

# Структура смешанных фторидов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ и люминесценция иона $\text{Eu}^{2+}$ в этих кристаллах

© А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, В.А. Чернышев, М.Ю. Угрюмов, С.В. Котоманов

Уральский государственный университет,  
620083 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 22 мая 2002 г.

В окончательной редакции 9 сентября 2002 г.)

В рамках метода виртуального кристалла в оболочечной модели в приближении парных потенциалов рассчитана структура смешанных флюоритов  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ , а также примесного центра  $\text{Eu}^{2+}$  в этих кристаллах. Получена феноменологическая зависимость положения нижнего уровня конфигурации  $4f^65d$  иона  $\text{Eu}^{2+}$  от расстояния  $\text{Eu}^{2+}$ –лиганд. Для желтой люминесценции в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$  рассчитана зависимость величины стока сдвига и фактора Хуанга–Рис от  $x$ . Рассчитана величина  $x$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ , при которой нижний уровень  $4f^65d$  иона  $\text{Eu}^{2+}$  окажется в зоне проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта REC 005 (CRDF).

Щелочноземельные фториды  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , а также смешанные кристаллы на их основе привлекают внимание исследователей уже более четырех десятилетий [1–5]. Оптические спектры редкоземельных (РЗМ) ионов в  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) исследованы Каплянским и Феофиловым [4,5]. В последнее время исследуются спектры ионов РЗМ в смешанных кристаллах  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_x\text{Fe}$  ( $\text{Me}, \text{Me}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [2,3]. Спектры иона  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$  качественно различаются. В  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$  наблюдается голубая люминесценция, в спектре которой присутствует бесфонная линия (БФЛ), связанная с переходом между нижним уровнем конфигурации  $4f^65d$  и основным состоянием  $^8S(4f^7)$  иона  $\text{Eu}^{2+}$  [2,5]. В  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$  при  $x > 0.2$  появляется желтая люминесценция [3], соответствующая переходу между экситонным состоянием  $\text{Eu}^{2+}$ , в котором электрон делокализован на ближайших ионах металла, и основным состоянием  $^8S(4f^7)$ . При замене катионов  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{Ba}^{2+}$  в кристалле-матрице происходит уменьшение кристаллического поля (КП) и  $t_{2g} - e_g$  расщепления  $5d$  уровня иона  $\text{Eu}^{2+}$ , вследствие чего нижний уровень  $4f^75d$  оказывается выше уровня примесного экситона (рис. 1). При  $0.2 < x < 0.5$  наблюдаются оба вида люминесценции [3], что можно объяснить различным катионным окружением ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . При  $x > 0.5$  наблюдается только желтая люминесценция [3].

Первая часть данной работы связана с излучением влияния кристалла-матрицы на положение нижнего уровня  $4f^65d$  иона  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ . Во второй части работы рассчитывается зависимость фактора Хуанга–Рис и стока сдвига желтой люминесценции от величины  $x$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ .

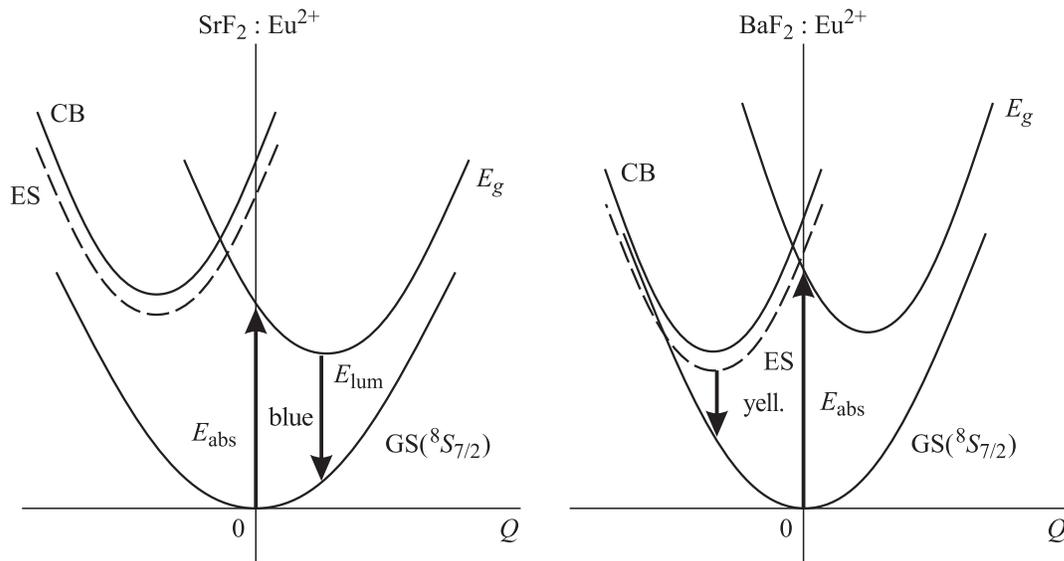
## 1. Модель расчета энергии кристалла

Согласно экспериментальным данным [1], двухкомпонентные системы  $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$  и  $\text{SrF}_2\text{--BaF}_2$  образуют твердые растворы при любом соотношении компонен-

тов. Постоянная решетки этих систем экспериментально определена с точностью 0.001–0.002 Å и удовлетворяет закону аддитивности [1]. Как следует из рентгеноструктурного анализа, системы  $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$  и  $\text{SrF}_2\text{--BaF}_2$  являются твердыми растворами кубической симметрии с неупорядоченной решеткой [1]. В данном случае происходит изовалентное замещение катионов с подобной электронной структурой, катионы разделены анионной подрешеткой. Наличие узких бесфонных линий в спектрах люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  в смешанных кристаллах [2] говорит о равновероятном распределении катионов разного вида в решетке. Эти факты позволяют применить к описанию таких систем метод виртуального кристалла, который был реализован нами в рамках оболочечной модели, в приближении парных потенциалов. Модельное выражение для энергии кристалла и применение модели к чистым флюоритам рассматривалось в предыдущих работах [6–8]. Смешанные кристаллы  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$  отличаются от чистых флюоритов только близкоддействующим взаимодействием  $\text{Me}^{2+}\text{--F}^-$  (близкоддействующее взаимодействие  $\text{Me}^{2+}\text{--Me}^{2+}$  в наших расчетах не учитывается из-за достаточно большого расстояния катион–катион). Параметры потенциалов близкоддействующего взаимодействия для смешанного кристалла получены следующим образом. Для каждого вида близкоддействующего взаимодействия рассчитывается сумма соответствующих близкоддействующих взаимодействий  $\text{Me}_1^{2+}\text{--F}^-$  и  $\text{Me}_2^{2+}\text{--F}^-$  (где  $\text{Me}_1$  и  $\text{Me}_2$  — разные катионы) на заданном расстоянии  $R$ , причем каждое слагаемое входит в сумму пропорционально концентрации соответствующего катиона в кристалле

$$V_{\text{sum}}(R) = (1-x)V_{\text{Me}_1}(R) + xV_{\text{Me}_2}(R), \quad (1)$$

где  $V_{\text{Me}_1}(R)$  — близкоддействующее взаимодействие на расстоянии  $R$ , рассчитанное с параметрами взаимодействия для катиона, концентрация которого  $1-x$ ,  $V_{\text{Me}_2}(R)$  — близкоддействующее взаимодействие на расстоянии  $R$ , рассчитанное с параметрами взаимодействия для катиона, концентрация которого  $x$ . Изменяя  $R$  в пределах характерного расстояния катион–анион (в данном



**Рис. 1.** Схема конфигурационных кривых, описывающих механизм голубой и желтой люминесценции в  $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  [14].

случае расстояние варьировалось от 3 до 16 а.у.), получаем набор точек  $V_{\text{sum}}(R)$ . Полученный набор точек аппроксимируется зависимостью, соответствующей данному виду близкодействующего взаимодействия. Таким образом находятся параметры всех вкладов близкодействующего взаимодействия. Методы расчета структуры примесного центра рассмотрены в работе [8].

## 2. Расчет структуры смешанных кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$

В рамках приближения виртуального кристалла получены зависимости постоянных решетки  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$  от  $x$ . Экспериментальная зависимость постоянной решетки  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$  от  $x$  аппроксимируется прямой  $a = kx + b$ , где  $k = 0.41 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.80 \text{ \AA}$ ,  $x \in [0, 1]$  [1]. Расчет дает  $k = 0.44 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.81 \text{ \AA}$ . Расчетная зависимость согласуется с правилом Вегарда. Аналогичная зависимость получена нами для  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ .

## 3. Примесный ион $\text{Eu}^{2+}$ в кристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$

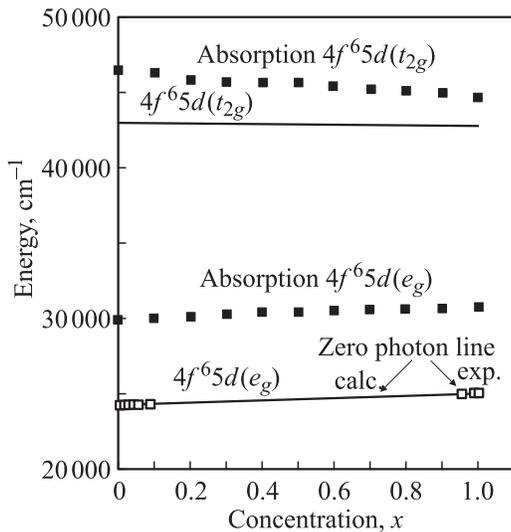
Спектры поглощения и люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) исследованы Каплянским и Феофиловым [5], Каплянским и Пржевуским [9], спектры  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ ,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$  исследовались Dujardin и др. [10] и Kawano и др. [2,3]. Спектры поглощения и люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  связаны с межконфигурационными переходами между основным состоянием  $^8S(4f^7)$  и нижними возбужденными уровнями  $^84f^65d$  [5,9]. В спектрах поглощения наблюдаются две широкие полосы. Ион  $\text{Eu}^{2+}$  находится в центре куба из восьми ионов  $\text{F}^-$ . В кубическом КП расщепление основного состояния  $^8S(4f^7)$

мало и не превышает  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  [11]. В возбужденной  $4f^65d$  конфигурации  $5d$  электрон относительно слабо связан с  $4f^6$  остатком [9], поэтому нижние состояния конфигурации  $4f^65d$  могут быть построены из нижнего состояния  $4f^6$  остатка (уровень  $^7F_0$  мультиплетта  $^7F$ ) и подуровней конфигурации  $5d$ . В кубическом КП  $5d$  уровень расщепляется на подуровни  $t_{2g}$  и  $e_g$ . Величина  $10Dq$  достигает  $12-16 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  [5], что значительно превышает спин-орбитальное взаимодействие в состоянии  $t_{2g}$  — около  $1000 \text{ cm}^{-1}$  [12], определяющее структуру коротковолнового пика поглощения. Мультиплетное расщепление  $4f^6$  остатка ( $^7F$ -терма) составляет около  $5000 \text{ cm}^{-1}$  [12] и определяет ширину длинноволнового пика поглощения.

Энергетический спектр примесного иона существенно образом определяется расстоянием примесный ион-лиганд. Мы рассчитали в нашей модели расстояние  $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$  в данных кристаллах и построили феноменологическую зависимость положения уровней  $e_g$  и  $t_{2g}$   $\text{Eu}^{2+}$  от этого расстояния. Положение БФЛ в  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ , соответствующее межконфигурационному переходу с  $e_g$ -уровня в основное состояние  $^8S(4f^7)$ , описывается зависимостью

$$v(r) = C + A/r^n - B/r^k, \quad (2)$$

где  $n = 12$ ,  $k = 5$ . Первое слагаемое определяет положение вырожденного  $5d$  уровня в свободном ионе  $\text{Eu}^{2+}$ , второе — сдвиг этого уровня при помещении иона в кристалл, третье связано с влиянием КП на величину расщепления  $t_{2g}-e_g$ . Параметры  $A, B, C$  получены из подгонки данной формулы по положениям БФЛ в  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  [2] и величине  $10Dq$  в  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  [3,5] (расстояние  $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$  бралось из наших расчетов). Полученные величины параметров:  $A = 439.7 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{\AA}^{12}$ ,



**Рис. 2.** Зависимость положения БФЛ и уровня  $t_{2g}$  от концентрации  $x$  в кристалле  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ . Квадратами показаны экспериментальные результаты [2].

$B = 280 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Å}^5$ ,  $C = 36940 \text{ cm}^{-1}$ . Рассчитав расстояние  $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$  в  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$  при различных  $x$ , можно получить зависимость положения БФЛ от  $x$  (рис. 2). Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, зависимость (2) позволяет достаточно хорошо описать положение нижнего уровня  $4f^6 5d$  в кубическом КП флюоритов. С помощью (2) можно также оценить положение  $t_{2g}$  уровня, если учесть, что совокупность первых двух слагаемых в этом выражении определяет положение вырожденного  $5d$ -уровня в кристалле, а третье слагаемое описывает положение  $e_g$ -уровня относительно него. Результаты расчетов приведены на рис. 2. Различие результатов расчета положения  $t_{2g}$ -уровня с положением коротковолнового пика поглощения может быть связано со стоковым сдвигом в поглощении.

В спектрах люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$  при  $x > 0.2$  появляется желтая люминесценция [3], в спектрах которой отсутствуют БФЛ. При  $0.2 < x < 0.5$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$  присутствуют оба типа люминесценции: голубая в интервале 430–450 nm и желтая в интервале 500–580 nm. При  $x > 0.5$  наблюдается только желтая люминесценция. Желтой люминесценции соответствует широкий пик, который при увеличении концентрации  $\text{Ba}^{2+}$  линейно смещается в длинноволновую сторону и в  $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$  находится около 580 nm [3]. Желтая люминесценция связана с межконфигурационными переходами между состояниями примесного экситона (который образуется при переходе электрона к ближайшим двенадцати катионам) и основным состоянием  $^8S(4f^7)$  [3,10]. Схема соответствующих конфигурационных кривых приведена на рис. 1. При увеличении концентрации  $\text{Ba}^{2+}$  в кристалле  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$  нижний уровень  $4f^6 5d$  движется вверх, и его положение можно рассчитать по формуле (2). В  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  поток

валентной зоны образован  $2p$ -состояниями фтора, дно зоны проводимости —  $s$ -состояниями катиона, ширина запрещенной зоны в этих кристаллах измерена экспериментально [13]. При замене  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{Ba}^{2+}$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$  дно зоны проводимости движется вниз. Расстояние от нижнего уровня  $4f^6 5d \text{ Eu}^{2+}$  до дна зоны проводимости в  $\text{SrF}_2 : \text{Eu}^{2+}$  взято из работы [14]. Если предположить, что положение  $2p$ -состояний фтора не изменяется при замене катионов  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{Ba}^{2+}$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ , можно рассчитать изменение положения дна зоны проводимости как функцию от  $x$ , поскольку ширина запрещенной зоны в ряду  $\text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{BaF}_2$  уменьшается практически линейно с увеличением постоянной решетки [13], а зависимость постоянной решетки  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$  от  $x$  получена нами из расчетов. Таким образом можно рассчитать, как уменьшается расстояние между дном зоны проводимости и  $e_g$ -уровнем  $\text{Eu}^{2+}$  при увеличении концентрации  $\text{Ba}^{2+}$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ . Согласно расчетам, при  $x = 0.2$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$  нижний уровень  $4f^6 5d$  окажется в зоне проводимости. При этой концентрации, как следует из работы [3], в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$  начинается желтая люминесценция.

В рамках нашей модели также можно получить конфигурационные кривые относительно полносимметричной координаты, рассчитав зависимость энергии кристалла  $E$  от расстояния  $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$ , сжимая или увеличивая относительно равновесного размера куб из восьми ионов  $\text{F}^-$ , окружающих  $\text{Eu}^{2+}$ . Симметризованная координата  $Q$  в данном случае равна с неким коэффициентом изменению расстояния  $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$ . Полученные зависимости  $E(Q)$  для  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$  близки к параболическим  $1/2k \cdot Q^2$ . Проводя расчеты для различных  $x$ , мы получаем зависимость коэффициента  $k$  конфигурационной кривой от концентрации  $x$ . Далее моделируем экситонное состояние, увеличив заряд  $\text{Eu}^{2+}$  на единицу и уменьшив заряд каждого из двенадцати близлежащих ионов  $\text{Me}^{2+}$  на  $1/12$ . Затем аналогичным образом рассчитываем зависимость коэффициента  $k$  конфигурационной кривой экситонного состояния от  $x$ . Полученные зависимости представляют собой прямые:  $k_{\text{ES}} = 33.95 - 5.26x$ ,  $k_{\text{GS}} = 21.18 - 4.61x$ , где  $x \in [0, 1]$ , все коэффициенты выражены в  $\text{eV} \cdot \text{Å}^{-2}$ . Из этих расчетов следует, что конфигурационная кривая экситонного состояния в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$  имеет больший коэффициент  $k$ , чем конфигурационная кривая основного состояния. При увеличении концентрации  $\text{Ba}^{2+}$  коэффициенты  $k_{\text{ES}}$  и  $k_{\text{GS}}$  уменьшаются; это согласуется с тем, что упругие модули  $\text{BaF}_2$  меньше, чем  $\text{SrF}_2$ . При образовании экситонного состояния куб из восьми ионов  $\text{F}^-$  испытывает сжатие, величина которого меняется от 0.14 в  $\text{SrF}_2 : \text{Eu}^{2+}$  до 0.2 Å в  $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ . В кристалле  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$  величина сжатия  $\Delta R$  линейно зависит от  $x$ :  $\Delta R = 0.143 + 0.036x$  (коэффициенты в Å). Зная коэффициент конфигурационной кривой основного состояния  $k_{\text{GS}}$  и изменение расстояния ( $\Delta R$ )  $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$  при переходе из экситонного состояния в основное, получаем величину стокового сдвига (СС) желтой люминесценции, а проведя расчет при ряде концентраций  $x$ ,

находим зависимость  $\text{CC}$  от  $x$ . Согласно расчетам, в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$  при увеличении  $x$  стоксов сдвиг возрастает:  $E_S = 1090x + 5011$  (коэффициенты в  $\text{cm}^{-1}$ ). Желтая люминесценция в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$  наблюдается при  $x$  от 0.2 до 1, причем при увеличении  $x$  ее пик смещается в длинноволновую сторону [3]. На данном интервале, согласно расчетам,  $\text{CC}$  возрастает примерно на  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Далее оценим частоту  $A_{1g}$  колебаний куба из восьми ионов  $\text{F}^-$

$$\nu_{A_{1g}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\text{GS}}}{m_{\text{F}}}}, \quad (3)$$

где  $m_{\text{F}}$  — масса ионов фтора. Частота меняется от  $547$  в  $\text{SrF}_2$  до  $484 \text{ cm}^{-1}$  в  $\text{BaF}_2$ , ее изменение хорошо описывается зависимостью  $\nu = 547 - 63x$ , где  $\nu$  измеряется в  $\text{cm}^{-1}$ . Зная  $\text{CC}$  и частоту колебаний кластера, получаем величину фактора Хуанга–Рис для желтой люминесценции. Согласно расчетам, при изменении  $x$  от 0 до 1 в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$  он возрастает от 9 до 12 (по закону  $3.38x + 9.133$ ).

Таким образом, метод виртуального кристалла, реализованный в оболочечной модели в приближении парных потенциалов, позволяет достаточно хорошо описать структуру смешанных флюоритов  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$  и воспроизвести постоянную решетки. В допированных смешанных кристаллах  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$  в рамках данного метода можно рассчитать расстояние  $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$ . Положение нижнего уровня возбужденной конфигурации  $4f^65d$  иона  $\text{Eu}^{2+}$  в этих кристаллах описывается феноменологической зависимостью от расстояния  $\text{Eu}^{2+}-\text{F}^-$ .

Для желтой люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$ , связанной с переходами из экситонного состояния в основное, рассчитана зависимость величины стоксова сдвига и фактора Хуанга–Рис от концентрации  $x$ . Согласно расчетам, при изменении  $x$  от 0 до 1 стоксов сдвиг возрастает на  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , фактор Хуанга–Рис увеличивается с 9 до 12. Это согласуется с экспериментальными данными [3], согласно которым пик желтой люминесценции при увеличении  $x$  смещается в длинноволновую сторону. Как следует из наших расчетов, в кристаллах  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 : \text{Eu}^{2+}$  при  $x \geq 0.2$  нижний уровень  $4f^65d$  иона  $\text{Eu}^{2+}$  будет находиться в зоне проводимости.

## Список литературы

- [1] Э.Г. Чернавская, Г.В. Ананьева. ФТТ **8**, 1, 216 (1966).
- [2] R. Nakata, H. Satoh, J. Tominaga, K. Kawano, M. Sumita. J. Phys. **C3**, 5903 (1991).
- [3] K. Kawano, K. Katoh, R. Nakata. J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 6, 1803 (1997).
- [4] П.П. Феofilov. Спектроскопия кристаллов. Наука, М. (1966). С. 87.
- [5] А.А. Каплянский, П.П. Феofilov. Оптика и спектроскопия **13**, 2, 235 (1962).
- [6] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. Спектроскопия кристаллов. Наука, Л. (1989). С. 274.

- [7] V.A. Chernyshev, A.D. Gorlov, A.A. Mekhonoshin, A.E. Nikiforov, A.I. Rokeakh, S.Yu. Shahkin, A.Yu. Zaharov. Appl. Magn. Reson. **14**, 1, 37 (1998).
- [8] А.Д. Горлов, В.Б. Гусева, А.Ю. Захаров, А.Е. Никифоров, А.И. Рокеах, В.А. Чернышев, С.Ю. Шашкин. ФТТ **40**, 12, 2172 (1998).
- [9] А.А. Каплянский, А.К. Пржеvusкий. Оптика и спектроскопия **19**, 4, 235 (1965).
- [10] D. Dujardin, B. Moine, C. Pedrini. J. Lumin. **54**, 259 (1993).
- [11] C. Ryter. Helv. Phys. Acta **30**, 353 (1957).
- [12] З. Метфессель, Д. Маттис. Магнитные полупроводники. Мир, М. (1972). С. 157.
- [13] G.W. Rubloff. Phys. Rev. B **5**, 2, 663 (1972).
- [14] D.S. McClure. In Tenth Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Activated by Rare-Earth Transitional-Metal Ions / Ed. by A.I. Ryskin, V.F. Masterov. Proc. SPIE 2706 (1996). P. 315.