

02

Преобразование Cd^+ -центров, содержащих анионную вакансию, и их термическая стабильность

© А.В. Егранов

Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН,
664033 Иркутск, Россия
e-mail: eradzh@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

В окончательной редакции 13.10.2023 г.

Принята к публикации 25.03.2024 г.

Изучена температурная устойчивость Cd^+ -центров, имеющих различное ближайшее окружение в основном в кристаллах фтористого кальция. Приведены результаты различных оптических и термических преобразований этих центров. Показано, что присоединение анионной вакансии к иону Cd^+ повышает его температурную устойчивость в кристалле.

Ключевые слова: люминесценция, щёлочно-земельные фториды, спектры поглощения.

DOI: 10.61011/OS.2024.03.58153.4980-23

1. Введение

Многие дефекты в твердых телах могут существовать более чем в одном зарядовом состоянии. Самый простой пример — анионно-вакансионные центры в галогенидах щелочных металлов наблюдаются в трех состояниях — α -центр (анионная вакансия), F-центр (анионная вакансия, захватившая электрон), F'-центр (анионная вакансия, захватившая два электрона) [1]. Часто полезные свойства кристаллов определяются введенной примесью и ее зарядовым состоянием. Различные зарядовые состояния примеси или связаны с условиями образования кристаллов, или возникают под действием ионизирующих излучений или аддитивного окрашивания кристаллов. При этом некоторые зарядовые состояния в разных матрицах могут не иметь устойчивых состояний. Такая неустойчивость связана с несколькими причинами [2]:

1) неустойчивость, связанная с потерей электрона (т.е. основное состояние примеси локализовано или близко к зоне проводимости, или в зоне проводимости),

2) неустойчивость, обусловленная потерей дырки, т.е. захватом электрона из валентной зоны,

3) третий тип неустойчивости связан с так называемыми центрами с отрицательной корреляционной энергией, которые могут существовать в трех зарядовых состояниях. При этом промежуточное зарядовое состояние неустойчиво и распадается на оставшиеся два [3]. Хотя такой вид неустойчивости и маловероятен для ионных кристаллов (обычно реализуется при сильном ковалентном взаимодействии), тем не менее в ряде случаев его принимают во внимание и для ионных кристаллов [4].

Ряд теоретических оценок по положению уровней в зонной схеме указывают на то, что одновалентные ионы переходных металлов должны быть неустойчивы во многих материалах (например, [2,5]), и связано это

с локализацией основного состояния близко к зоне проводимости. С другой стороны, имеется множество экспериментальных результатов, указывающих на то, что такое валентное состояние всё-таки определенным образом реализуется (примеры такой реализации приводятся в работах [2,4]). Наши исследования направлены, в частности, на поиски некоторых вариантов ответа на это противоречие.

В кристаллах щелочно-земельных фторидов радиационное окрашивание приводит к образованию примесных центров, имеющих в своем составе анионную вакансию. Механизмы, которые приводят к образованию таких центров, могут сильно различаться в зависимости от примеси. Несколько вариантов такого образования обсуждаются в работе [6].

В настоящей работе изучена температурная устойчивость ряда центров, связанных с одновалентным состоянием ионов кадмия в основном в кристаллах фтористого кальция. Ранее нами [7,8] было показано, что в кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных двухвалентными ионами кадмия или цинка, радиационное окрашивание приводит к образованию центров Zn^+ и Cd^+ с различным ближайшим окружением, обладающих различной температурной устойчивостью, некоторые из этих центров имеют анионную вакансию в ближайшем окружении.

2. Техника эксперимента

Кристаллы щелочно-земельных фторидов, легированных ионами Cd^{2+} , были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера в графитовом тигле из расплава в инертной атмосфере. Так как примесь фтористого кадмия обычно используется при выращивании фторидных кристаллов для предотвращения образования кислородных примесей и при выращивании вылетает, то

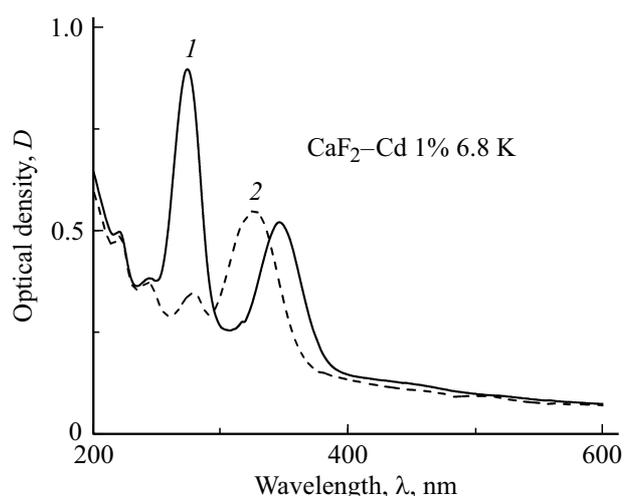


Рис. 1. Спектры поглощения при 6.8 К кристаллов CaF_2 -1% Cd, облученных рентгеновским излучением, при комнатной температуре (1), с последующим обесцвечиванием (254 nm) ртутной лампой низкого давления при 6.8 К (2).

выращивание приходилось производить под затвором из собственного расплава для предотвращения улетучивания примеси кадмия из расплава.

Радиационная окраска кристаллов проводилась с использованием рентгеновской трубки с Pd-анодом при 30 mA, 40 kV и времени облучения не более 60 min.

Спектры поглощения были получены с использованием спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR. Для измерения при низких температурах (6–330 К) использовался гелиевый оптический криостат замкнутого цикла Janis Research (CCS-100/204).

Спектры свечения и возбуждения в спектральном диапазоне 200–900 nm измерялись на люминесцентном спектрометре LS-55 производства компании Perkin Elmer с ФЭУ R928.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Оптическое преобразование центров при 7 К

При выращивании кристаллов щелочно-земельных фторидов, активированных примесью кадмия, ионы кадмия встраиваются в решетку этих кристаллов в виде двухвалентных ионов. После окрашивания кристаллов CaF_2 -Cd рентгеновским излучением при комнатной температуре как правило образуются $Cd^{+}(C_{3v})$ -центры (ионы Cd^{+} около анионной вакансии) [7,8]. В этих же работах [7,8] впервые были использованы приведенные обозначения для центров, содержащих Cd^{+} . В редких случаях при комнатной температуре удается при такой обработке создать Cd^{+} -центры в кубическом окружении - $Cd^{+}(O_h)$ -центры [9]. Однако облучение при 77 К создает Cd^{+} -центры в кубическом окружении,

которые при нагревании преобразуются в $Cd^{+}(C_{3v})$ -центры [10]. На рис. 1 (кривая 1) показан спектр поглощения при 6.8 К $Cd^{+}(C_{3v})$ -центров, имеющих две полосы поглощения с пиками при 347 nm (3.57 eV) и 274 nm (4.52 eV) с примерным соотношением между полосами 1 : 2. Положение полос поглощения не меняется при изменении температуры от комнатной до 7 К для всех типов Cd^{+} -центров. Обесцвечивание ртутной лампой низкого давления, имеющей интенсивную линию 254 nm, приводит к образованию $Cd^{+}(O_h)$ с максимумом полосы поглощения при 326 nm. Оптическое обесцвечивание происходит достаточно эффективно, и можно за короткий промежуток времени получить практически 100 процентное преобразование $Cd^{+}(C_{3v})$ -центров в $Cd^{+}(O_h)$ -центры (по оценке площадей поглощения этих центров). Более длительное обесцвечивание приводит к разрушению и $Cd^{+}(O_h)$ -центров. Тот факт, что при обесцвечивании образуются центры в кубическом окружении, подтверждается спектрами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Образование $Cd^{+}(O_h)$ -центров при оптическом разрушении $Cd^{+}(C_{3v})$ в высокоэнергетической полосе поглощения при 7 К выглядит довольно неожиданным. Приходится полагать, что обесцвечивание $Cd^{+}(C_{3v})$ -центров стимулирует (каким-то образом) движение ионов фтора, которые попадают в анионную вакансию, и вакансия отходит на некоторое расстояние и при последующем нагревании $Cd^{+}(C_{3v})$ восстанавливаются (рис. 2). Восстановление $Cd^{+}(C_{3v})$ -центров происходит по крайней мере в два этапа: выше 100 К (100–150 К) и выше 250 К (250–300 К). Похожие этапы наблюдаются при образовании центров, связанных с присоединением анионной вакансии [10,11], хотя температурные интервалы образования могут незначительно отличаться. Не совсем понятно, почему наблюдается в основном два интервала

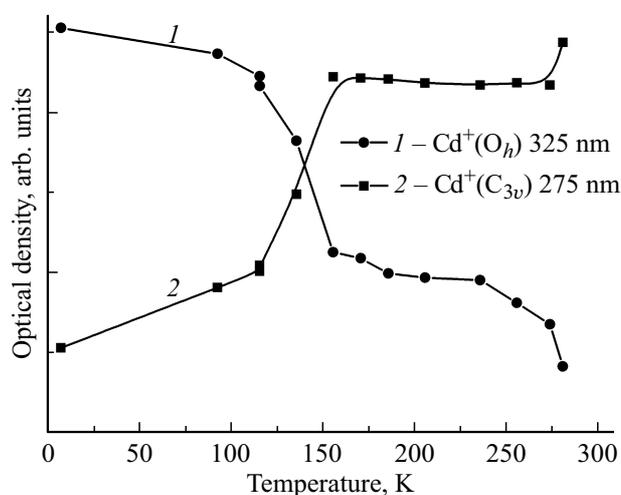


Рис. 2. Температурные зависимости термического преобразования $Cd^{+}(O_h)$ -центров (в полосе поглощения 325 nm) (1) в $Cd^{+}(C_{3v})$ -центры (в полосе поглощения 275 nm) (2).

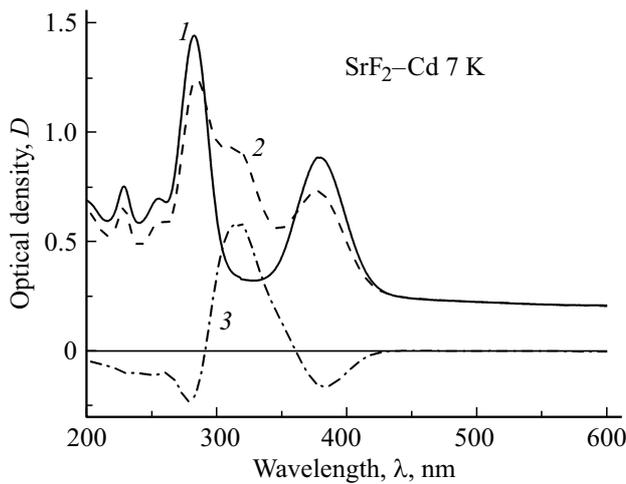


Рис. 3. Спектры поглощения при 7 К кристаллов $\text{SrF}_2\text{-Cd}$, облученных рентгеновским излучением, при комнатной температуре (1), с последующим обесцвечиванием (254 нм) ртутной лампой низкого давления при 7 К (2). Разностная кривая (3).

на температурной кривой образования центров при присоединении анионной вакансии.

Следует отметить, что обесцвечивание $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ -центров при 7 К происходит только при освещении в высокоэнергетическую полосу поглощения 274 нм (4.52 эВ). При освещении в низкоэнергетическую полосу поглощения 347 нм (3.57 эВ) изменений в полосах поглощения не происходит. Можно полагать, что при освещении в высокоэнергетическую полосу поглощения происходит освобождение электрона в зону проводимости.

В кристаллах $\text{SrF}_2\text{-Cd}$ также наблюдается такой эффект (рис. 3), но с меньшей эффективностью.

3.2. Оптическое преобразование центров при 300 К

Оптическое обесцвечивание при 77 К $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ -центров с образованием центров Cd^+ в кубическом окружении также происходит только при освещении в высокоэнергетическую полосу поглощения 274 нм (4.52 эВ); при освещении в низкоэнергетическую полосу поглощения 347 нм (3.57 эВ) изменений в полосах поглощения не происходит. При комнатной температуре такое оптическое разрушение $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ -центров сопровождается уже образованием $\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$ -центров [7,8], а не центров в кубическом окружении. Можно полагать, что так же, как и при 7 К, при 300 К при обесцвечивании происходит отход анионной вакансии и присоединение к $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ с образованием Cd^+ -центров, содержащих две анионные вакансии — $\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$ -центры. Оставшиеся $\text{Cd}^+(\text{O}_h)$ в кубическом окружении более неустойчивы по сравнению с разрушением при 7 К и быстро исчезают.

4. Термическое преобразование центров

Из оптического преобразования $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ в $\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$ -центры был сделан вывод, что этот процесс связан с отходом анионной вакансии от одного $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ -центра и присоединением к другому $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ -центру. Однако это преобразование можно получить и при термическом отжиге, и в этом случае можно полагать, что также происходит отход и присоединение анионной вакансии. На рис. 4 показаны результаты термического отжига кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Cd}$, облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре. Нагрев до 370°C сопровождается небольшим увеличением $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ -центров, а при дальнейшем нагреве происходит их разрушение и преобразование в $\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$ -центры, имеющие три полосы поглощения (рис. 4, кривая 2), но, по-видимому, (если судить по интегральным площадям поглощения) с невысокой эффективностью.

Фотовозбуждение центров Cd^+ с более низкой симметрией, чем кубическая, приводит к свечению в инфракрасной области для $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ -центров и в зеленой области спектра для $\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$ -центров [7,8,12]. Поэтому термическое преобразование центров удобно регистрировать по спектрам люминесценции. На рис. 5 показано термическое преобразование центров, полученное по спектрам люминесценции этих центров.

Преобразование $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ -центров в $\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$ -центры происходит в широком температурном диапазоне, в то время как разрушение обоих центров происходит в узком температурном интервале, т. е. термические устойчивости обоих центров близки. Подобное (не совсем обычное) термическое преобразование и разрушение центров, содержащих анионную вакансию, наблюдалось нами ранее в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , активированных некоторыми редкоземельными ионами, для фотохром-

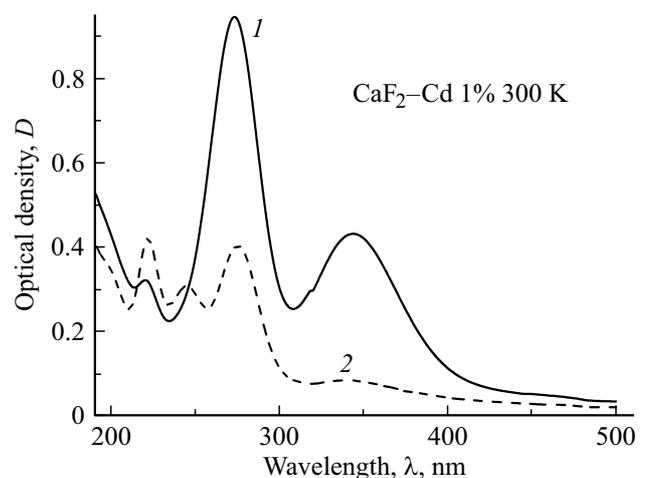


Рис. 4. Спектры поглощения при 300 К кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Cd}$, облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре и отожженных 5 мин при 370°C (1) и 520°C (2).

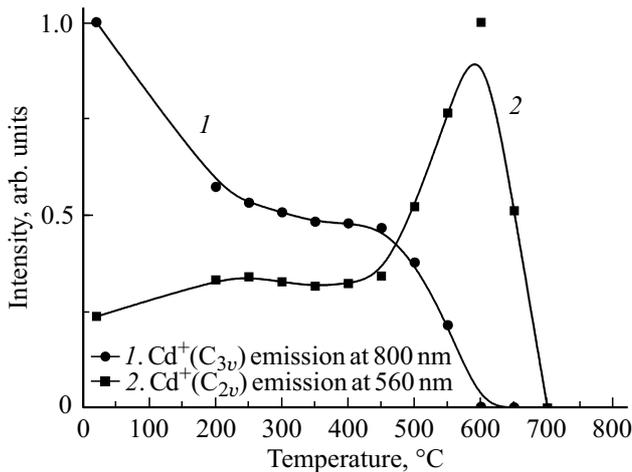


Рис. 5. Зависимость свечения $Cd^{+}C_{2v}$ -центров (560 nm) и свечения $Cd^{+}C_{3v}$ -центров (800 nm) от температуры отжига кристаллов CaF_2 -Cd, облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре. Измерения свечения проводилось при 300 К.

ных центров [13]. Можно предварительно полагать, что в обоих случаях протекают похожие процессы.

5. Обсуждение и заключение

Радиационное окрашивание при комнатной температуре кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных двухвалентными ионами кадмия, приводит к образованию $Cd^{+}(O_h)$ -центров в кубическом окружении, но только в кристаллах BaF_2 они стабильны при этой температуре и не разрушаются. В кристаллах CaF_2 и SrF_2 часть кубических $Cd^{+}(O_h)$ -центров достаточно быстро (в течение минут) преобразуется в $Cd^{+}(C_{3v})$ -центры путем присоединения анионной вакансии, а значительная часть кубических $Cd^{+}(O_h)$ -центров просто разрушается с восстановлением решетки в течение суток. Такое положение было видно сразу по первым результатам измерения ЭПР — для кристаллов CaF_2 и SrF_2 $Cd^{+}(O_h)$ центры были получены только при радиационном окрашивании при температуре жидкого азота, тогда как для кристаллов BaF_2 измерения были возможны и при комнатной температуре [14]. Следует отметить, что ЭПР в кристаллах CaF_2 и SrF_2 удалось получить только для $Cd^{+}(O_h)$ -центров [7,8,14], однако в кристаллах BaF_2 ЭПР-спектры регистрируются как для $Cd^{+}(O_h)$ -центров, так и для $Cd^{+}(C_{3v})$ (для этих центров наблюдается отсутствие в окружении одного иона фтора) при 300 К и 77 К [10,15,16].

Радиационное окрашивание при низкой температуре создает в кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных двухвалентными ионами кадмия, $Cd^{+}(O_h)$ в кубическом окружении и анионные вакансии, расположенные, по-видимому, поблизости, но, однако, не в ближайшем окружении, так как F-центры из этих анион-

ных вакансий не образуются. При этом в беспримесных кристаллах анионные вакансии не создаются. При нагревании анионные вакансии присоединяются к ионам Cd^{+} , образуя $Cd^{+}(C_{3v})$ -центры [10]. В работах [7,8] предполагалось, что образование анионных вакансий связано в более эффективном разделением собственных пар в электрических полях, создаваемых избыточным зарядом примеси. То есть радиационное образование $Cd^{+}(O_h)$ -ионов в кубическом окружении и анионных вакансий коррелировано между собой. По-видимому, с корреляцией между дефектами Cd^{+} и анионной вакансией связано и образование $Cd^{+}(O_h)$ -центров при фотообесцвечивании $Cd^{+}(C_{3v})$ -центров при температуре 7 К (рис. 1).

Устойчивость $Cd^{+}(O_h)$ -центров при низкой температуре и термическое разрушение их при комнатной в кристаллах CaF_2 и SrF_2 указывает на то, что основное состояние центра расположено близко к зоне проводимости, в то время как в кристаллах BaF_2 оно расположено значительно ниже. Энергия, необходимая для переноса электрона от одновалентного иона кадмия в зону проводимости, может быть определена с помощью цикла, аналогичного тому, который используется в модели переноса заряда экситонов [17,18]: ион металла удаляется из катионного узла, ионизируется и возвращается обратно в катионный узел. Аналогичный метод был использован для оценки порогов ионизации двухвалентных редкоземельных ионов во фторидах щелочно-земельных металлов [19–22]. Энергетическое положение основного состояния иона Cd^{+} , определяется выражением (устойчивому состоянию соответствует отрицательная энергия)

$$E_{pi} = -I(Cd^{+}) + E_M(M^{++}) - E_p(M^{++}) - E_\chi + \Delta_M(M^{++}) = \sum E + \Delta E_M(M^{++}),$$

где $a(M^{++})$ — расстояние между катионами (гранцентрированная решетка из ионов щелочно-земельного металла), $a(M^{++} - X^-)$ — расстояние между катионом и анионом, $\Delta E_M(M^{++})$ — энергия Маделунга на один электрон для катионного узла [24,25], $\Delta E_p(M^{++})$ — коррекция энергии Маделунга для примесного катионного узла, E_χ — энергия поляризации для катионного узла [26,27].

Сродство к электрону для этих кристаллов E_χ точно не известно, но обычно принимается меньше 1 eV. Значения E_χ , приведенные в таблице, получены по формуле из работы [28], и для кристаллов BaF_2 значение выглядит неправдоподобно большим. $\sum E$ — предварительная сумма, отделяющая член $\Delta E_M(M^{++})$ от общей суммы, о котором речь пойдет отдельно. Все данные, касающиеся формулы, представлены в таблице. Данные, представленные предварительной суммой $\sum E$, показывают, что она правильно описывает экспериментальные данные — в кристаллах CaF_2 и SrF_2 $Cd^{+}(O_h)$ -центры менее стабильны, чем в кристаллах BaF_2 . Последняя поправка $\Delta E_M(M^{++})$ связана с различием ионных радиусов ионов

Энергетическое положение иона Cd^+ в решетках флюорита

Параметры	Кристалл			Ссылка
	CaF_2	SrF_2	BaF_2	
$a(M^{++})$, Å	3.865	4.1012	4.3842	[23]
$a(M^{++}-X)$, Å	2.3668	2.5114	2.6847	[23]
$E_M(M^{++})$, eV	19.94	18.78	17.59	[24,25]
$I(\text{Cd}^+)$, eV	16.908	16.908	16.908	[29]
$E_p(M^{++})$, eV	1.73	2.01	2.02	[26,27]
E_{χ} , eV	0.312	0.652	1.2	[28]
$\sum E$, eV	0.99	-0.79	-2.538	

щелочно-земельных фторидов и ионов примеси. С этой поправкой связан довольно значительный произвол по энергии, обусловленный, с одной стороны, сильной зависимостью энергии от изменения ионного радиуса (изменения ионного радиуса на 0.01 \AA дает изменение энергии на 0.2 eV) и, с другой стороны, с неопределенностью в точных размерах ионных радиусов (в частности, Cd^+). При этом изменение окружения около примеси как правило меньше, чем различие в ионных радиусах (в работе [21] оценка дает величину 0.7). Хотя экспериментальные значения ионного радиуса Cd^+ отсутствуют, в работе [30] сделана его теоретическая оценка: $r(C_d^+) = 1.14 \text{ \AA}$. Эта величина больше ионного радиуса Ca^{2+} , близка к ионному радиусу Sr^{2+} и меньше ионного радиуса Ba^{2+} . Поэтому поправка $\Delta E_M(M^{++})$ опустит уровень Cd^+ ниже зоны проводимости в кристаллах CaF_2 , не изменит положение уровня в кристаллах SrF_2 и поднимет основное состояние Cd^+ ближе к зоне проводимости в кристаллах BaF_2 . Хотя качественно действия этой поправки понятны, однако количественно получается существенная неопределенность и разброс в энергии. Тем не менее, учитывая эти результаты, можно говорить, что во всех кристаллах типа флюорита основное состояние иона Cd^+ в кубическом окружении расположено близко к краю зоны проводимости, при этом в кристаллах BaF_2 оно локализовано ниже, чем в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , и термически устойчиво.

Заметную температурную устойчивость ионы кадмия в одновалентном состоянии в кристаллах CaF_2 и SrF_2 приобретают при присоединении анионной вакансии (рис. 5). Анионная вакансия существенно понижает основное состояние иона Cd^+ относительно зоны проводимости (такая оценка была сделана в работе [22] для редкоземельных двухвалентных ионов). По-видимому, присоединение анионной вакансии является распространённым способом термической стабилизации неустойчивого примесного состояния (в частности, не только для ионов Cd^+ и Zn^+ , но и для неустойчивых двухвалентных редкоземельных ионов [22,31]).

Похуже на приведенные выше результаты по стабильности ионов Cd^+ получены в кристаллах Rb_2ZnCl_4 [31]. При низкой температуре стабильны ионы $\text{Cd}^+(\text{I})$, изоморфно замещающие ионы цинка. Выше тем-

пературы 190 K они преобразуются в $\text{Cd}^+(\text{II})$ -центры, имеющие в ближайшем окружении анионную вакансию, последние стабильны и при комнатной температуре. Однако из кривых термического преобразования центров видно, что только часть $\text{Cd}^+(\text{I})$ -центров преобразуется в $\text{Cd}^+(\text{II})$ -центры — основная часть разрушается без образования устойчивых состояний ионов Cd^+ .

В работе [22] показано, что образование фотохромных PC^+ -центров, включающих в себя примесный ион и анионную вакансию, связано с конфигурационной неустойчивостью основного $d1$ -состояния двухвалентного редкоземельного иона, так как его основное состояние локализовано в зоне проводимости. То есть химическая неустойчивость двухвалентных соединений для этих ионов (La , Ce , Gd , Tb и Lu и Y) приводит к образованию PC^+ -центров, которые можно представить как двухвалентный ион около анионной вакансии в щелочно-земельных фторидах.

Если принять, что преобразование $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ -центров в $\text{Cd}^+(\text{C}_{2v})$ -центры связано с присоединением еще одной анионной вакансии, то увеличение количества вакансий существенно не сказывается на термической устойчивости центра. В общем случае, по-видимому, существуют и другие виды искажений ближайшего окружения, которые приводят к термической стабилизации неустойчивого примесного иона. Возможно, смещение ионов Ni^+ во вне центровое положение в щелочно-земельных фторидах также связано с термической неустойчивостью этого иона, а не только с малыми его размерами [5,32,33]. В полупроводниках перестройка ближайшего окружения около примесного иона приводит к образованию так называемых DX -центров (например, [13]).

Как сказано выше, анионная вакансия понижает основное состояние иона Cd^+ относительно зоны проводимости, однако простая оценка показывает, что положение основного состояния иона Cd^{2+} локализовано еще ниже относительно зоны проводимости и ближе к валентной зоне. Поэтому разность энергий ионизации иона Cd^{2+} и $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ -центра (корреляционная энергия) положительна, и, следовательно, исследуемая неустойчивость иона не связана с отрицательной корреляционной энергией [3], а только с локализацией основного состояния близко к зоне проводимости.

Следует обратить внимание еще на один экспериментальный факт — термическая неустойчивость ионов Cd^+ и Zn^+ в кубическом окружении в кристаллах CaF_2 и SrF_2 (центры $\text{Cd}^+(\text{O}_h)$ и $\text{Zn}^+(\text{O}_h)$) сопровождается образованием при радиационном окрашивании анионных вакансий, которые не образуются в этих кристаллах без примеси. В кристаллах BaF_2 $\text{Cd}^+(\text{O}_h)$ -центры устойчивы при комнатной температуре, и в этих кристаллах анионные вакансии не образуются. Другими словами, получить в этих кристаллах $\text{Cd}^+(\text{C}_{3v})$ -центры, т.е. примесные центры, в состав которых входит анионная вакансия, достаточно трудно. Образование же таких центров в ряде случаев объясняют или наличием в кристалле, кроме кадмия, дополнительной примеси щелоч-

ного металла [15,16], являющейся источником анионных вакансий, или неравномерным распределением примеси кадмия по кристаллу в больших булях [10]. Возникает естественный вопрос: процессы термической неустойчивости и образования анионной вакансии связаны между собой или это просто случайное совпадение? Можно предложить качественное объяснение связи между образованием анионной вакансии и стабильностью иона Cd^{+} в ряду CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 . Образование анионных вакансий, по-видимому, связано более эффективным разделением собственных $\alpha - I$ -пар в электрических полях, создаваемых избыточным зарядом примеси Cd^{+} в CaF_2 и SrF_2 вследствие малости постоянной решётки этих кристаллов по сравнению с BaF_2 . При этом большие размеры решетки BaF_2 уменьшают энергию Маделунга и понижают основное состояние иона Cd^{+} относительно зоны проводимости, что стабилизирует ион Cd^{+} , а более высокая величина энергии Маделунга в CaF_2 и SrF_2 вследствие малых размеров решётки поднимает основное состояние иона Cd^{+} в зону проводимости.

В заключение можно сделать вывод, что в ряде случаев термическая стабилизация неустойчивых состояний одновалентных ионов (в частности, неустойчивость за счет локализации основного состояния в зоне проводимости) достигается перестройкой ближайшего окружения (в частности, присоединением анионной вакансии к одновалентному иону).

Благодарности

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП „Изотопно-геохимических исследований“ ИГХ СО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания, проект РАН № 0284-2021-0004.

Конфликт интересов

У авторов нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Fowler W. Beall. *Physics of color centers* (Academic Press, New York & London, 1968).
- [2] A.M. Stoneham, M.J.L. Sangster. *Philosophical Magazine B*, **43** (4), 609 (1981). DOI: 10.1080/01418638108222163
- [3] G.D. Watkins. *Advances in Solid State Physics*, **24**, 163 (1984). DOI: 10.1007/BFb0107450
- [4] A.M. Stoneham, M.J.L. Sangster. *Radiation Effects*, **73** (1–4), 267 (1983). DOI: 10.1080/00337578308220683
- [5] A.V. Egranov, T.Yu. Sizova, V.A. Kozlovskiy. *Известия РАН. Серия физическая*, **81** (9), 1187 (2017). DOI: 10.7868/S0367676517090058 [A.V. Egranov, T.Yu. Sizova, V. Kozlovskiy. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*, **81**, 1069 (2017). DOI: 10.3103/S1062873817090088].
- [6] A.V. Egranov, T.Yu. Sizova, P.Yu. Shendrik, N. A. Smirnova. *Известия РАН. Серия физическая*, **79** (2), 304 (2015). DOI: 10.7868/S0367676515020088 [A.V. Egranov, T.Yu. Sizova, R.Yu. Shendrik, N.A. Smirnova. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*, **79** (2), 280 (2015). DOI: 10.3103/S1062873815020082].
- [7] A.V. Egranov, E.A. Radzhabov, V.F. Ivashchkin, M.A. Semenova, I.E. Vasil'eva. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 465213 (2008). DOI: 10.1088/0953-8984/20/46/465213
- [8] A.V. Egranov, E.A. Radzhabov, A.I. Nepomnyashchikh, V.F. Ivashchkin, I.E. Vasil'eva. *ФТТ*, **50** (9), 1672 (2008). [A.V. Egranov, E.A. Radzhabov, A.I. Nepomnyashchikh, V.F. Ivashchkin, I.E. Vasil'eva. *Physics of the Solid State*, **50** (9), 1740 (2008). DOI: 10.1134/S1063783408090308].
- [9] A.I. Nepomnyashchikh, E.A. Radzhabov, A.V. Egranov, V.F. Ivashchkin, A.S. Istomin, T. Kurobori. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **537**, 27 (2005). DOI: 10.1016/j.nima.2004.07.225
- [10] A.V. Egranov. *Physica Status Sol. B*, **251**, 1596 (2014). DOI: 10.1002/pssb.201350219
- [11] J. Tijero, F. Jaque. *Phys. Rev. B*, **41**, 3832 (1990). DOI: 10.1103/PhysRevB.41.3832
- [12] A.V. Egranov, P.Yu. Shendrik, T.Yu. Sizova. *Опт. и спектр.*, **128** (10), 1462 (2020). DOI: 10.61011/OS.2024.03.58153.4980-23 [A.V. Egranov, R.Y.Shendrik, T.Y. Sizova. *Opt. Spectrosc.*, **128** (10), 1572 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20100094].
- [13] A.V. Egranov, P.Yu. Shendrik, T.Yu. Sizova, V.A. Kozlovskiy. *Известия РАН. Серия физическая*, **83** (3), 376 (2019). DOI: 10.1134/S0367676519030062 [A.V. Egranov, R.Y. Shendrik, T.Y. Sizova, V.A. Kozlovskiy. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, **83**(3), 314 (2-19). DOI: 10.3103/S1062873819030067].
- [14] В.Ф. Крутиков, Н.И. Силкин, В.Г. Степанов. *ФТТ*, **18** (10), 2958 (1976).
- [15] A. Fedotovs. *EPR of radiation defects in fluoride crystals and in oxyfluoride glass ceramics*. Doctoral dissertation. PhD thesis (University of Latvia, Riga, 2008).
- [16] U. Rogulis, J. Trokss, A. Vespals, I. Tale, P. Kulis, M. Springis. *Radiation Effects and Defects in Solids*, **135**, 361 (1995). DOI: 10.1080/10420159508229867
- [17] R. Hilsch, R. Pohl. *Z. Phys. A: Hadrons Nuclei*, **59** (11), 812 (1930).
- [18] M. Born. *Z. Phys. A: Hadrons Nuclei*, **79** (1), 62 (1932).
- [19] C. Pedrini, D. McClure, C. Anderson. *J. Chem. Phys.*, **70**, 4959 (1979). DOI: 10.1063/1.437386
- [20] C. Pedrini, P. Pagost, C. Madej, D. S. McClure. *J. Phys. (Paris)*, **42**, 323 (1981). DOI: 10.1051/jphys:01981004202032300
- [21] C. Pedrini, F. Rogemond, D.S. McClure. *J. Appl. Phys.*, **54**, 1196 (1986). DOI: 10.1063/1.336557
- [22] A.V. Egranov, T.Y. Sizova, R.Y. Shendrik, N.A. Smirnova. *J. Phys. Chem. Solids*, **90**, 7 (2016). DOI: 10.1016/j.jpcs.2015.11.007
- [23] R.C. Ropp. *Encyclopedia of the alkaline earth compounds* (Elsevier, Amsterdam, 2013).
- [24] G.C. Benson, F.van Zeggeren. *J. Chem. Phys.*, **26** (5), 1083 (1957). DOI: 10.1063/1.1743474
- [25] R.T. Poole, J. Szajman, R.C.G. Leckey, J.G. Jenkin, J. Liesegang. *Phys. Rev. B*, **12**, 5872 (1975). DOI: 10.1103/PhysRevB.12.5872

- [26] Н.В. Старостин, В.А. Ганин. ФТТ, **15** (11), 3404 (1973).
- [27] Н.В. Старостин, В.А. Ганин. ФТТ, **16** (2) 572 (1974).
[N. Starostin, V. Ganin. Sov. Phys. Solid State, **16** (2) 572 (1974)].
- [28] Pieter Dorenbos. Phys. Rev. B, **87**, 035118 (2013).
DOI: 10.1103/PhysRevB.87.035118
- [29] J. E. Sansonetti, C.M. William. J. Phys. Chem. Reference Data, **34** (4), 1559 (2005).
- [30] J.E. Huheey. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 2nd ed. (Harper and Row, New York, 1978).
- [31] S.V. Nistor, A. Bouwen, D.Schoemaker. Physica Status Sol. (b), **189** (2), 345 (1995). DOI: 10.1002/pssb.2221890203
- [32] J.A. Aramburu, P.G. Fernández, M.T. Barriuso, M. Moreno. Phys. Rev. B, **67** (2), 020101 (2003).
DOI: 10.1103/PhysRevB.67.020101
- [33] H. Köppel, D.R. Yarkony, H. Barentzen. *The Jahn-Teller Effect-Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry* (Springer Series in Chemical Physics 97, New York, 2009).