

**КОНСТРУКЦИОННЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ**

УДК 5.54.057

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ РАДИАЦИОННО СТОЙКИХ  
ДЕТЕКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ  
CaF<sub>2</sub> С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ Yb<sup>3+</sup>**

© 2022 г. С. Э. Саркисов<sup>1</sup>, В. А. Юсим<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

\*E-mail: Yusim\_VA@nrcki.ru

Поступила в редакцию 28.01.2022 г.

После доработки 24.02.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

Создан радиационно стойкий оптический материал на основе кристалла CaF<sub>2</sub> с примесью ионов Yb<sup>3+</sup>, способный сохранять оптическую прозрачность в условиях воздействия  $\gamma$ -радиации до 10<sup>8</sup> Гр. Данный материал представляет прикладной интерес для использования в качестве оптических элементов устройств, работающих в условиях воздействия жесткого ионизирующего излучения. Рассмотрены явления образования центров окраски и фотоионизации в выращенных в графитовых тиглях методом горизонтальной направленной кристаллизации кристаллах CaF<sub>2</sub> с примесью трехвалентных редкоземельных ионов Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> при воздействии различных видов ионизирующих излучений. Изменения интенсивностей пиков полос в спектрах поглощения свидетельствуют, что наводимые  $\gamma$ -облучением в результате радиационного дефектообразования центры окраски практически полностью исчезают при последующем воздействии УФ-света в результате процессов фотоионизации.

DOI: 10.56304/S2782375X22020140

### ВВЕДЕНИЕ

Дефекты в кристаллах существенно влияют на окрашивание и снижение радиационной стойкости при воздействии ионизирующего излучения. Структура флюорита (пр. гр. *Fm3m*) может содержать пустоты как в центре кубической ячейки, так и в середине ребра, т.е. может включать в себя избыточные (внедренные) атомы. Во флюорите могут быть дефекты и другого типа – незаполненные регулярные позиции (вакансии). При комнатной температуре основным типом дефектов в кристаллах с таким типом структуры являются антифренкелевские дефекты, представляющие собой вакансии галоида и ион галоида в междоузлии [1]. Описанные точечные дефекты и их более сложные сочетания способствуют высокой подвижности ионов фтора в анионной подрешетке. В ходе процесса окрашивания в объеме кристалла происходит возникновение структурных дефектов из-за нарушения зарядовой нейтральности в кристаллической решетке при изменении стехиометрического состава. Центры окраски (ЦО) в ионных кристаллах представляют собой состояние электронов или дырок, расположенных на энергетических уровнях в запрещенной зоне (ЗЗ) кристалла, переходы электронов между которыми при облучении кристалла светом вызывают

его поглощение. Собственные электронные центры образуются при захвате электронов на одну анионную вакансию или несколько вакансий в соседних узлах кристаллической решетки. Простейшим ЦО такого рода является *F*-центр, представляющий собой анионную вакансию, захватившую электрон, который может образовываться в результате облучения. При возникновении анионной вакансии в процессе облучения появляется вероятность захвата ею электрона, поскольку анионная вакансия в идеальном кристалле ведет себя как изолированный положительный заряд, притягивающий электрон. К числу так называемых простых ЦО относятся *M*- (образуются двумя соседними *F*-центрами: *F*<sub>2</sub>-центр), *R*- (образуются тремя *F*-центрами: *F*<sub>3</sub>-центр) и *N*-центры (*F*<sub>4</sub>-центр), т.е. захватившие соответствующее число электронов на две, три и четыре анионные вакансии в соседних узлах решетки.

### МЕТОДЫ

При выращивании кристаллов на получение оптически совершенных образцов наряду с общеизвестными многочисленными технологическими факторами и приемами влияние оказывает распределение температуры в расплаве и расту-

щем кристалле. Рост оптически совершенного чистого монокристалла происходит при максимальном аксиальном температурном градиенте и минимальных радиальных градиентах в расплаве и растущем кристалле, поскольку последние оказывают значительное влияние на формирование формы фронта кристаллизации и возникновение на нем концентрационного переохлаждения, приводящего к резкому ухудшению оптической прозрачности кристалла за счет образования морфологических дефектов – мозаичной структуры. При выращивании активированных кристаллов эффект концентрационного переохлаждения должен усугубляться с увеличением концентрации активатора в кристалле. Однако в качестве дополнительного источника, препятствующего переохлаждению на границе роста активированного кристалла, следует учитывать взаимодействие излучения тигля с поглощением ионов активаторов в соответствующем ИК-диапазоне [2]. Согласно закону смещения Вина [3], связывающему максимальную длину излучения абсолютно черного тела с его температурой, имеет место соотношение

$$\lambda_{\max} \times T_{\text{пл}} = b, \quad (1)$$

где  $T_{\text{пл}}$  – точка плавления кристалла (К),  $b$  – константа, выведенная из закона излучения Планка, равная 0.29 см К [4]. Приняв во внимание среднюю температуру плавления кристаллов  $\text{CaF}_2$  с примесью перечисленных в настоящей работе редкоземельных ионов  $1700 \pm 20$  К,  $\lambda_{\max}$  нагретого тигля с учетом перегрева должна лежать в интервале 1610–1690 нм. В этой ИК-области спектра поглощение на  $4f-4f$ -переходах с основного на возбужденные уровни имеют ионы  $\text{Pr}^{3+}$  (переходы  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_{3,4}$ ). Очевидно, что увеличение концентрации этих примесных ионов при соответствующем увеличении ИК-поглощения должно уменьшать эффект концентрационного переохлаждения. В соответствии с диаграммами состояний [5] для получения оптически качественных и однородных кристаллов с коэффициентом распределения примеси  $R^{3+}$ -ионов, равным единице, по длине растущего образца содержание примеси  $\text{RF}_3$  в шихте не превышало 2 мол. %. Кристаллы  $\text{CaF}_2:R^{3+}$  ( $R^{3+} = \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Yb}^{3+}$ ) с концентрацией ионов активатора до 2 мол. % выращивали методом горизонтальной направленной кристаллизации в атмосфере Ag (ОС.Ч., пропущенный через азотную ловушку для обезвоживания) при избыточном давлении в ростовой камере 0.5 ат в одинаковых условиях в многократном графитовом тигле.

Из выращенных кристаллов вырезали образцы для исследований с последующей полировкой в виде пластин размером  $10 \times 10 \times 2$  мм. Источни-

ком ионизирующего излучения (ИИ) являлся ГИК-7-4 (активность радионуклида  ${}^{60}\text{Co}$  в источнике  $\sim 2.18 \times 10^{15}$  Бк) на установке  $\gamma$ -излучения ГУТ-200. Длительность облучения образцов ИИ при дозе до 2700 Гр составляла 30 мин. Спектры поглощения снимали на спектрофотометрах – однолучевом СФ-56 и двухлучевом UV/VIS Double Beam Spectrophotometer “UNICO” (США). В качестве УФ-источника использовали 150 Вт ксеноновую лампу высокого давления ДКсШ150-2 ( $\lambda = 185-900$  нм) со следующим спектральным распределением интенсивности излучения: 350 нм (20%), 400 нм (57%), 500 нм (97%), 550 нм (до 100%), 600 нм (97%), 700 нм (60%). Облученные  $\gamma$ -квантами образцы подвергали воздействию УФ-света до изменения окраски в течение 150 мин.

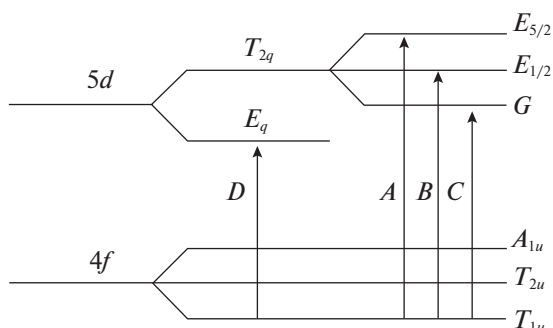
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе взаимодействия ИИ с ионными кристаллами образуются френкелевские дефекты, которыми являются вакансии и атомы, перешедшие в междоузлие. В кристаллах  $\text{CaF}_2$   $\gamma$ -излучение, воздействуя на атомы фтора, приводит к появлению анионных вакансий ( $V_F^+$ ) и электронов, которые, возникнув на поверхности облученного кристалла, диффундируют вглубь кристаллической решетки. При этом стехиометрия кристалла не нарушается в отличие от аддитивного окрашивания, при котором в кристалле возникает избыточное по сравнению со стехиометрическим составом содержание атомов щелочного металла.

Исследованные кристаллы  $\text{CaF}_2$  с ионами Се, Рг и Еу являются сцинтилляторами для детектирования  $\beta$ -,  $\gamma$ - и нейтронного излучения. Ионы иттербия в качестве соактиваторов за счет валентного перехода  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$  при поглощении свободных электронов при резонансном УФ-возбуждении на  $4f-5d$ -переходах ионов  $\text{Ce}^{3+}$  стабилизируют степень окисления церия в соактивированном кристаллическом сцинтилляторе. Эти ионы в кристаллах за счет “зарядового переключения” также препятствуют образованию ЦО путем создания центров рекомбинации свободных носителей заряда, возникающих при воздействии ИИ.

Опишем полученные результаты спектральных исследований кристаллов с объяснением наблюдаемых особенностей, возникающих при облучении различными видами ИИ кристаллов.

Кристаллы с примесью ионов  $\text{Ce}^{3+}$  являются одними из широко используемых в качестве сцинтилляторов. Это обусловлено свечением ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на разрешенных межконфигурационных  $5d \rightarrow 4f$ -переходах с высоким световым выходом и высоким быстродействием. Электронная



**Рис. 1.** Расщепление электронных уровней Ce<sup>3+</sup> с учетом спин-орбитального взаимодействия в кубическом кристаллическом поле.

структура редкоземельных центров Ce<sup>3+</sup> во фторидных кристаллах широко освещена в литературе как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения [6]. У иона Ce<sup>3+</sup>, имеющего электронную конфигурацию [Xe]4f<sup>1</sup>5d<sup>0</sup>6s<sup>0</sup> в поле кубической симметрии CaF<sub>2</sub>, снятие вырождения энергетических уровней 4f-состояния происходит с расщеплением на T<sub>1u</sub><sup>-</sup>, T<sub>2u</sub><sup>-</sup>, A<sub>1u</sub>-уровни, а 5d-состояния – на уровни E<sub>g</sub> и T<sub>2g</sub> [7, 8] с дополнительным расщеплением T<sub>2g</sub> на G-, E<sub>1/2</sub>-, E<sub>5/2</sub>-подуровни (рис. 1) в результате спин-орбитального взаимодействия [9].

В спектре поглощения кристалла CaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> на рис. 2 в УФ-области 40000 см<sup>-1</sup> (220–260 нм) наблюдаются три уширенные полосы A, B, C, что согласно приведенной на рис. 3 схеме расщепления уровней иона Ce<sup>3+</sup> в кубическом кристаллическом поле соответствует межуровневым переходам 4f(T<sub>1u</sub>) → 5d(T<sub>2g</sub>), и полученный спектр связан с центрами кубической симметрии. Полоса D при 31940 см<sup>-1</sup> (313 нм) согласно [10] может принадлежать переходу 4f(T<sub>1u</sub>) → 5d(E<sub>g</sub>).

Выращенный необлученный кристалл CaF<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> из бесцветного превращается в коричнево-рыжий после γ-облучения и практически обесцвечивается после воздействия УФ-света. Этот результат соответствующего изменения окраски наглядно демонстрируется на спектрах рис. 2 изменением интенсивности поглощения полосы ЦО при 380 нм.

Перспектива использования в качестве активатора ионов Pr<sup>3+</sup> обусловлена тем, что в исследуемых материалах наблюдается свечение, связанное с разрешенными излучательными межконфигурационными 5d–4f-переходами ионов Pr<sup>3+</sup>, представляющих интерес для сцинтилляторов, и на внутриконтинуальных 4f–4f-переходах, актуальных для получения стимулированного излучения в лазерных кристаллах.

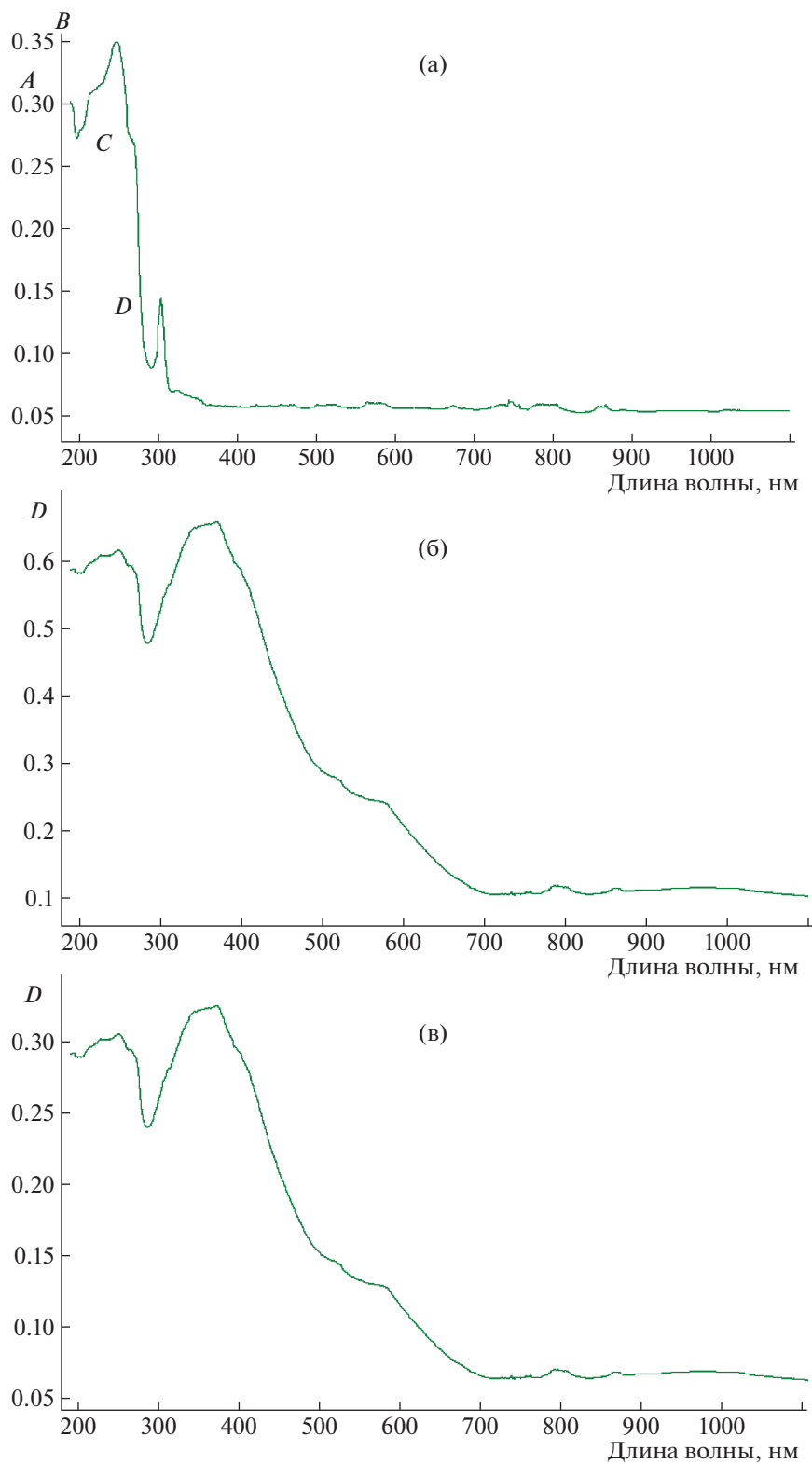
На рис. 3 приведены спектры поглощения ионов Pr<sup>3+</sup> на переходах <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>P<sub>2</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub> в области 430–500 нм для необлученного образца. Более широкие полосы в УФ-области 320–340 нм относятся к переходу <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> → <sup>2</sup>I<sub>11/2</sub> двухвалентных ионов Pr<sup>2+</sup>. На рис. 4 приведены спектры поглощения последовательно γ-облученного, УФ-облученного и нагретого на воздухе до 550°С образца CaF<sub>2</sub>. При этом окраска кристалла меняется от бледно-зеленой (необлученный) до коричневатой-рыжей (после γ-облучения) и возвращается к бледно-желто-зеленой (после выдержки под УФ-светом).

Кристаллы CaF<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> являются известными эффективными β/γ-фосфоритч-сцинтилляторами. В [18] получены результаты, указывающие, что ионы Eu<sup>2+</sup> за счет поглощения УФ-фотонов и передачи энергии могут быть хорошими сенсбилизаторами, эффективно усиливающими излучение ионов Pr<sup>3+</sup> в сцинтилляторах на основе фторидов щелочноземельных металлов. Проведенные исследования кристаллов CaF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> показали, что уже в процессе выращивания в графитовом тепловом узле происходит восстановление трехвалентных ионов до двухвалентного состояния и происходит переход Eu<sup>3+</sup> → Eu<sup>2+</sup>. На спектре рис. 5 поглощение в области 270–340 нм обусловлено внутрицентровыми межконфигурационными переходами электронов ионов Eu<sup>2+</sup>.

После облучения γ-квантами в течение 20 мин в исследованных кристаллах с различной концентрацией ионов Eu наводятся ЦО с максимумами полосы 540 нм (при концентрации Eu 0.5 мас. %) и полосы дублета 540 + 590 нм (при концентрации Eu до 2.0 мас. %). Окраска кристалла меняется от розовой после выращивания до фиолетовой. При последующей выдержке под УФ-источником света в течение 2.5 ч остается ослабленная до 7 раз полоса 540 нм, максимум при 590 нм исчезает, и окраска возвращается к исходной розовой в результате разрушения ЦО. На рис. 6 приведены спектры поглощения γ-облученных кристаллов с наведенными ЦО при различной концентрации ионов европия.

Выращивание в графитовом тепловом узле в условиях высокого восстановительного потенциала и с учетом высокого сродства к электрону атомов иттербия позволяет заключить, что ионы Yb<sup>3+</sup> в кристалле CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup> частично переходят в двухвалентное состояние (рис. 7).

На спектре рис. 7б в облученных в течение 10 мин кристаллах CaF<sub>2</sub> наводились ЦО на длинах волн 350 и 520 нм, при этом кристаллы из бесцветных становились ярко-красными. На спектрах рис. 7а, 7в широкая полоса с максимумом 360 нм должна принадлежать межконфигурационному переходу 4f<sup>14</sup> → 4f<sup>13</sup>5d ионов Yb<sup>2+</sup>, а не ЦО. В пользу этого вывода говорят следующие факты:



**Рис. 2.** Спектры поглощения кристалла  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  при 300 К: а – необлученного, б – после  $\gamma$ -облучения, в – после УФ-облучения.

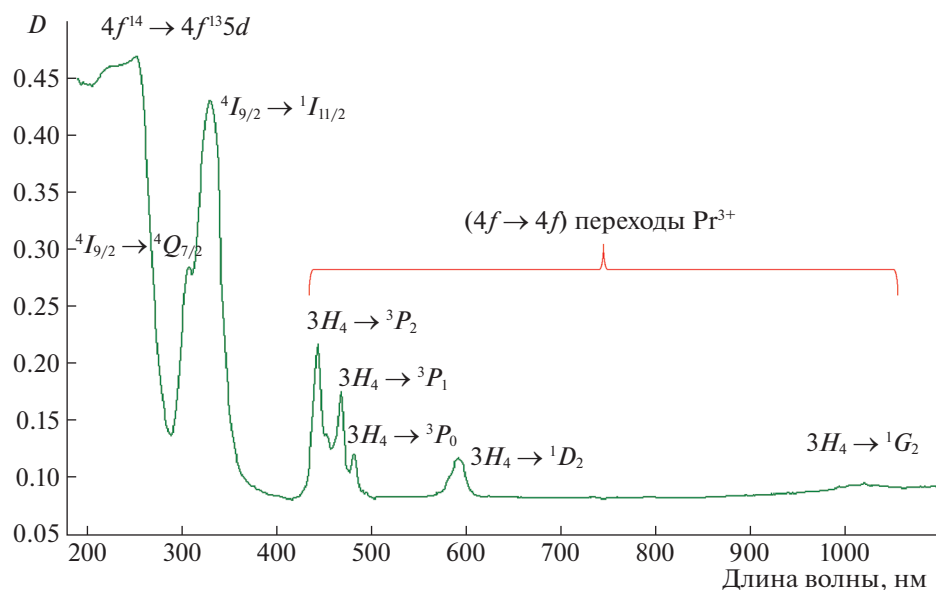


Рис. 3. Спектр поглощения кристалла  $\text{CaF}_2$  с ионами празеодима при 300 К с идентификацией полос на переходах  $4f-4f$  ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $4f-5d$  ионов  $\text{Pr}^{2+}$ .

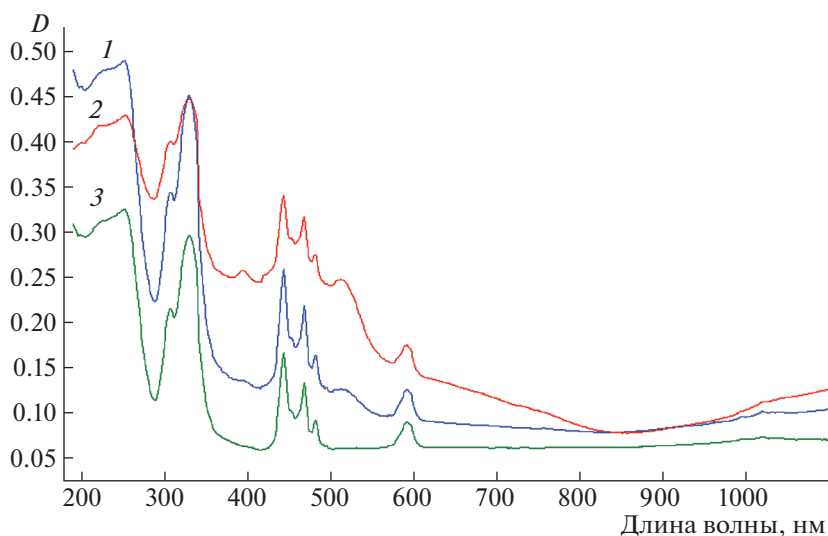


Рис. 4. Спектры поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Pr}^{3+}$  при 300 К, подвергнутых  $\gamma$ -облучению (1), УФ-воздействию (2) и нагреву (3).

во-первых, при дозе  $\gamma$ -облучения до 20 раз выше кристалл не окрашивается; во-вторых, после облучения не наводится ЦО при 520 нм. Узкие спектральные линии в области 970 нм принадлежат переходу  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$ .

Кристалл  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ , у которого под действием  $\gamma$ -источника не наводится ЦО в ближней УФ и

видимой областях длин волн спектра, в результате чего он остается бесцветным, обладает фотохимической устойчивостью к ЦО как электронной, так и дырочной природы. Такое поведение описывается в рамках модели фотодинамических процессов, индуцируемых воздействием  $\gamma$ -излучения [11]. В рамках этой модели ион иттербия благодаря характерной природе “зарядового пе-

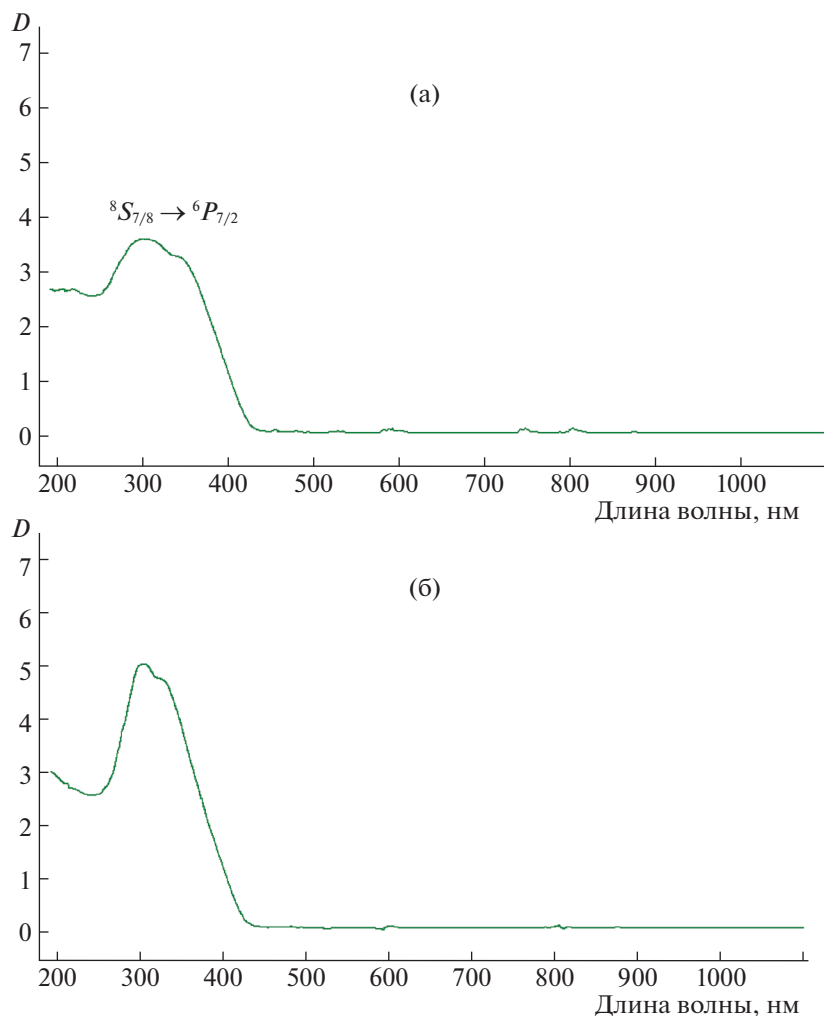


Рис. 5. Спектры поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$ : 0.1 мас. %  $\text{Eu}^{2+}$  (а) и 4.0 мас. %  $\text{Eu}^{2+}$  (б) при 300 К.

реключения” может одновременно являться центром рекомбинации, свободных электронов и дырок, образующихся в кристалле при  $\gamma$ -облучении. В процессе “зарядового переключения”, захватив электрон из зоны проводимости и восстановившись до двухвалентного состояния, ион иттербия с избыточным отрицательным зарядом становится ловушкой для свободных дырок и снова приобретает трехвалентное состояние. Таким образом, имеет место цепочка рекомбинационного ионного зарядового превращения  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \dots$ , которое препятствует образованию ЦО. Отсутствие окрашивания кристалла при длительном двухчасовом облучении очень высокой дозой  $\gamma$ -излучения до 6000 Гр позволяет характеризовать кристаллы  $\text{CaF}_2$ : 2.0 мас. %  $\text{Yb}^{3+}$  как радиационно стойкий материал для видимой области спектра от 460 до 860 нм. Эксперимент показал, что небольшая добавка примеси  $\text{YbF}_3$  к

кристаллу  $\text{CaF}_2$  с низкой радиационной стойкостью позволяет исключить его окрашивания даже при очень высоких дозах облучения. Можно также сделать вывод, что цериевый кристалл фторида кальция, соактивированный ионами иттербия ( $\text{CaF}_2$ :  $\text{Ce}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ ), представляет собой эффективный сцинтиллятор, способный работать в условиях повышенной радиации без изменения валентности ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и без потери оптической прозрачности кристаллической матрицы  $\text{CaF}_2$ .

В табл. 1 приведены экспериментальные данные влияния воздействия УФ-излучения на понижение интенсивности полос поглощения ЦО  $\gamma$ -облученных кристаллов.

Значительное уменьшение интенсивности полос поглощения ЦО после УФ-облучения мощной Хе-лампой, а в большинстве случаев до практического исчезновения ЦО связано с разрушением дефектов кристалла, первоначально наведенных

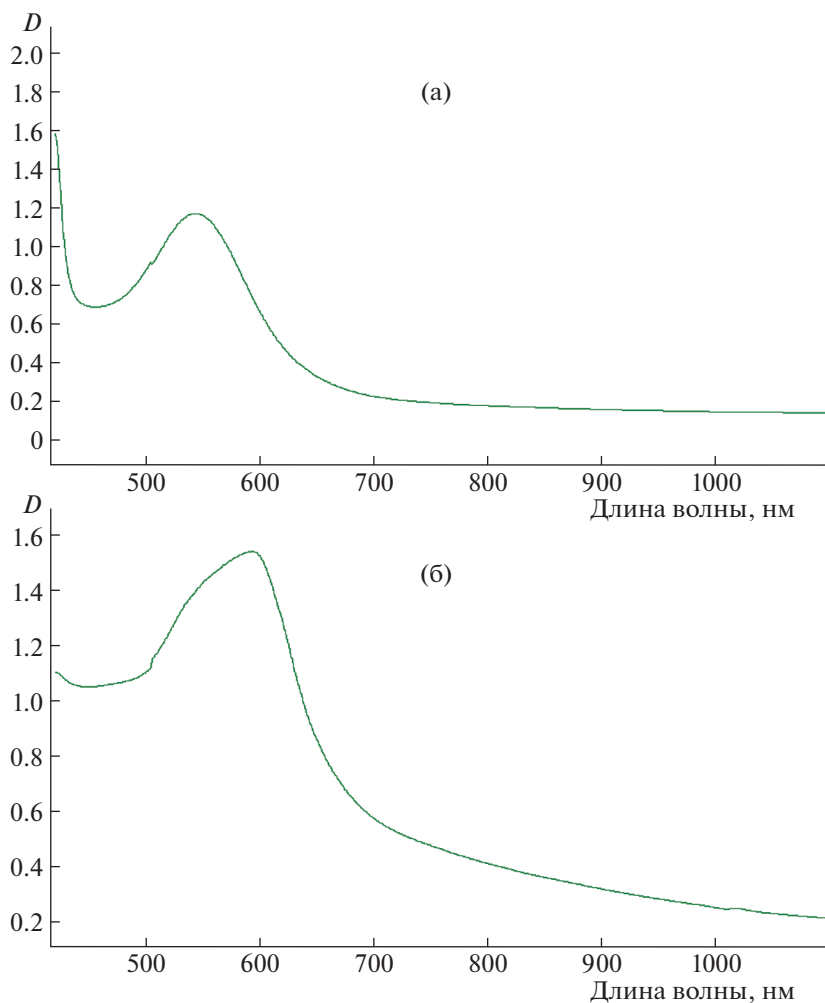


Рис. 6. Спектры поглощения  $\gamma$ -наведенных ЦО в кристаллах  $\text{CaF}_2$ : 0.5 мас. %  $\text{Eu}^{2+}$  (а) и 2.0 мас. %  $\text{Eu}^{2+}$  (б) при 300 К.

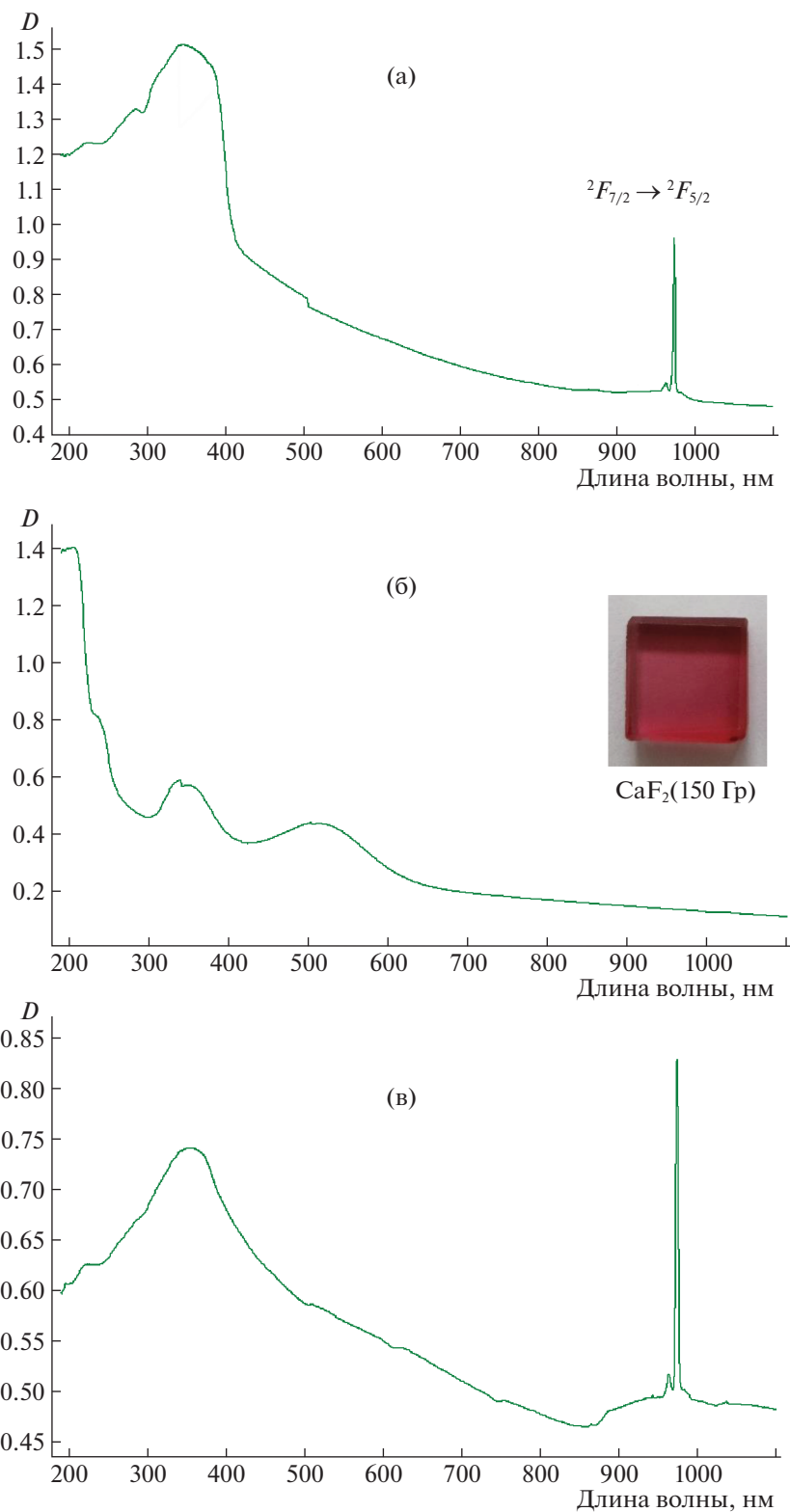
$\gamma$ -излучением. При резонансном поглощении широкополосного спектрального излучения Хе-лампы ДКсШ150-2 ( $\lambda = 185\text{--}900$  нм) в полосу  $F$ -центра, представляющего собой пару “электрон– $V_F^+$ ”, происходит фотоионизация с отрывом электрона и разрушением соответствующего ЦО. В табл. 2 приведены фотографии изменения окраски кристаллов  $\text{CaF}_2: R^{3+}$  при последовательном воздействии  $\gamma$ - и УФ-излучения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы эффекты радиационного окрашивания в кристаллах со структурой флюорита, активированных ионами редкоземельных элементов, используемых для повышения эффективности сцинтилляторов ионизирующих излучений на основе соединений с общей формулой  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Изучение полученных спектров с наведенным поглощением свидетель-

ствует об обратимости процесса радиационного окрашивания кристаллов при последовательном воздействии на среду различных видов ионизирующих излучений. Показано, что радиационное окрашивание  $\gamma$ -излучением кристаллов  $\text{CaF}_2$  с трехвалентными ионами  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Eu}$  приводит к созданию ЦО, которые практически полностью разрушаются при облучении мощным УФ-излучением. На примере кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$  показана роль ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в качестве центра рекомбинации свободных носителей зарядов, предотвращающих возникновение ЦО в процессе  $\gamma$ -облучения.

Экспериментально показано, что небольшая добавка примеси  $\text{YbF}_3$  к кристаллу  $\text{CaF}_2$ , имеющему низкую радиационную стойкость, позволяет значительно увеличить его лучевую стойкость и исключить окрашивание даже при очень высоких дозах облучения.



**Рис. 7.** Спектры поглощения беспримесного и с примесью ионов иттербия кристаллов флюорита при 300 К: CaF<sub>2</sub>:2.0 мас. % Yb<sup>3+</sup> (а); CaF<sub>2</sub> после  $\gamma$ -облучения дозой 150 Гр (б); CaF<sub>2</sub>:2.0 мас. % Yb<sup>3+</sup> после  $\gamma$ -облучения дозой до 2700 Гр (в).




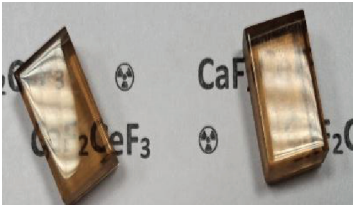

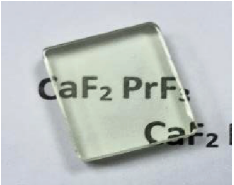
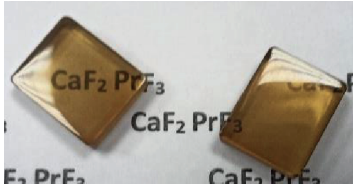




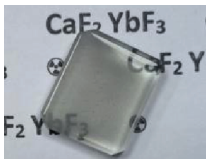
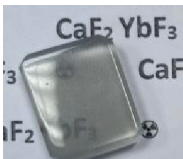
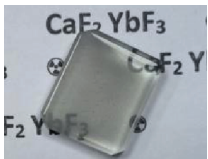
**Таблица 1.** Полосы и интенсивности поглощения центров окраски в необлученных и облученных различными источниками ионизирующего излучения кристаллах CaF<sub>2</sub> при 300 К

Кристалл	ЦО необлученного кристалла	ЦО кристаллов, облученных γ- и УФ-излучением			
	λ <sub>F</sub> (нм)	λ <sub>γ</sub> (нм)	D	λ <sub>УФ</sub> (нм)	D
CaF <sub>2</sub> CaF <sub>2</sub> : Yb <sup>3+</sup>		350(F), 520(M)		350(F), 520(M)	
CaF <sub>2</sub> : Eu <sup>3+</sup>		<b>540</b> (590*)	<b>0.7</b>	<b>540</b> (590*)	<b>0.1</b>
CaF <sub>2</sub> : Ce <sup>3+</sup>		380	0.4	380**	0.01
CaF <sub>2</sub> : Pr <sup>3+</sup>		<b>390</b> , 520	<b>0.15</b>	<b>390**</b> , 520**	<b>0.04</b>

\*При увеличении концентрации Eu<sup>3+</sup> от 0.5 до 2 мас. % полоса представляет собой дублет с λ<sub>max</sub> 590 нм.

\*\*Сильное падение интенсивности полосы поглощения.

**Таблица 2.** Изменение окраски исходного кристалла CaF<sub>2</sub>:R<sup>3+</sup> после последовательного воздействия γ- и УФ-излучения

Ион	Окраска		
	Необлученный	γ-облученный	УФ-облученный
Ce			
Pr			
Eu			
Yb			

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Креггер Ф.* Химия несовершенных кристаллов / Под общ. ред. Полторака О.М. М.: Мир, 1969. 656 с.
2. *Brandon S., Derby J.J.* // *J. Cryst. Growth.* 1991. V. 110. P. 481.
3. *Siegel R., Howell J.R.* // *Thermal Radiation Heat Transfer*, 2-nd Edition. Washington: Hemisphere Publishing Corp., 1981. P. 24.
4. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Т. 4. Оптика. М.: Физматлит МФТИ, 2002. 792 с.
5. *Sobolev B., Fedorov P.* // *J. Less Common Met.* 1978. V. 60. № 1. P. 33.
6. *Ma C.-G., Brik M.G., Liu B. et al.* // *J. Lumin.* 2016. V. 170. P. 369.
7. *Pack D.W., Manthey W.J., McClure D.S.* // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 40. № 14. P. 9930.
8. *Manthey W.J.* // *Phys. Rev. B.* 1973. V. 8. № 9. P. 4086.
9. *van Pieterse L., Reid M.F., Burdick G.W., Meijerink A.* // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. № 4. P. 045114.
10. *Loh E.* // *Phys. Rev.* 1967. V. 154. № 2. P. 270.
11. *Catlow C.R.A.* // *J. Phys. C.* 1979. V. 12. № 6. P. 969.