

УДК 535.3

## ЯВЛЯЮТСЯ ЛИ ФОТОХРОМНЫЕ ЦЕНТРЫ В ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДАХ АНАЛОГАМИ DX ЦЕНТРОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ?

© 2019 г. А. В. Егранов<sup>1, \*</sup>, Р. Ю. Шендрик<sup>1</sup>, Т. Ю. Сизова<sup>1</sup>, В. А. Козловский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова  
Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

\*E-mail: [alegra@igc.irk.ru](mailto:alegra@igc.irk.ru)

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 10.09.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

Показано, что фотохромные РС-центры, образующиеся при радиационном окрашивании кристаллов щелочноземельных фторидов, легированных рядом редкоземельных ионов (La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y), можно отнести к центрам DX-типа.

DOI: 10.1134/S0367676519030062

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время достаточно хорошо изучены процессы образования и взаимодействия радиационных и собственных дефектов в различных материалах – металлах, полупроводниках и диэлектриках (например [1]). Однако в некоторых случаях образование и взаимодействие между дефектами оказались гораздо сложнее, чем предлагавшаяся ранее простая последовательность реакций между точечными дефектами (Френкеля или Шоттки). Долгое время считалось, что точечные дефекты в полупроводниках, в частности, узельное положение примесного атома или иона, имеют устойчивую конфигурацию (по крайней мере, в отсутствие ионизирующих излучений), а различные пространственные преобразования связаны с более протяженными дефектами. Однако впоследствии оказалось, что и узельное положение при определенных условиях становится неустойчивым, и происходит перестройка ближайшего окружения или смещение примеси из узла решетки. Первоначально такие процессы были обнаружены, интенсивно исследовались и изучаются в настоящее время исключительно в полупроводниках, в которых были обнаружены так называемые DX-центры и ряд других дефектов, имеющих метастабильные состояния (например, [2]). DX-центры также были обнаружены во фториде кадмия, активированного индием или галлием, хотя эти кристаллы имеют преимущественно ионный характер связи и широкую запрещенную зону [3].

Недавно было показано, что в широкозонных материалах перестройка ближайшего окружения или смещение примесного иона связаны с неустойчивостью некоторых редкоземельных ионов (La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y) в двухвалентном состоянии [4–7] и переходных ионов в одновалентном состоянии [8] в щелочноземельных фторидах. Было предложено [4–7], что образование фотохромных РС<sup>+</sup>-центров в кристаллах щелочноземельных фторидов, активированных некоторыми редкоземельными ионами (La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y), связано с конфигурационной неустойчивостью основного  $d^1$  состояния двухвалентного редкоземельного иона, так как его основное состояние локализовано в зоне проводимости. Химическая неустойчивость двухвалентных соединений для этих ионов приводит к образованию РС<sup>+</sup>-центров, которые можно представить как двухвалентный ион около анионной вакансии в щелочноземельных фторидах. Перенос электрона с двухвалентного редкоземельного иона на анионную вакансию приводит к образованию РС-центров (РС-центр – F-центр около трехвалентного редкоземельного иона). Следует отметить, что ранее придерживались других моделей для этих центров (например [9]). В данной работе с учетом новых экспериментальных данных, проясняющих модели фотохромных РС-центров [7], попытаемся сделать дальнейшие шаги по уточнению механизмов приводящих к перестройке ближайшего окружения или самого примесного иона, находящегося в неустойчивом состоянии. Также мы

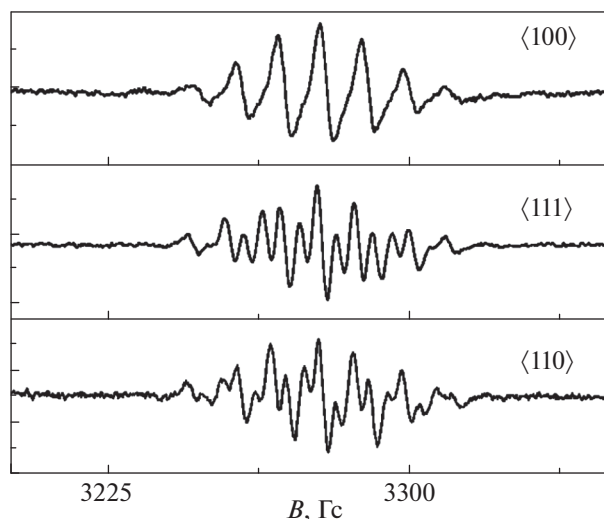


Рис. 1. Спектр ЭПР при 80 К кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-}0.1\%$  La, облученных рентгеновским излучением при комнатной температуре и отожженных при  $190^\circ\text{C}$  10 мин.

хотим проанализировать результаты, полученные нами по неустойчивости некоторых редкоземельных и переходных ионов в щелочноземельных фторидах, и сравнить их с многочисленными данными по DX-центрам в полупроводниках, образование которых также связано с неустойчивостью примесного иона.

### ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы щелочноземельных фторидов, активированных редкоземельными металлами, выращивали методом Стокбаргера из расплава в инертной атмосфере. Соли редкоземельных металлов перед помещением в шихту предварительно проходили вакуумную сушку. Для предотвращения образования кислородных примесей в шихту добавляли фтористый кадмий. Радиационное окрашивание производилось с помощью рентгеновской трубки с Pd-анодом в режиме 30 мА, 40 кВ со временем облучения, не превышающим 60 мин. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались с помощью радиоспектрометра X-диапазона РЭ-1306 с кварцевым криостатом для измерения при 80 К. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Lambda 950 UV/VIS/NIR.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящей работе для подтверждения предложенной ранее модели исследована структура РС-центров с помощью оптических методов и электронного парамагнитного резонанса.

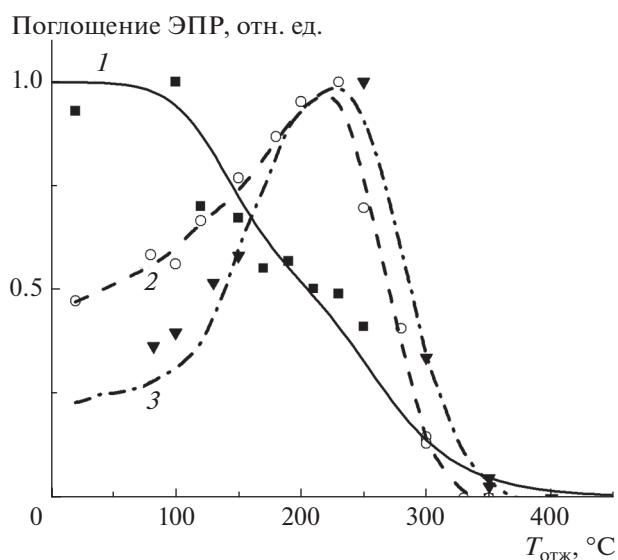


Рис. 2. Зависимость ЭПР-сигнала от температуры отжига кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Y}$  (2)  $\text{CaF}_2\text{-Lu}$  (3) и поглощения РС-центров в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-La}$  (1). Все кристаллы предварительно облучены рентгеновским излучением при комнатной температуре.

### ЭПР-спектры

В кристаллах  $\text{CaF}_2$ , активированных рядом редкоземельных ионов (La, Ce, Tb, Lu и Y), которые образуют фотохромные центры [9], после рентгеновского окрашивания при комнатной температуре наблюдался ЭПР спектр, представленный на рис. 1 для нескольких ориентаций кристалла в магнитном поле. Нам не удалось получить спектр ЭПР в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Gd}$ , в которых также образуются фотохромные РС-центры, по-видимому, из-за высокой концентрации гадолиния в этих кристаллах. Ионы  $\text{Gd}^{3+}$  дают сильный ЭПР-сигнал, а при рентгеновском окрашивании в РС-центры преобразуется только очень небольшая часть трехвалентных ионов.

Температурная зависимость ЭПР-сигнала показана на рис. 2. С увеличением температуры отжига этих кристаллов сигнал увеличивается и наблюдается максимум при температуре 220–230°C, затем при температуре 350°C центры, ответственные за этот ЭПР-сигнал, полностью разрушаются. Наиболее простая картина в спектрах наблюдается при направлении внешнего магнитного поля параллельно  $\langle 100 \rangle$ , хотя и в этом направлении вероятно спектр не полностью разрешается. Из этого следует, что в кристаллах с решеткой типа флюорита этот примесный дефект, по-видимому, находится в кубическом ( $O_h$ ) или тетраэдрическом окружении ( $T_d$ ). Во многих случаях куб можно рассматривать как два встроенных друг в друга тетраэдра (при расщеплении в кристаллическом поле кубическое расщепление в два раза больше

тетраэдрического).  $F$ -центры в кристаллах типа флюорита имеют  $T_d$ -точечную симметрию [10] при учете трех первых сфер ближайшего окружения. При этом взаимодействие электрона  $F$ -центра с ядрами фтора третьей координационной сферы, которая имеет тетраэдрическую симметрию, значительно более сильное, чем со второй [10]. Следует отметить, что катионный узел тоже имеет кубическую симметрию. Впервые похожие спектры ЭПР наблюдались в кристаллах  $\text{CaF}_2$  с небольшой концентрацией Gd [11] и в кристаллах  $\text{CaF}_2$ , активированных Y [12]. В первой работе спектр ЭПР был приписан катиону неизвестной природы [11], но достаточно хорошо моделировался кубическим окружением, во второй [12] — РС-центрам, имеющим структуру  $F$ -центра, возмущенного трехвалентным редкоземельным ионом. На основе этой модели был проанализирован и спектр поглощения [12]. Последняя модель согласуется с предложенной нами структурой РС-центра [7]. Т.е. во всех кристаллах  $\text{CaF}_2$ , в которых образуются фотохромные центры (в кристаллах активированных редкоземельными ионами La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y), наблюдается спектр ЭПР показанный на рис. 1. Этот спектр не зависит от типа катиона и разрушается при такой же температуре, что и РС-центры (рис. 2). Тем не менее температурная зависимость имеет особенность, ЭПР-сигнал увеличивается в температурном диапазоне 20–220°C, при этом основная часть РС-центров разрушается. В работе [11] было замечено, что ЭПР сигнал наблюдается в кристаллах с очень малой концентрацией Gd, мы также не наблюдали ЭПР-сигнал от РС-центров в кристаллах с большой концентрацией гадолиния. Следовательно, сигнал ЭПР наблюдается, когда концентрация РС-центров имеет небольшую величину. Возможно это связано с тем, что волновая функция  $F$ -центра очень диффузна и электронная плотность распределяется по многим сферам ближайшего окружения, что приводит к взаимодействию между  $F$ -центрами даже при малых концентрациях. Такое взаимодействие может приводить к уменьшению времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации и, следовательно, к исчезновению ЭПР-сигнала. При малой концентрации наблюдаются одиночные РС-центры с большими временами релаксации, что и способствует регистрации ЭПР-сигнала этих центров. Следовательно, можно полагать, что этот спектр ЭПР относится к  $F$ -центрам, возмущенным трехвалентным редкоземельным ионом, несмотря на некоторые особенности, отличные от невозмущенных  $F$ -центров. В частности, для невозмущенных  $F$ -центров в спектрах ЭПР наблюдается взаимодействие с первой координационной сферой, имеющей октаэдрическую симметрию, и это взаимодействие почти изотроп-

но, т.е. одинаково для любых ориентаций кристалла. В данных спектрах ничего подобного не прослеживается.

Похожие ЭПР-спектры РС-центров получены нами в кристаллах  $\text{SrF}_2\text{-Y}$  и  $\text{SrF}_2\text{-Lu}$ . Температурная зависимость ЭПР-сигнала имеет аналогичное поведение, что и в кристаллах  $\text{CaF}_2$  (рис. 2). В кристаллах  $\text{SrF}_2$  РС-центры образуются только в кристаллах, активированных ионами Y и Lu, в то время как в кристаллах, активированных ионами La, Ce, Gd и Tb, наблюдается создание только РС<sup>+</sup>-центров при низких температурах, которые при нагревании до комнатной температуры полностью разрушаются [13–15]. Этот факт также подтверждает утверждение, что несмотря на некоторые необычные свойства (температурная зависимость и взаимодействие с первой сферой), ЭПР спектры относятся к РС-центрам, которые парамагнитны и структура которых представляет собой  $F$ -центр, возмущенный трехвалентным редкоземельным ионом. С другой стороны, без этих особенностей с самого начала исследований этих центров [9] было бы ясно, что фотохромные РС-центры парамагнитны.

#### Спектры поглощения

Стабильные при комнатной температуре РС-центры в кристаллах  $\text{CaF}_2$ , активированные редкоземельными ионами (La, Ce, Tb, Gd, Lu и Y), обычно имеют четыре полосы поглощения, которые немного сдвигаются при переходе от Y к Lu [9]. Температурное разрушение РС-центров показано на рис. 2 и происходит, по крайней мере, в два этапа. На первой стадии (приблизительно 100–180°C) не происходит изменений в структуре спектра поглощения, на втором этапе 180–350°C происходят незначительные изменения в спектре поглощения РС-центров. Так в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Tb}$  (рис. 3) наблюдается небольшое смещение полос поглощения в коротковолновую сторону и меняется соотношение между полосами поглощения. При 350°C РС-центры полностью разрушаются, как и ЭПР-сигнал. Похожая температурная зависимость разрушения РС-центров ранее наблюдалась в работе [16] в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Y}$ .

Термическое разрушение радиационно навешенных двухвалентных редкоземельных ионов в кристаллах щелочноземельных фторидов изучалось в работах [17, 18]. В этом случае термическое разрушение тоже происходило в несколько стадий, при этом низкотемпературную стадию связывали с разрушением дырочных центров, а высокотемпературную с термическим освобождением электрона с двухвалентного иона (оставшиеся высокотемпературные, дырочные  $F_3^-$ -центры разру-

шаются при более высоких температурах [19]). По аналогии с этими результатами первую стадию разрушения РС-центров в диапазоне 100–180°C можно связать с разрушением дырочных центров, а вторую, в диапазоне 180–350°C, с термической ионизацией электрона с РС-центра.

Необходимо отметить, что полосы поглощения всех РС-центров в кристаллах CaF<sub>2</sub> с примесями (La, Ce, Gd, Tb и Lu и Y) термически разрушаются одинаково и полностью исчезают при 350°C, хотя соотношение между двумя стадиями может незначительно меняться. В то же время термическое разрушение двухвалентных редкоземельных ионов сильно зависит от примесного иона в широком температурном диапазоне и характеризуется различными энергиями активации [17, 18]. Независимость термического разрушения РС-центров от редкоземельного иона (La, Ce, Gd, Tb и Lu и Y) указывает на то, что термически освобождаемый электрон не связан с примесным ионом, а, следовательно, связан только с анионной вакансией, так как в любых моделях существуют только два структурных элемента – редкоземельный ион и анионная вакансия. Редкоземельный ион оказывает слабое возмущающее воздействие, которое проявляется только в спектрах поглощения РС-центров. ЭПР-спектры тоже не зависят от типа фотохромной примеси. Следовательно, температурная зависимость также подтверждает модель РС-центра как F-центра, возмущенного трехвалентным редкоземельным ионом. Похожие температурные зависимости спектров поглощения наблюдаются в кристаллах SrF<sub>2</sub>-Y и SrF<sub>2</sub>-Lu.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [7], что образование фотохромных РС<sup>+</sup>-центров, включающих в себя двухвалентный редкоземельный ион и анионную вакансию, связано с конфигурационной неустойчивостью основного d<sup>1</sup>-состояния двухвалентного редкоземельного иона, так как его основное состояние локализовано в зоне проводимости, т.е. образуют резонансное состояние. Ниже мы попытаемся прояснить те процессы, которые приводят к пространственной перестройке неустойчивого примесного дефекта, а не к простому освобождению электрона из резонансного состояния.

#### *Резонансные состояния*

Резонансные состояния примесей в полупроводниках и металлах исследуют уже достаточно давно, и известно довольно большое число их разновидностей и эффектов связанных с ними (например, [20]). Тем не менее работы, связанные

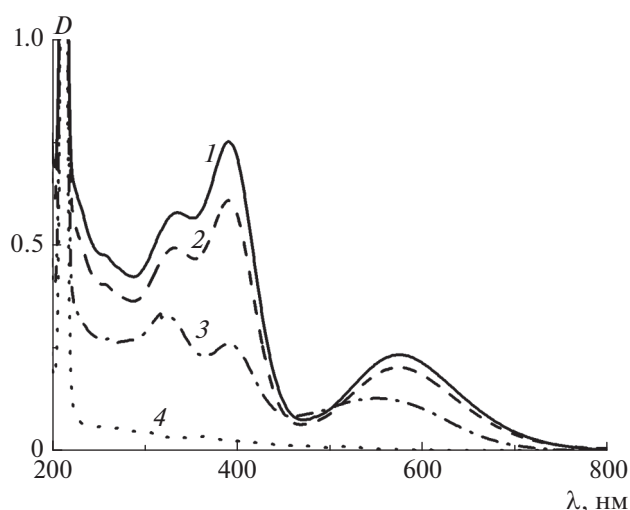


Рис. 3. Температурные изменения спектров поглощения РС центров в кристаллах CaF<sub>2</sub>-Tb. 1 – T = 120°C, 2 – 150°C, 3 – 250°C, 4 – 350°C.

с резонансным состоянием примеси в широкозонных диэлектриках, и эффекты, связанные с этим, нам неизвестны. Ряд эффектов, которые можно было рассматривать с точки зрения резонансных состояний примеси (например, аномальное свечение (например, [21]) или внецентровое смещение примесного одновалентного иона переходного металла (например, [22]) в щелочноземельных фторидах) интерпретируются с иных позиций. Хотя положение уровней, в частности, редкоземельных и переходных ионов, относительно зоны проводимости в широкозонных материалах постоянно оценивается (например, [23]), однако кроме констатации того факта, что в ряде случаев d-уровни локализованы в зоне проводимости, более тщательный анализ, в частности обменного s-d-взаимодействия (взаимодействие локализованных (d) примесных состояний и коллективизированных (s) электронов зоны проводимости), в этих случаях не проводится, хотя теоретические модели такого взаимодействия достаточно хорошо разработаны для металлов и полупроводников. Следует отметить, что локализация основного состояния в зоне проводимости (резонансное состояние) хоть и является неустойчивым, однако во многих случаях не приводит к перестройке ближайшего окружения, приводящего к реализации устойчивой конфигурации, а просто сопровождается последующим освобождением электрона. Для перестройки ближайшего окружения около примесного иона необходима избыточная колебательная энергия, которая и приводит к несимметричному сильному ядерному смещению. Известно, что такие процессы реализуются при

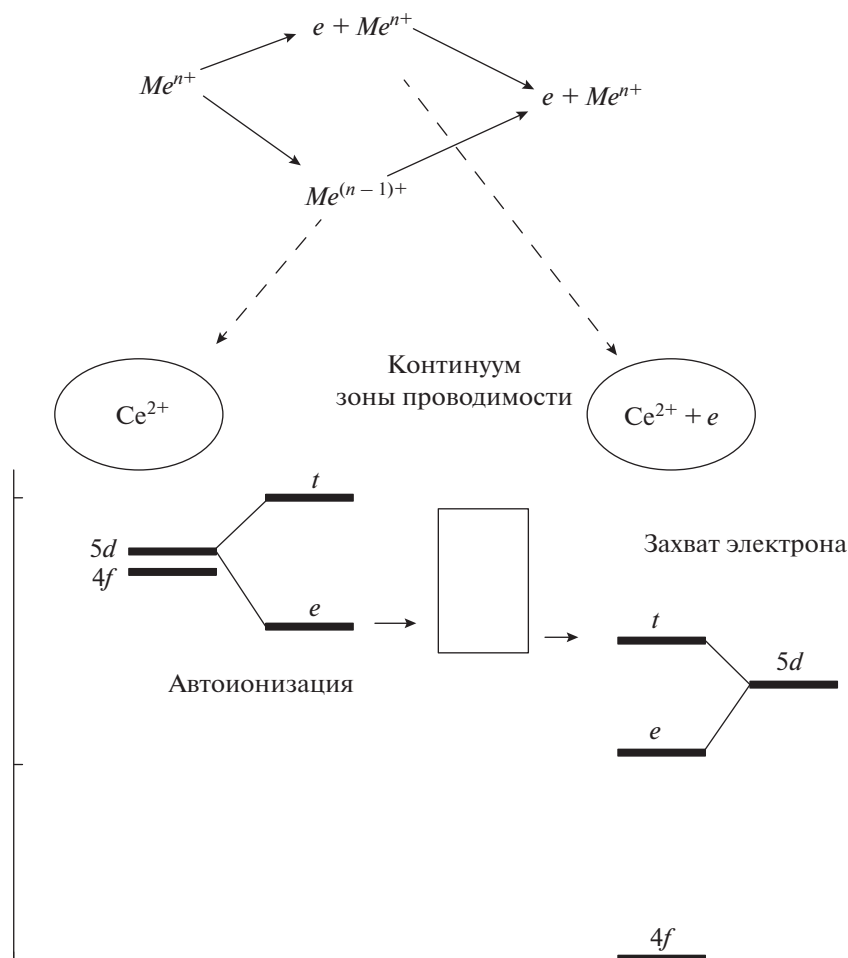


Рис. 4. Схема образования резонанса Фешбаха на примере  $CaF_2$ –Ce.

захвате электрона молекулой с последующим ее распадом вследствие эффекта Фешбаха [24–26]. Можно полагать, что подобные процессы происходят и при захвате электрона примесным центром с образованием резонансного состояния.

#### Резонансы Фешбаха

Облучение ионизирующим излучением кристаллов щелочноземельных фторидов создает в зоне проводимости электроны, которые могут захватываться примесью. В кристаллах щелочноземельных фторидов, активированных двухвалентными ионами переходных металлов ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) [8] или трехвалентными редкоземельными ( $Re^{3+}$ ) ионами (La, Ce, Gd, Tb и Lu и Y) [7] захват электрона приводит к образованию короткоживущих квазисвязанных состояний ионов в одновалентном состоянии (для ионов переходных металлов) или в двухвалентном состоянии (для ионов редкоземельных ионов). При этом основное состоя-

ние этих ионов локализовано в зоне проводимости. Их называют резонансными или автоионизационными состояниями, так как они могут самопроизвольно распадаться на электрон и ион в основном, либо в возбужденном состоянии. Возможен также подход электрона к примесному иону без образования квазисвязанного состояния. Эти две возможности показаны на рис. 4.

Интерференция этих близких состояний приводит к резонансам – известным как резонансы Фешбаха, которые вначале рассматривали при упругом и неупругом рассеянии нейтронов через составное ядро [24–26], а впоследствии эти представления были распространены и на другие процессы в разных разделах физики и химии. В частности образование и распад резонансных состояний при рассеянии электронов на молекулах и атомах были описаны Д. Бардсли и Ф. Мандлом [27] и наиболее близки к описанным нами процессам. Колебательно-возбужденные резонансы Фешбаха (*Nuclear-excited Feshbach resonances*) [27]

приводят к распаду молекулы на части при захвате ей электрона, а не к простому освобождению захваченного электрона. В этом случае электрон, обладающий небольшой энергией, захватывается на колебательно-возбужденные уровни иона; при этом кинетическая энергия электрона напрямую переходит в движение ядер, поэтому колебательно-возбужденный резонанс связан с нарушением принципа Борна–Оппенгеймера. Иными словами, колебательно-возбужденные резонансы Фешбаха напрямую приводят к усилению эффекта Яна–Теллера, в том случае, если электрон захватывается на вырожденное основное  $d$ -состояние локализованное в зоне проводимости. На рис. 4 на примере ионов церия в кристаллах  $\text{CaF}_2$  показаны положения уровней и электронные состояния примеси, между которыми происходит интерференция – резонансным состоянием ( $\text{Ce}^{2+} + \text{континуум зоны проводимости}$ ) и ( $e - \text{электрон в зоне проводимости} + \text{Ce}^{3+}$ ). Пространственная перестройка примесного иона при захвате электрона указывает на то, что в нашем случае колебательно-возбужденные резонансы Фешбаха, по-видимому, существуют, однако, несомненно, требуются дополнительные, в основном теоретические, оценки.

### *DX-центры*

Остановимся на примесных DX-центрах в полупроводниках, образование которых, по нашему мнению, во многом похоже на то, что мы обсуждали ранее.

Легирование полупроводниковых кристаллов группы III–V атомами группы IV (Si, Ge, Sn) во многих случаях приводит к образованию мелких водородоподобных донорных центров, которые в результате присоединения дополнительного электрона и при наличии внешних воздействий (гидростатическое давление, введение дополнительной примеси или увеличение концентрации основной примеси) могут трансформироваться в глубокие донорные центры. Такая трансформация происходит за счет сильной пространственной перестройки примесного центра или ближайшего окружения. Такие дефекты получили название DX-центры [2]. Позднее перечень полупроводниковых материалов, в которых были обнаружены DX-центры, был значительно расширен.

Факт реконструкции метастабильного центра при изменении его заряда установлен вполне надежно. Зона проводимости и, в частности, ее изменение с давлением и сильным легированием указывает на то, что в процессе образования глубоких центров она играет решающую роль. Локализация примесного состояния, примеси, захватившей электрон, в зоне проводимости (образо-

вание резонансного состояния), по-видимому, является необходимым условием для перестройки этого центра [28]. Вышеупомянутые условия образования DX-центров очень похожи на то, что мы рассматривали ранее при образовании фотохромных центров в щелочноземельных фторидах.

Несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические работы, касающиеся DX-центров, как отмечено в работе [29], экспериментальные методы, которые могут быть использованы для исследования свойств DX-центров, сильно ограничены. В частности, спектроскопические методы вряд ли могут быть применены. Не наблюдаются ни ЭПР сигнал, ни хорошо разрешенные оптические переходы. Единственными спектроскопическими данными, которые были проанализированы, являются широкий спектр фотоионизации и слабое изменение поглощения фононов [29]. В связи с этим расширение исследований подобных центров с полупроводников на широкозонные материалы, для которых спектроскопические исследования интенсивно используются, должно дать дополнительную информацию о свойствах DX-центров.

Ранее, помимо типичных ковалентных и ионно-ковалентных полупроводников, центры DX типа обнаружены в широкозонном, преимущественно ионном кристалле  $\text{CdF}_2$  со структурой флюорита. Кристаллы  $\text{CdF}_2$ , легированные примесями III группы, после прогрева в восстановительной атмосфере (водород, пары металлов) приобретают полупроводниковые свойства вследствие возникновения связанного с этими примесями мелкого донорного уровня [3].

Особое место среди примесей III группы во фториде кадмия занимают индий и галлий, для которых аддитивное окрашивание кристаллов приводит к возникновению помимо донорных состояний, являющихся для этих примесей метастабильными (“мелкие” центры) состояниями, сильно смещенных относительно них по конфигурационной координате (“глубокие центры”) устойчивых DX состояний. При этом образование DX-центров (как полагают в ряде работ) сопровождается смещением иона фтора в междоузлие и образованием анионной вакансии [30, 31].

По-видимому, примесные дефекты, которые рассмотрены нами в щелочноземельных фторидах, легированных рядом редкоземельных ионов или переходных металлов, можно также отнести к центрам DX-типа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранее нами было предложено [4–7], что образование фотохромных  $PC^+$ -центров в кристаллах щелочноземельных фторидов, активированных некоторыми редкоземельными ионами (La, Ce, Gd, Tb, Lu и Y) связано с конфигурационной неустойчивостью основного  $d^1$ -состояния двухвалентного редкоземельного иона, так как его основное состояние локализовано в зоне проводимости. Следовательно, химическая неустойчивость двухвалентных соединений для этих ионов приводит к образованию  $PC^+$ -центров, которые можно представить как двухвалентный ион около анионной вакансии в щелочноземельных фторидах. Устойчивое состояние достигается перестройкой ближайшего окружения около двухвалентного редкоземельного иона. Перенос электрона с двухвалентного редкоземельного иона на анионную вакансию приводит к образованию  $PC$ -центров ( $PC$ -центр –  $F$ -центр около трехвалентного редкоземельного иона).

Новые экспериментальные данные подтверждают предложенную ранее модель  $PC$ -центра. Независимость термического разрушения  $PC$ -центров от редкоземельного иона (La, Ce, Gd, Tb и Lu и Y) указывает на то, что термически освобожденный электрон не связан с примесным ионом, а, следовательно, связан только с анионной вакансией. ЭПР-спектры тоже не зависят от типа фотохромной катионной примеси и термически разрушаются одновременно с  $PC$ -центрами. Следовательно, температурная зависимость и независимость ЭПР-спектра от катиона также подтверждают модель  $PC$ -центра как  $F$ -центра, возмущенного трехвалентным редкоземельным ионом.

Локализация основного состояния в зоне проводимости (резонансное состояние) хоть и является неустойчивым, однако во многих случаях, не приводит к перестройке ближайшего окружения, приводящего к реализации устойчивой конфигурации, а просто сопровождается последующим освобождением электрона. Для перестройки ближайшего окружения необходима избыточная колебательная энергия. Известно, что такие процессы реализуются при захвате электрона молекулой с последующим ее распадом вследствие эффекта Фешбаха. Можно полагать, что подобные процессы происходят и при захвате электрона примесным центром с образованием резонансного состояния. Такая избыточная колебательная энергия будет приводить к усилению эффекта Яна–Теллера. Как результат, получаем примесный ион в таком электронном состоянии, которое в обычных условиях не реализуется.

Перестройка ближайшего окружения вокруг некоторых примесных ионов в широкозонных кристаллах щелочноземельных фторидов во многом похожа на процессы образования  $DX$ -центров в полупроводниках. По-видимому, примесные дефекты, которые рассмотрены нами в щелочноземельных фторидах, легированных рядом редкоземельных ионов или переходных металлов, можно также отнести к центрам  $DX$ -типа.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН. Работа выполнена в рамках госзадания, согласно проекту IX.125.3 0350–2016–0024.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Damask A.C., Dienes G.J.* Point defects in metals. N.Y.: Gordon and Breach, 1963. 314 p.
2. *Lang D.V., Logan R.A., Jaros M.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. P. 1015.
3. *Prener J.S., Kingsley J.D.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 667.
4. *Егранов А.В., Сизова Т.Ю.* // Изв. вузов. Физика. 2013. № 56(2/2). С. 134.
5. *Егранов А.В., Сизова Т.Ю.* // J. Phys. Chem. Sol. 2013. V. 74. P. 530.
6. *Егранов А.В., Сизова Т.Ю., Шендрик Р.Ю., Смирнова Н.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 2. С. 304; *Егранов А.В., Сизова Т.Ю., Шендрик Р.Ю., Смирнова Н.А.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Physics. 2015. V. 79. P. 280.
7. *Егранов А.В., Сизова Т.Ю., Шендрик Р.Ю., Смирнова Н.А.* // J. Phys. Chem. Sol. 2016. V. 90. P. 7.
8. *Егранов А.В., Сизова Т.Ю., Козловский В.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 9. С. 1187; *Егранов А.В., Сизова Т.Ю., Козловский В.А.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2017. V. 81. P. 1069.
9. *Hayes W., Staebler D.L.*, in Crystals with the Fluorite Structure. L.: Oxford University Press, 1974. 448 p.
10. *Stoneham A.M., Hayes W., Smith P.H.S., Stott J.P.* // Proc. Royal Soc. London. Ser. A. 1968. V. 306. P. 369.
11. *Nakata R., Kohno K., Sumita M., Higuchi E.* // J. Phys. Soc. Japan. 1974. V. 36. P. 196.
12. *Mizuguchi M., Hosono H., Kawazoe H., Ogawa T.* // J. Vacuum Sci. & Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films. 1998. V. 16. P. 3052.
13. *Sizova T., Radzhabov E.* // IEEE Transact. on Nuclear Sci. 2012. V. 59/5. Part 2. P. 2098.
14. *Gorlich P., Karras H., Ludke W. et al.* // Phys. Stat. Sol. 1963. V. 3. P. 478.
15. *Gorlich P., Karras H., Kotitz G., Rauch R.* // Phys. Stat. Sol. B. 1968. V. 27. P. 109.
16. *Ausin, V., Alvarez Rivas J.L.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 775.
17. *Архангельская В.А.* // Оптика и спектроск. 1965. Т. XVIII. С. 92.

18. Сизова Т.Ю., Веслополова В.Ю., Шендрик Р.Ю. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 9. С. 1210; Sizova T.Yu., Veslopolova V.Yu., Shendrik R.Yu. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2017. V. 81. P. 1090.
19. Раджабов Е.А. // Опт. и спектроск. 2016. Т. 120. С. 123.
20. Heremans J.P., Wiendlocha B., Chamoire A.M. // Energy & Environmental Sci. 2012. V. 5. P. 5510.
21. Dorenbos P. // J. Phys. Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 2645.
22. Garcia-Fernandez P., Trueba A., Garcia-Lastra J.M. et al. in The Jahn-Teller Effect – Fundam. and Implicat. for Phys. and Chem. Springer Ser. in Chem. Phys. 097. 2009. P. 415.
23. Dorenbos P. // J. Lumin. 2000. V. 91. P. 155.
24. Feshbach H. // Ann. Phys. 1958. V. 5. P. 357.
25. Feshbach H. // Ann. Phys. 1962. V. 19. P. 287.
26. Feshbach H. // Rev. Mod. Phys. 1964. V. 36. P. 1076.
27. Bardsley J.N., Mandl F. // Rep. on progress in phys. 1968. V. 31. P. 471.
28. Freysoldt C., Grabowski B., Hickel T. et al. // Rev. modern Phys. 2014. V. 86. P. 253.
29. Wilamowski, Z., Suski T., Jantsch W. // Acta Phys. Polonica A. 1992. V. 82. P. 561.
30. Piekara U., Langer J.M., Krukowska-Fuld B. // Sol. State Commun. 1977. V. 23. P. 583.
31. Щеулин А.С., Оношко Д.Е., Рыскин А.И. // Физика тв. тела. 1997. Т. 39. С. 2130.