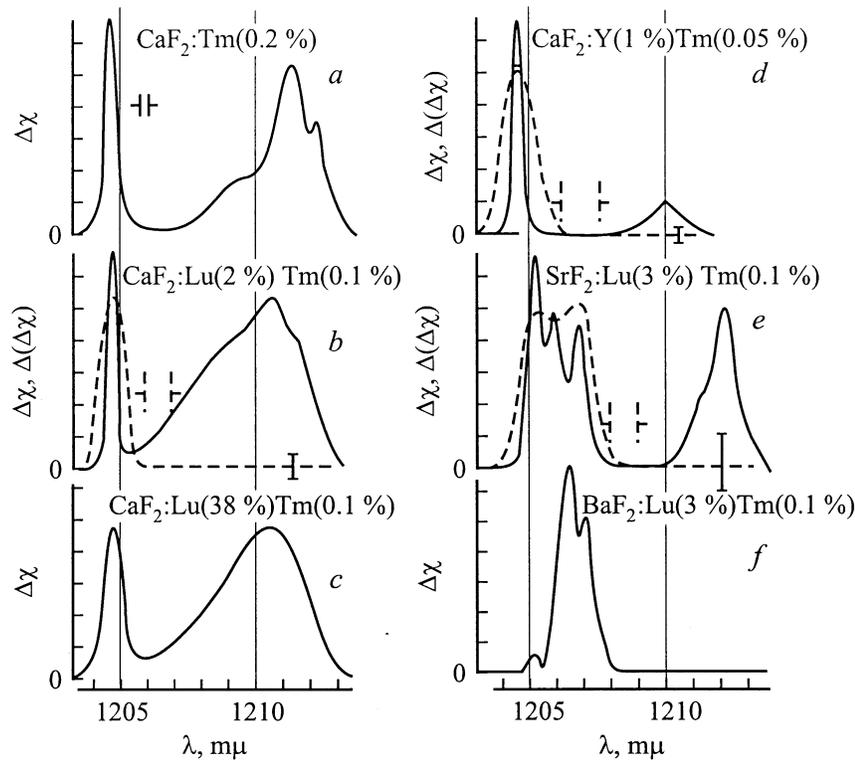


Рис. 8. Спектры МЦД (сплошные линии) на длинноволновом крыле полосы поглощения ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ ионов Tm^{3+} в кластерах для твердых растворов $CaF_2:Tm_{0.002}$ (a), $CaF_2:Lu_{0.02}Tm_{0.001}$ (b), $CaF_2:Lu_{0.38}Tm_{0.001}$ (c), $CaF_2:Y_{0.01}Tm_{0.0005}$ (d), $SrF_2:Lu_{0.03}Tm_{0.001}$ (e) и $BaF_2:Lu_{0.03}Tm_{0.001}$ (f). Штриховыми линиями изображены спектральные зависимости сигналов ОД ЭПР для $\nu^{mic} = 36$ GHz, $T = 1.8$ K.

рый беспорядок в расположении кластеров типа Y_6F_{37} в зернах, по нашему мнению, полностью объясняет кажущееся разнообразие (~ 20) кластерных типов при исследованиях „более чувствительными“, чем ЭПР, методами оптической и лазерной селективной спектроскопии [4–7]. Отметим, что помимо кластеров типа Y_6F_{37} в спектрах ОД ЭПР мы не обнаружили присутствия других кластерных типов.

Значения параметров спин-гамильтониана для изученных парамагнитных ионов в кластерах в CaF_2 приведены в таблице (в пределах экспериментальной погрешности эти значения приблизительно одинаковы для кластеров в кристаллах фторидов Ca, Sr и Ba). Для сравнения в таблице также представлены известные значения g -факторов для простых центров Er^{3+} и Yb^{3+} в CaF_2 .

Из таблицы видно, что факторы g_{\parallel} основных состояний ионов Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} в кластерах имеют рекордные значения, не наблюдавшиеся ранее в кристаллах типа флюорита, и близки к предельно допустимым значениям $g^{lim} = 2Jg_J$, где J — полный момент, а g_J — фактор Ланде нижнего мультиплетта для каждого из R' -ионов [26]. Отсюда следует, что основные состояния этих ионов приблизительно представляют собой дублеты $|\pm J\rangle$. Этот результат может быть объяснен в предположении, что основной вклад в аксиальную составляющую кристаллического поля описывается константой A_2^0 , которая здесь отрицательна. Рассмотрим член кристал-

лического поля $A_2^0\langle r^2\rangle\langle J||\alpha||J\rangle O_2^0$, где $\langle r^2\rangle$ — среднее значение квадрата радиуса $4f$ -орбитали, $\langle J||\alpha||J\rangle$ — численный коэффициент для каждого R' -иона. Матричные элементы спиновых операторов O_2^0 положительны и имеют максимальные значения для спиновых подуровней с $J_z = \pm J$. Поэтому в сильном аксиальном кристаллическом поле нижним состоянием оказывается дублет $|\pm J\rangle$, если произведение $A_2^0\langle J||\alpha||J\rangle$ отрицательно. Обычно для кристаллов со структурой флюорита $A_2^0 > 0$. Однако для ионов Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} коэффициент $\langle J||\alpha||J\rangle > 0$ и значение фактора $g_{\parallel} \sim g^{lim}$ может достигаться лишь в аномальных кристаллических полях, для которых $A_2^0 < 0$. Чтобы подчеркнуть эту аномалию, отметим, что спектр ЭПР ионов Tm^{3+} зарегистрирован лишь для небольшого числа систем [27], а в кристаллах со структурой флюорита ранее вообще не наблюдался.

1.3. Микроволновые исследования „ионных“ двухуровневых систем в кристаллах типа флюорита с кластерами. В кластерах типа Y_6F_{37} октаэдр Y_6 из шести катионов Y^{3+} , как уже отмечалось, содержит внутри себя кубооктаэдр F_{12} из двенадцати анионов F^- , внутри которого помещается еще один нецентральный ион F^- . С возможным туннельным движением нецентрального иона F^- в полости кубооктаэдра мы связываем существование двухуровневых систем (ДС), которые были нами обнаружены в твердых растворах типа иттрофлюорита [28].

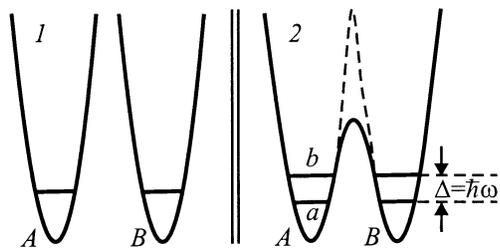


Рис. 9. Основное состояние атома в потенциальных ямах A и B в отсутствие (1) и при наличии (2) туннельного движения между потенциальными ямами. $\Phi_A(R)$, $\Phi_B(R)$ — волновая функция атома в изолированной потенциальной яме A или B ; $\Phi^a(R) = [\Phi_A(R) - \Phi_B(R)]/\sqrt{2}$ и $\Phi^b(R) = [\Phi_A(R) + \Phi_B(R)]/\sqrt{2}$ — волновые функции атома на нижнем и верхнем подуровнях двухъямного потенциала $A-B$.

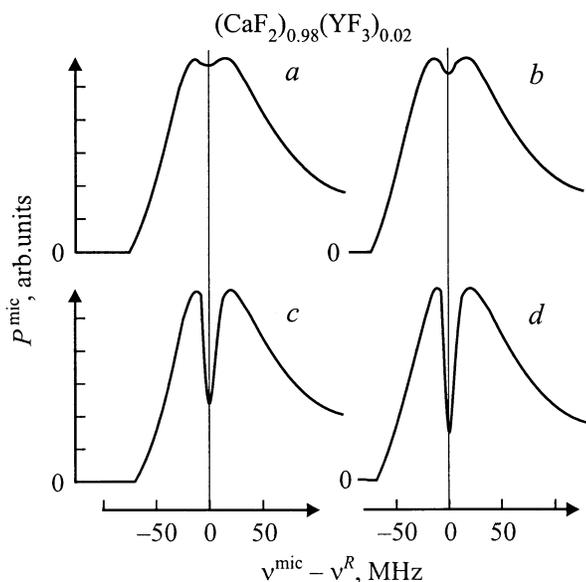


Рис. 10. Частотная зависимость микроволновой мощности, генерируемой клистроном (~ 30 мВт), после отражения от СВЧ-резонатора с образцом $(\text{CaF}_2)_{0.98}(\text{YF}_3)_{0.02}$ при различных уровнях ослабления генерируемой мощности: 30 (а), 20 (б), 10 (с) и 0 дБ (д). $\nu^{\text{mic}} \approx 36$ ГГц, $T = 1.8$ К.

Известно, что „ионные“ ДС образуются при туннелировании атомов или групп атомов в аморфных диэлектриках или разупорядоченных, стеклоподобных, областях кристаллов с протяженными „пористыми“ дефектами [29,30]. Простейшая модель возникновения ионных ДС представлена на рис. 9. В отсутствие туннелирования движение иона, расположенного в полости протяженного дефекта, ограничено одной из потенциальных ям в полости дефекта и волновые функции иона в различных потенциальных ямах не перекрываются (1 на рис. 9). В том случае, когда возможно туннелирование между различными потенциальными ямами, волновая функция такого иона в нулевом приближении представляет собой суперпозицию волновых функций

в обеих потенциальных ямах (2 на рис. 9). Ситуация аналогична классическому случаю молекулы аммиака NH_3 . Возникает туннельное расщепление Δ основного состояния иона (молекулы) с антисимметричной волновой функцией нижнего подуровня основного состояния и симметричной верхнего. Между этими подуровнями разрешен электродипольный переход. ДС относятся к неупорядоченным системам с непрерывным распределением величины туннельного расщепления, и соответственно резонансное поглощение ДС охватывает широкую область спектра от 0 до $\sim 10-100$ cm^{-1} [10–12].

Было найдено, что все твердые растворы типа иттрофлюорита, как содержащие, так и не содержащие парамагнитную примесь, обладают значительными диэлектрическими потерями на СВЧ (измерения проводились на частотах ~ 9 , 36 и 75 ГГц). Кроме того, при $T = 1.8$ К эти потери носят резонансный характер и испытывают насыщение при увеличении мощности СВЧ-поля.

Обсудим результаты экспериментов в микроволновом диапазоне ~ 36 ГГц. Измерения проводились с образцами, помещенными в цилиндрический отражательный резонатор типа TE_{011} . Пустой резонатор с нагруженной добротностью $Q_{LO} \approx 5000$ был согласован с волноводом и поглощал практически всю подводимую микроволновую мощность, генерируемую клистроном. Подводимая мощность ~ 30 мВт могла ослабляться аттенуатором на 0–30 дБ. Диэлектрические потери в образце приводили к уменьшению добротности резонатора и как следствие к рассогласованию резонатора с волноводом. При этом соответственно увеличивалась микроволновая мощность, отраженная от резонатора с образцом.

На рис. 10 приведены четыре кривые микроволновой мощности, отраженной от резонатора с образцом, в области частот зоны генерации клистронов (± 50 МГц относительно центральной частоты $\nu^{\text{mic}} \sim 36$ ГГц) при различных уровнях ослабления подводимой микроволновой мощности. Вблизи центра этих кривых видны линии поглощения резонатора с образцом. Линии сужаются, и их интенсивность возрастает при увеличении подводимой микроволновой мощности из-за роста добротности резонатора с образцом и лучшего согласования его с волноводом при насыщении поглощения между нижним и верхним подуровнями ДС.

Детальное изучение ДС в твердых растворах типа иттрофлюорита методами далекого ИК-поглощения и рамановского рассеяния было выполнено в работах [10–12].

2. Роль кластеров в формировании полупроводниковых свойств CdF_2

CdF_2 — единственный кристалл типа флюорита, более того, это единственный преимущественно ионный кристалл, который может быть переведен в полупроводниковое состояние путем легирования элементами

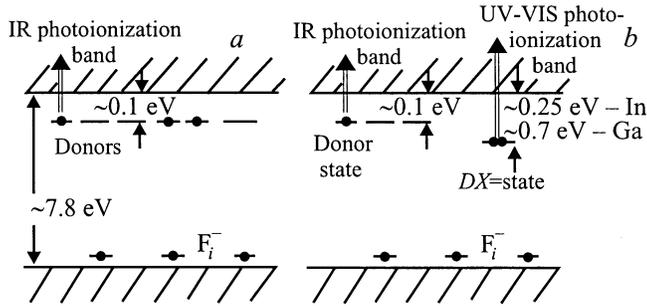


Рис. 11. Уровни энергии в запрещенной зоне полупроводниковых кристаллов. *a* — CdF₂:Y; *b* — CdF₂:In и CdF₂:Ga.

III группы и последующим прогревом в восстановительной атмосфере, например в парах Cd (аддитивное окрашивание кристалла [31]). Во время этой процедуры ионы F⁻, компенсирующие избыточный заряд (+1) трехвалентных ионов активатора, диффундируют из объема кристалла к поверхности, где они рекомбинируют с атомами восстановителя (Cd), а электронейтральность кристалла поддерживается обратным потоком электронов в его объем. Полупроводниковые кристаллы CdF₂ могут рассматриваться как частично компенсированные полупроводники *n*-типа [32,33] с нейтральными донорами, захватившими электрон на водородоподобную орбиталь с боровским радиусом *a*; при этом роль акцепторов выполняют непрореагировавшие междоузельные ионы F⁻ (рис. 11, *a*). Степень компенсации *K* определяется как $K = N_D^+ / N_D$, где $N_D = N_D^+ + N_D^0$ — суммарная концентрация нейтральных (N_D^0) и ионизованных (N_D^+) доноров. Отметим, что в CdF₂ энергия ионизации доноров ~ 100 meV, что существенно больше, чем в известных полупроводниках. С донорными центрами связана фотоионизационная ИК-полоса поглощения с максимумом на 7–8 μm.

Среди донорных примесей в CdF₂ Ga и In играют особую роль, так как эти примеси образуют бистабильные центры. Помимо обычного „мелкого“ водородоподобного состояния Ga и In также формируют „глубокое“, сильно локализованное DX-состояние (рис. 11, *b*), характеризующееся большой релаксацией кристаллической решетки, т.е. большим смещением положения равновесия в пространстве конфигурационных координат [34,35].

При охлаждении в темноте восстановленные кристаллы CdF₂:Ga и CdF₂:In являются полуизолирующими, так как электроны, введенные в кристалл при окрашивании, преимущественно локализованы на глубоких M¹⁺-центрах (M = Ga, In). С этими центрами связана фотоионизационная полоса поглощения в ультрафиолетовой-видимой области спектра. Освещение кристаллов в указанной полосе приводит к высвобождению электронов в зону проводимости с их последующим захватом ионизованным („пустым“) центром с образованием нейтрального (мелкого) донора; при этом ионизованный глубокий центр спонтанно превращается также в нейтральный донор. Оптические спектры леги-

рованных бистабильными примесями кристаллов CdF₂ значительно изменяются в процессе конверсии глубоких центров в мелкие, что делает эти кристаллы фотохромными [32,33].

В полупроводниковых кристаллах CdF₂ мы обнаружили „электронные“ ДС, обусловленные существованием ионизованных донорных пар в ситуации, когда в кристалле сосуществуют ионизованные и нейтральные доноры [36]. Для описания ионизованных донорных пар была использована теория Танаки и др. [37], модифицированная таким образом, чтобы она была применима к полупроводникам с произвольной степенью компенсации в широкой области частот (включая далекую ИК-область).

2.1. Ионизованные донорные пары. Модификация теории Танаки. При условии, что два ближайших донора идентичны, единственный электрон, захваченный этой ионизованной донорной парой, имеет равную вероятность находиться на любом из двух донорных уровней — ситуация, аналогичная молекулярному иону H₂⁺. Дважды вырожденное основное состояние такой системы расщеплено на интервал *W*, зависящий от расстояния *r_ω* между донорами в паре. Поскольку доноры распределены в кристаллической решетке статистически, имеет место непрерывное распределение донорных пар в зависимости от расстояния *r_ω*. Это приводит в частично компенсированных полупроводниках к широкополосному микроволновому и далекому ИК-поглощению, что впервые наблюдалось в слабо легированных Si и Ge [37,38].

В зависимости от расстояния *r_ω* энергия „квантового расталкивания“ *W*, резонансная частоте *ω* электромагнитного поля, при *r_ω* > *a* с хорошей точностью равна [37]

$$\hbar\omega = W(r_\omega) \approx (4e^2/3\epsilon_1 a) \frac{r_\omega}{a} \exp(-r_\omega/a). \quad (5)$$

Для дальнейшего рассмотрения необходимо определить среднее расстояние между донорными центрами в максимальной концентрации (или нейтральными, или ионизованными)

$$\bar{R} = \left(\frac{4}{3} \pi N_{maj} \right)^{-1/3}, \quad (6)$$

где $N_{maj} = N_D^0 = N_D(1 - K)$ для $0 \leq K \leq 0.5$ и $N_{maj} = N_D^+ = N_D K$ для $0.5 \leq K \leq 1$.

Донорные пары с расстоянием *r_ω* < \bar{R} могли бы рассматриваться как изолированные, однако значительная концентрация заряженных акцепторов (в нашем случае это междоузельные ионы F⁻) приводит к расстройке резонанса между энергетическими уровнями пары на величину [37]

$$\Omega \equiv \Omega(r_\omega, R, \sin \theta) = \frac{e^2}{\epsilon_1 R_B} - \frac{e^2}{\epsilon_1 R_A} \cong \frac{e^2}{\epsilon_1 R^2} (R_A - R_B). \quad (7)$$

Здесь ϵ_1 — диэлектрическая проницаемость, *e* — заряд электрона, *R_A*, *R_B* и *R* — расстояния от иона F⁻ до

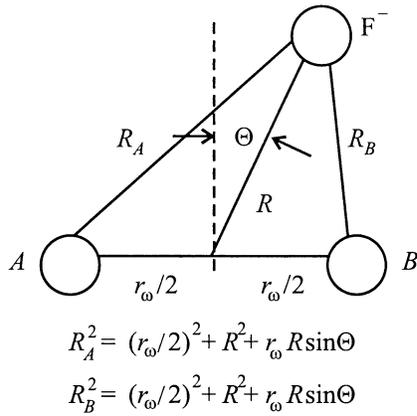


Рис. 12. Ионизованная донорная пара A–B, возмущенная междуузельным ионом F⁻.

донора A, B и их центра тяжести соответственно; θ — угол между направлением R и нормалью к оси A–B (рис. 12).

По аналогии с [37] мы предполагаем, что все пары с $\Omega \leq W = \hbar\omega$ вносят равный вклад в резонансное поглощение донорных пар на частоте ω . Тогда для любого значения ω можно найти такой предельный угол θ_{lim} (при $0 \leq \theta_{\text{lim}} \leq \pi/2$), для которого $\Omega = W$ при заданном R, и такое предельное расстояние

$$R_{\text{max}}(\omega) \cong \left(\frac{e^2 r_\omega}{\varepsilon_1 \hbar \omega} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

для которого $\theta_{\text{lim}} = \pi/2$ (очевидно, возмущающим действием заряженной примеси можно пренебречь при $R \geq R_{\text{max}}$). Определим функцию $\Phi(\omega, r) = \sin \theta_{\text{lim}}$, если $R \leq R_{\text{max}}$, и $\Phi(\omega, r) = 1$, если $R \geq R_{\text{max}}$. Теперь можно найти часть $S(\omega) \geq 1$ всех донорных пар с расстоянием r_ω , которые вносят вклад в резонансное поглощение на частоте ω ,

$$S(\omega) = \int_0^\infty \frac{3x^2}{\bar{R}^3} \exp[-(x/\bar{R})^3] \Phi(\omega, x) dx. \quad (9)$$

Окончательно находим частотную зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости, обусловленной резонансным поглощением ионизованных донорных пар (в гауссовых единицах CGS),

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\pi^2}{\hbar\omega} N_{\text{min}} S(\omega) e^2 \bar{R} a \left(\frac{r_\omega}{\bar{R}} \right)^4 \exp \left[- \left(\frac{r_\omega}{\bar{R}} \right)^3 \right] \times (1 + E^2/E_c^2)^{-1/2} \tanh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right). \quad (10)$$

Здесь $\hbar\omega$ — энергия кванта, E — амплитуда электрической компоненты переменного электромагнитного поля, E_c — ее критическое значение, связанное с насыщением диэлектрических потерь в сильных полях. Используя

соотношение

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \frac{\omega}{c} [(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1]^{1/2} \cong \frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\sqrt{\varepsilon_1}}, \quad (11)$$

получаем частотную зависимость оптического коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$.

2.2. „Электронные“ двухуровневые системы в полупроводниковых кристаллах CdF₂. Электронные ДС, так же как ионные, могут быть выявлены по появлению насыщающегося поглощения в микроволновой области спектра. Мы обнаружили резонансное поглощение ионизованных донорных пар в полупроводниковых кристаллах CdF₂ в микроволновой области $\lambda \approx 8$ мм. При $T = 1.8$ К насыщение диэлектрических потерь наблюдалось для всех исследованных образцов CdF₂, активированных Y, Ga или In, как увеличение интенсивности линии поглощения микроволнового резонатора с образцом при возрастании интенсивности подводимой микроволновой мощности (рис. 13).

Как и в случае ионных ДС (см. выше), для образца CdF₂:Y³⁺ (0.5 mol.%) согласование резонатора с волноводом частично восстанавливается, а доля микроволновой мощности, отраженной от резонатора, падает при насыщении электродипольных переходов между подуровнями резонансных электронных ДС с увеличением подводимой мощности. В фотохромных кристаллах CdF₂:Ga³⁺ и CdF₂:In³⁺ диэлектрические потери существенно возрастают (примерно на порядок) после того, как образцы, охлажденные в темноте от комнатной до

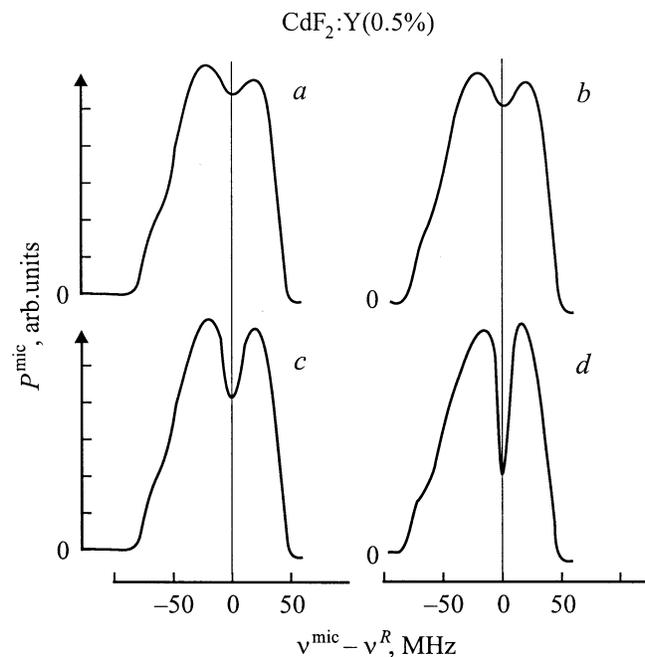


Рис. 13. Частотная зависимость микроволновой мощности, генерируемой клистроном (~ 10 мВт), после отражения от СВЧ-резонатора с полупроводниковым образцом CdF₂:Y при различных уровнях ослабления генерируемой мощности: 30 (a), 20 (b), 10 (c) и 0 дБ (d). $\nu^{\text{mic}} \approx 36$ GHz, $T = 1.8$ К.

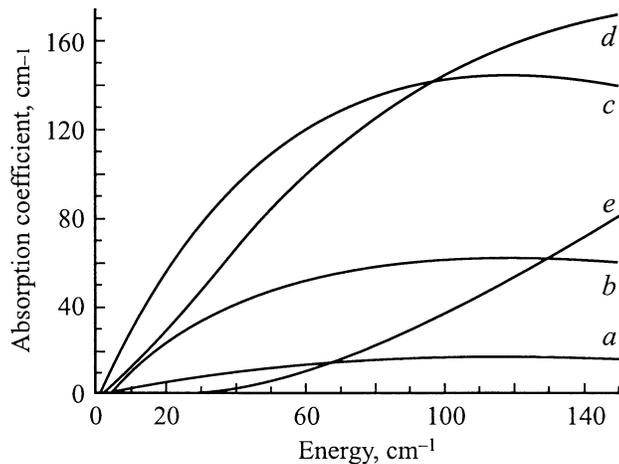


Рис. 14. Теоретические спектры поглощения в далекой ИК-области полупроводниковых кристаллов CdF_2 с концентрацией нейтральных доноров $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ с боровским радиусом $a = 7 \text{ \AA}$ [33]. Степень компенсации полупроводника $K = 0.1$ (a), 0.3 (b), 0.5 (c), 0.7 (d) и 0.9 (e).

гелиевой температуры, затем некоторое время освещаются ультрафиолетовым-видимым светом, что приводит к росту концентрации мелких доноров. В кристаллах CdF_2 , не подвергнутых процедуре аддитивного окрашивания, электронные ДС не наблюдаются.

Наши экспериментальные данные по микроволновому поглощению и данные работы [39] по далекому ИК-поглощению были объяснены на основании уравнений (10), (11) теории резонансного поглощения ионизованных донорных пар для полупроводников с различной степенью компенсации. На рис. 14 показаны рассчитанные спектры поглощения в далекой ИК-области для полупроводникового CdF_2 с концентрацией электронов $n_e \sim 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Рассчитанные спектральные зависимости ИК-поглощения хорошо согласуются с экспериментальными спектрами [39] как по форме, так и по величине коэффициента поглощения.

Анализ экспериментальных данных по микроволновому и далекому ИК-поглощению свидетельствует о промежуточной степени компенсации ($0.5 \leq K \leq 0.9$) изученных нами аддитивно окрашенных кристаллов CdF_2 . Полная концентрация электронов $n_e \approx N_D^0 \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ в этих кристаллах была определена из интенсивности ИК-полосы мелких центров [32,33], поэтому по приведенным выше значениям K можно определить суммарную концентрацию доноров (нейтральных и заряженных) $N_D = n_e / (1 - K) \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Поскольку концентрация донорных примесей в CdF_2 может достигать десятков молярных процентов, эта оценка указывает на существование кластеров, „связывающих“ активаторные ионы и не принимающих участия в электронных процессах. Оказалось, например, что концентрация доноров N_D в исследованных нами кристаллах $\text{CdF}_2 : \text{Y}$ (0.5 mol.%), равная концентрации „изолированных“ ионов Y^{3+} в решетке CdF_2 , по крайней мере в 5 раз меньше, чем полная

концентрация примеси иттрия ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) в этом кристалле. Таким образом, не менее 80% ионов Y^{3+} находятся в кластерах.

По аналогии с фторидами Ca, Sr и Ba [6,24] можно предположить, что в CdF_2 существует предельная концентрация $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ донорных примесей, которые могут быть внедрены в кристаллическую решетку CdF_2 как статистически распределенные простые центры. „Излишняя“ примесь формирует примесно-фторные кластеры, которые отчетливо видны в оптических спектрах РЗ-ионов с концентрацией, превышающей $\sim 0.1 \text{ mol.}\%$ в CdF_2 [7]. Высокая растворимость некоторых примесей основной подгруппы (подгруппы бора), например In [40], позволяет предположить, что образование кластеров — явление, типичное для донорных примесей в CdF_2 .

Таким образом, при изучении твердых растворов фторидов Ca, Sr и Ba с трифторидами второй половины РЗ-ряда и иттрия показано, что нестехиометрические флюоритовые фазы, которые ранее рассматривались как полностью разупорядоченные, на самом деле могут аккомодировать изменение стехиометрии сравнительно упорядоченным способом — перестройкой кристаллической решетки флюорита с образованием тех же структурных элементов (кластеров типа Y_6F_{37}), которые наблюдаются в гомологической серии флюоритоподобных сверхструктур [21]. Это согласуется с известной тенденцией нестехиометрических соединений различных структурных типов к сохранению некоторого, а иногда даже полного порядка в кристаллической решетке за счет образования протяженных дефектов, в том числе и при ничтожных отклонениях от стехиометрии [41]. Этот вывод подтверждается результатами других исследований. В работе [15] методом EXAFS показано, что ближайшее окружение иона Y^{3+} в твердых растворах $(\text{CaF}_2)_{1-y}(\text{YF}_3)_y$ сходно по строению с ближайшим окружением иона Y^{3+} в YF_3 , которое, как и в кластере Y_6F_{37} , представляет собой квадратную антипризму. В работе [41] сообщается о том, что нейтронографические исследования, по-видимому, указывают на образование „октаэдрических шестерок“ из R-ионов в активированных кристаллах типа флюорита. Исследование магнитной восприимчивости дипольного стекла в системе $\text{CaF}_2 : \text{Er}_{0.01}$ [43,44] свидетельствует о существовании в образце областей с высоким (не менее 20 mol.%) содержанием ионов Er^{3+} .

Наши результаты показывают, что при аддитивном окрашивании кристаллов CdF_2 , активированных элементами III группы, полное химическое восстановление примеси и, следовательно, полное удаление междоузельных ионов F^- из кристалла, по-видимому, невозможно. Это указывает на существование кластеров, „очищающих“ кристаллическую решетку от „излишней“ примеси, а также на существование каких-то источников, которые способны снабжать кристалл ионами F^- в процессе химического восстановления примеси. Очевидно, этими источниками могут быть те же примесно-фторные кластеры, которые по предположению [6,7] являются

накопителем междоузельных ионов F^- . Кластеры образуются уже в процессе выращивания кристалла CdF_2 и, возможно, претерпевают некоторые изменения во время термохимической конверсии кристалла из полуизолирующего в полупроводниковое состояние [7]. Эти кластеры (строение которых может отличаться для разных примесей) и ответственны за высокую растворимость многих элементов III группы в CdF_2 . Значительная часть примеси, которая могла бы принять участие в формировании донорных уровней, связывается в кластеры, что делает невозможным получение полупроводникового CdF_2 со степенью компенсации менее $K < 0.5$ или с концентрацией свободных либо слабосвязанных электронов более $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Список литературы

- [1] W. Hayes. Crystals with the Fluorite Structure. Clarendon Press, Oxford (1974).
- [2] В.В. Овсянкин, П.П. Феофилов. Письма в ЖЭТФ **3**, 12, 494 (1966).
- [3] Л.Д. Ливанова, И.Г. Сайткулов, А.Л. Столов. ФТТ **11**, 4, 918 (1969).
- [4] M.D. Kurz, J.C. Wright. J. Lumin. **15**, 2, 169 (1977).
- [5] M.P. Miller, J.C. Wright. J. Chem. Phys. **68**, 4, 1548 (1978).
- [6] D.S. Moore, J.C. Wright. J. Chem. Phys. **74**, 3, 1626 (1981).
- [7] Sun-II Mho, J.C. Wright. J. Chem. Phys. **81**, 3, 1421 (1984).
- [8] C.R.A. Catlow, J.D. Comins, F.A. Germano, R.T. Harley, W. Hayes, I.B. Owen. J. Phys. **C14**, 4, 329 (1981).
- [9] D.G. Cahill, R.O. Pohl. Phys. Rev. **B39**, 14, 10477 (1989).
- [10] J. Tu, S.A. FitzGerald, J.A. Campbell, A.J. Sievers. J. Non-Cryst. Sol. **203**, 153 (1996).
- [11] S.A. FitzGerald, J.A. Campbell, A.J. Sievers. J. Non-Cryst. Sol. **203**, 165 (1996).
- [12] J.J. Tu, A.J. Sievers. Phys. Rev. Lett. **83**, 20, 4077 (1999).
- [13] A.K. Cheetman, B.E.F. Fender, M.J. Cooper. J. Phys. **C4**, 18, 3107 (1971).
- [14] R.J. Booth, B.R. McGarvey. Phys. Rev. **B21**, 4, 1627 (1980).
- [15] S.P. Vernon, M.B. Stearns. Phys. Rev. **B29**, 12, 6968 (1984).
- [16] J.P. Laval, A. Abaous, B. Frit, A. Le Bail. J. Solid State Chem. **85**, 1, 133 (1990).
- [17] С.А. Казанский. ЖЭТФ **84**, 3, 1202 (1983).
- [18] Inorganic Solid Fluorites: Chemistry and Physics / Ed. P. Hagenmuller. Academic Press, London, N.Y. (1985).
- [19] P. Eisenberger, P.S. Pershan. Phys. Rev. **167**, 2, 292 (1968).
- [20] A.K. Ivanov-Shits, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Solid State Ion. **31**, 253 (1989).
- [21] D.J.M. Bevan, J. Strähle, O. Greis. J. Solid State Chem. **44**, 1, 75 (1982).
- [22] S. Geshwind. In: Electron Paramagnetic Resonance / Ed. S. Geshwind. Plenum Press, N.Y., London (1972). P. 353.
- [23] С.А. Казанский. Письма в ЖЭТФ **38**, 9, 430 (1983).
- [24] С.А. Казанский. ЖЭТФ **89**, 4, 1258 (1985).
- [25] В.С. Запасский. ФТТ **22**, 10, 2906 (1980).
- [26] A. Abragam, B. Bleaney. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Clarendon Press, Oxford (1970). [А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972).]
- [27] J.E. Rouse, J.V. Gruber. Phys. Rev. **B13**, 9, 3764 (1976).
- [28] С.А. Казанский. Письма в ЖЭТФ **41**, 5, 185 (1985).
- [29] Amorphous Solids (Low-Temperature Properties) / Ed. W.A. Phillips. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y. (1981).
- [30] W.A. Phillips. Rep. Prog. Phys. **50**, 1657 (1987).
- [31] P.F. Weller. Inorg. Chem. **4**, 11, 1545 (1965); *ibid.* **5**, 5, 739 (1966).
- [32] F. Moser, D. Matz, S. Lyu. Phys. Rev. **182**, 3, 808 (1969).
- [33] J.M. Langer. Rev. Solid State Sci. **4**, 297 (1990).
- [34] C.H. Park, D.J. Chadi. Phys. Rev. Lett. **82**, 113 (1999).
- [35] A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin, K. Swiatek, J.M. Langer. Phys. Lett. **A222**, 107 (1996).
- [36] S.A. Kazanskii, D.S. Rumyantsev, A.I. Ryskin. Physica B, in press.
- [37] S. Tanaka, M. Kobayashi, E. Hanamura, K. Uchinokura. Phys. Rev. **134**, 1, A256 (1964).
- [38] H.F. Jang, G. Gripps, T. Timusk. Phys. Rev. **B41**, 8, 5152 (1990).
- [39] P. Eisenberger, P.S. Pershan, D.R. Bosomworth. Phys. Rev. **188**, 3, 1197 (1969).
- [40] P. Lagassie, J. Grannee, J.-M. Reau. Rev. Chim. Miner. **24**, 328 (1987).
- [41] B.G. Hyde, A.N. Bagshaw, Sten Andersson, M. O'Keefe. Annu. Rev. Mat. Sci. **4**, 1, 43 (1974).
- [42] P.J. Bendall, C.R.A. Catlow, J. Corish, P.W.M. Jacobs. J. Solid State Chem. **51**, 2, 159 (1984).
- [43] В.А. Ацаркин, В.В. Демидов, С.Я. Хлебников. Письма в ЖЭТФ **32**, 7, 461 (1980).
- [44] Т.С. Белозерова, Е.К. Хеннер. ФТТ **26**, 1, 83 (1984).