

## Донорные примеси и $DХ$ -центры в ионном полупроводнике $CdF_2$

© А.И. Рыскин, П.П. Федоров\*

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

\*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
117333 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 22 января 1997 г.)

Рассмотрены примеси III группы периодической системы в широкозонном ионном кристалле  $CdF_2$ . Кристаллы с этими примесями после прогрева в восстановительной атмосфере приобретают полупроводниковые свойства, определяемые электронами, связанными на водородоподобных орбиталях вблизи примеси. Непереходные примеси помимо этих донорных состояний образуют "глубокие" состояния, сопровождающиеся сильной релаксацией решетки, т. е. сильно сдвинутые по конфигурационной координате. Эти состояния являются полным аналогом  $DХ$ -центров в ковалентных и ионно-ковалентных полупроводниках. Анализируется отличие поведения непреходных примесей от поведения переходных и редкоземельных. Это отличие связывается с характером заполнения электронами их валентных оболочек. Константируется глубокая, многоплановая аналогия между свойствами глубоких центров в типичных полупроводниках с заметной долей ковалентной составляющей связи и в преимущественно ионном кристалле  $CdF_2$  с полупроводниковыми свойствами.

Среди примесных центров, имеющих метастабильные состояния (в дальнейшем метастабильные центры), значительное внимание в течение многих лет привлекают  $DХ$ -центры в полупроводниках, которые образуются в результате захвата на нейтральный донорный центр дополнительного электрона и сопутствующей этому процессу радикальной реконструкции центра — смещения центрообразующей примеси или ее лиганда в область ближайшего междоузлия. Подобный примесный центр имеет два состояния: основное двухэлектронное  $C_{3v}$ -симметрии и метастабильное одноэлектронное. В последнем донорный электрон располагается на водородоподобной орбитали, центрированной на вернувшейся в исходный узел примеси (после ионизации  $C_{3v}$ -центра). Эти два зарядовых состояния центра разделены вибранным барьером, который приводит к тому, что захваченный ионизированным донором фотовозбужденный носитель при достаточно низкой температуре может существовать в этом (метастабильном) состоянии неограниченно долгое время, обуславливая тем самым остаточную фотопроводимость, являющуюся наиболее характерным свойством  $DХ$ -центров.

Интерес к  $DХ$ -центрам обусловлен как их своеобразными свойствами, так и потенциально негативным влиянием, которое они могут оказывать на полупроводниковые приборы, ограничивая их быстродействие. Эти центры в принципе представляют интерес для информатики, поскольку фотоуправляемое изменение оптических свойств содержащих их кристаллов создает возможность использования последних в качестве регистрирующих сред.

Помимо типичных ковалентных и ионно-ковалентных полупроводников метастабильные центры  $DХ$ -типа известны в широкозонном, преимущественно ионном кристалле  $CdF_2$  со структурой флюорита. До недавнего времени считалось, что эти центры подобны, но не идентичны  $DХ$ -центрам, отличаясь от них по электрон-

ному строению, структуре и механизмам их фото- и термопреобразования. Аналогичными же они считались на основании наличия у обоих центров метастабильного состояния и остаточной фотопроводимости. Наши исследования показали, что метастабильные центры во фториде кадмия являются истинными  $DХ$ -центрами, и это заключение является ключевым для дальнейшего углубленного изучения их природы и свойств.

В настоящей работе представлена общая картина электронной структуры метастабильных центров в кристалле  $CdF_2$ , рассмотрена их химическая природа, а также высказаны соображения об их возможном строении.

### 1. Донорные примеси во фториде кадмия

Кристаллы  $CdF_2$ , легированные примесями III группы, после прогрева в восстановительной атмосфере (водород, пары металлов) приобретают полупроводниковые свойства вследствие возникновения связанного с этими примесями мелкого донорного уровня [1,2]. Глубина этого уровня варьируется для различных примесей в пределах 0.10–0.11 eV [3].

Механизм формирования донорного центра может быть представлен следующим образом. Твердые растворы фторидов трехвалентных ионов во фториде кадмия в соответствии с обычными условиями выращивания кристаллов во фторирующей атмосфере представляют собой гетероковалентные твердые растворы, в которых изоморфизм катионов реализуется замещением в катионных позициях решетки, а компенсация избыточной электровалентности катиона III группы осуществляется за счет дополнительного междоузельного иона фтора (рис. 1). Электростатическое взаимодействие трехвалентного катиона с этим ионом может приводить к образованию соответствующих диполей [4,5]. Во фториде кадмия методом термостимулированной деполяризации не удалось

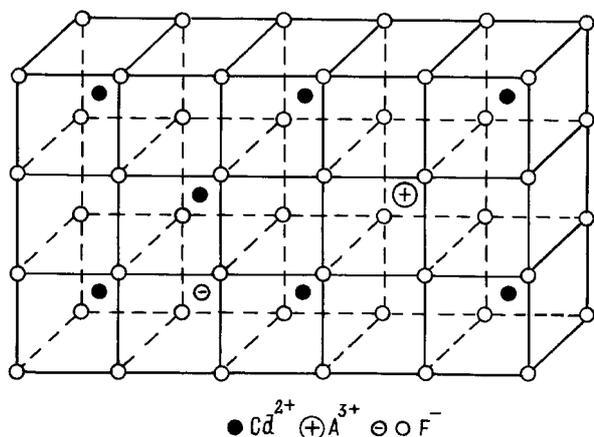


Рис. 1. Решетка фторида кадмия с донорными примесями (A<sup>3+</sup>).

выявить подобные диполи, что было интерпретировано как преобладание нелокальной компенсации заряда в твердых растворах Cd<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (R = In, La, Gd) [6]. При прогреве в восстановительной атмосфере (аддитивное окрашивание кристаллов) междоузельные ионы F<sup>-</sup> диффундируют из объема на поверхность, при этом их электроны захватываются примесными ионами и располагаются на водородоподобных орбитах вблизи от них, образуя донорные центры. Фотоионизация этих электронов ответственна за широкую (охватывающую ближнюю и среднюю ИК-области спектра, до ~ 10 μm) полосу поглощения.

## 2. Метастабильные центры, их электронное строение и механизмы их фото- и термопреобразования

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), состояний, сильно смещенных относительно них по конфигурационной координате ("глубокие центры") (рис. 2). Термическая энергия ионизации этих центров всего в 2–3 раза превышает соответствующую энергию для мелких центров, т.е. составляет величину порядка десятых долей eV, в то время как их оптическая энергия ионизации вследствие большого конфигурационного сдвига очень велика и составляет ~ 2.5 eV для индия и ~ 3.7 eV для галлия. Фотоионизационная полоса поглощения для индия охватывает УФ-область спектра от границы собственного поглощения кристалла CdF<sub>2</sub> (~ 0.2 μm) и значительную часть видимой области, для галлия она сдвинута в коротковолновую область спектра [7,8]. Поглощение света в этой полосе при достаточно низкой температуре приводит к ее исчезно-

ванию (фотообесцвечиванию кристаллов), которое сопровождается появлением ИК-полосы поглощения, что свидетельствует о преобразовании глубоких центров в мелкие (рис. 3). Этот процесс, приводящий к заметному фотоиндуцированному изменению оптических постоянных кристалла, недавно был использован для записи на кристаллах CdF<sub>2</sub> с метастабильными центрами фазовых голографических решеток в области прозрачности между указанными полосами [9–11].

Наличие конфигурационного сдвига между мелким и глубоким состояниями Me-центра (Me = In, Ga) и разделяющего их вибронного барьера, так же как и у DX-центров в типичных полупроводниках, обуславливает остаточную фотопроводимость, которая отражает существование метастабильного состояния, находящегося

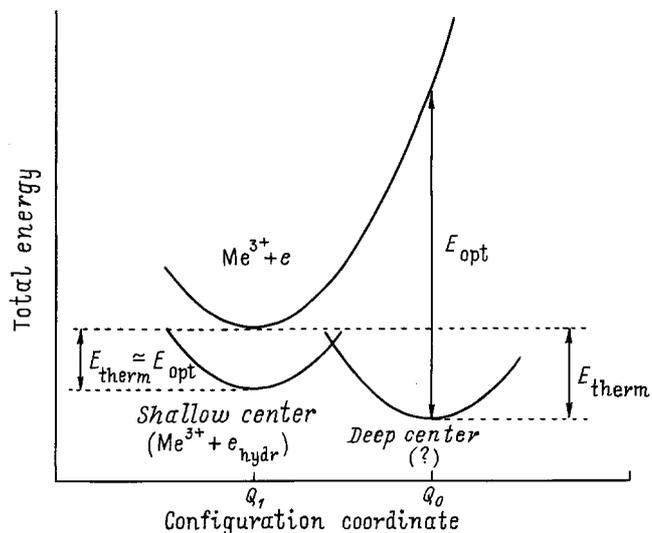


Рис. 2. Конфигурационная диаграмма для метастабильного центра во фториде кадмия.

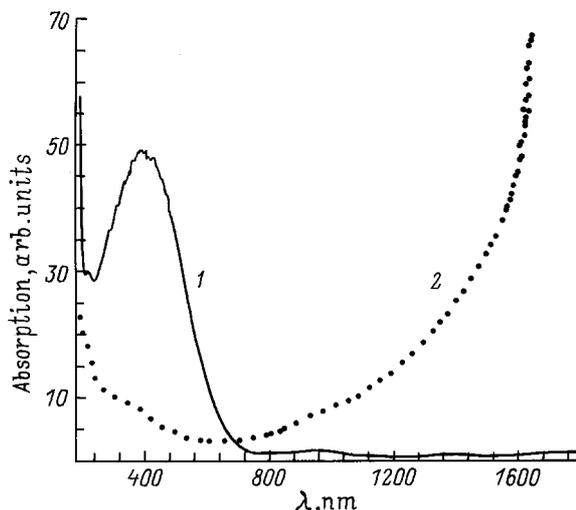


Рис. 3. Спектр поглощения кристалла CdF<sub>2</sub>:In, охлажденного до T = 5 K в темноте (1) и подвергнутого освещению в УФ-видимой полосе поглощения (2).

ся в равновесии с зоной проводимости. В [12] было отмечено сходство между рассматриваемыми примесями и  $D_X$ -центрами, но было постулировано и различие между ними, состоящее в том, что для последних образование глубокого состояния происходит при захвате дополнительного электрона на нейтральный донор [13], в то время как для метастабильных примесей во фториде кадмия двум состояниям центра соответствует локализация электрона либо на внутренней, преимущественно атомной  $ns$ -орбитали (валентное состояние примеси  $Me^{2+}$ , глубокий центр), либо на водородоподобной орбитали вблизи ионизованной примеси ( $Me^{3+} + e_{hydr}$ , мелкий центр) [7,8], причем это различие связывалось с существенно различным характером химической связи в типичных полупроводниках и во фториде кадмия. Согласно этой концепции In- и Ga-центры в аддитивно окрашенных кристаллах  $CdF_2$  рассматривались как пример примесной автолокализации (intrinsic self-trapping) [8,14,15], предложенной Тоедзавой в рамках его общей теории автолокализованных состояний [16–18].

Проведенное нами исследование процессов фото- и термопреобразования глубоких и мелких центров в кристаллах  $CdF_2:In$ ,  $CdF_2:Ga$  показало, что на самом деле и для этих примесей изменение состояния центра обусловлено изменением заряда на нем. Действительно, величина квантового выхода  $\eta \approx 2$  фотохимической реакции образования мелких центров из глубоких [19] и бимолекулярный характер кинетики термораспада мелких центров [11,19] свидетельствуют о том, что два одноэлектронных мелких центра образуются при распаде одного глубокого и соответственно участвуют в его формировании. Из этого следует, что глубокое состояние центра соответствует локализации на нем двух электронов, т.е. ее формально одновалентному состоянию  $Me^{1+}$ .

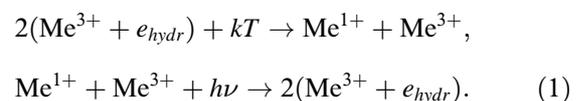
Очевидно, что локализация двух электронов на одной орбитали энергетически невыгодна из-за их кулоновского взаимодействия, однако эта невыгодность компенсируется большой релаксацией решетки, ответственной за отрицательную величину корреляционной энергии Хаббарда  $U$  для глубокого состояния.

Прямое доказательство  $negative-U$  природы этого состояния было получено в опытах по измерению магнитной восприимчивости кристаллов  $CdF_2:In$ , показавших отсутствие магнитного момента в глубоком состоянии In-центра и его появление (со значением величины момента  $J = 1/2$ , определенным по полевой зависимости восприимчивости) при заселении мелкого состояния в результате фотообесцвечивания кристаллов [20,21]. Вся совокупность упомянутых экспериментальных данных показывает, что в восстановленном (аддитивно окрашенном) кристалле  $CdF_2$  с метастабильными центрами, охлажденном в темноте до температуры, при которой мелкие состояния практически не заселены, половина примесей находится в состоянии  $Me^{3+}$ , т.е. лишена валентных электронов, а половина — в состоянии  $Me^{1+}$ , т.е. имеет в валентной оболочке два электрона. В принципе в ходе химической реакции восстановления

(аддитивного окрашивания кристаллов) восстановлению могли бы подвергнуться все ионы  $Me^{3+}$ ; в этом случае (помимо ухода междоузельных ионов  $F^-$ ) должны были бы возникать вакансии в анионной подрешетке, чему соответствовал бы переход от анионно-избыточных к анионно-дефицитным твердым растворам. Однако этого не происходит, и восстанавливается только половина ионов  $Me^{3+}$ . Фотообесцвечивание восстановленных кристаллов приводит к образованию на основе обоих ионов ( $Me^{3+}$ ,  $Me^{1+}$ ) мелких центров ( $Me^{3+} + e_{hydr}$ ).

Поскольку захват электрона, высвобожденного теплом с мелкого центра, на другой мелкий центр (т.е. формирование глубокого центра) требует преодоления потенциального барьера, он возможен лишь при достаточно высокой температуре, превышающей для индия  $\sim 20$  К и для галлия  $\sim 200$  К. Высвобождение электрона с мелкого центра может происходить и под действием ИК-излучения, однако его захват с образованием глубокого центра в любом случае является термоактивационным процессом [19].

Таким образом, взаимное превращение метастабильных центров во фториде кадмия происходит согласно следующим реакциям:



Изложенное выше показывает, что Me-центры в преимущественно ионном кристалле  $CdF_2$  как по электронной структуре, так и по процессам их фото- и термопреобразования идентичны  $D_X$ -центрам в ковалентных и ионно-ковалентных полупроводниках, и именно так их и следует классифицировать.

### 3. Специфика непереходных и переходных (редкоземельных) примесей

Естествен вопрос: в чем уникальность индия и галлия, почему эти элементы образуют во фториде кадмия метастабильные  $D_X$ -центры, в то время как другие примеси III группы (Sc, Y, La, редкоземельные (РЗ) элементы) создают только мелкие донорные уровни? Ответ на него следует искать в порядке заполнения электронных оболочек атомов III группы. Для непереходных элементов этой группы заполняется валентная  $ns$ -оболочка, стабильному состоянию которой соответствуют числа заполнения 0 или 2, т.е. валентные состояния  $Me^{3+}$  или  $Me^{1+}$ . Действительно, для индия и галлия известны только эти два зарядовых состояния. Многочисленные исследования с применением разнообразных методов изучения состава и структуры соединений этих элементов в газовой фазе, в растворах, в расплавах и в кристаллическом состоянии показывают, что все соединения с кажущейся промежуточной валентностью содержат одно- и трехвалентные катионы In и Ga в различном соотношении [21–24];

двухвалентный индий наблюдается только в виде переходного, короткоживущего состояния [25,26]. В ряду непереходных элементов Al–Ga–In–Tl относительная устойчивость одновалентных состояний возрастает сверху вниз, так что одновалентный таллий вполне устойчив, в то время как получение одновалентного галлия представляет уже определенную проблему, а одновалентный алюминий в твердом состоянии достоверно не получен.

Поскольку по изложенной выше причине валентное состояние  $Me^{2+}$  не образуется, локализация одного электрона на ионе  $Me^{3+}$  возможна лишь на водородоподобной орбите, существование которой определяется характеристиками кристалла-матрицы, среди которых, в частности, имеет значение сродство к электрону его катионов (но не оно одно). Таким образом, для непереходных примесей III группы в аддитивно окрашенных кристаллах  $CdF_2$  реализуется либо состояние  $Me^{1+}$  (основное), либо состояние  $Me^{3+}$  с электроном, локализованным на катионах вблизи этого иона,  $Me^{3+} + e_{hydr}$  (метастабильное).

До настоящего времени метастабильные центры во фториде кадмия наблюдались для индия и галлия. Нельзя исключать их существование и для других непереходных примесей указанной группы (Tl, Al, V). Для оценки предельной растворимости трифторидов рассматриваемых элементов в зависимости от их ионного радиуса можно использовать эмпирическую зависимость, полученную для трифторидов РЗ-элементов и представляющую собой гауссиан [27]

$$x = 0.34 \exp[-50(r - 1.175)^2], \quad (2)$$

где  $x$  — мольная доля соответствующего трифторида в твердом растворе,  $r$  — "кристаллические" ионные радиусы катионов по системе Шеннона для координационного числа 8 [28]. Расчет для соединения  $InF_3$  с использованием  $r_{In} = 1.06 \text{ \AA}$  дает  $x = 0.175$  (17.5 mol.%), что удовлетворительно согласуется с экспериментальной величиной 0.14, определенной в [29] для температуры  $750^\circ \text{C}$ . Подставляя в (2)  $r_{Tl} = 1.12 \text{ \AA}$ ,  $r_{Ga} = 0.78 \text{ \AA}$  и  $r_{Al} = 0.695 \text{ \AA}$ , получаем  $x = 0.33$  (33 mol.%), 0.00016 ( $1.6 \cdot 10^{-2}$  mol.%) и 0.0000034 ( $3.4 \cdot 10^{-4}$  mol.%) для трифторидов Tl, Ga и Al соответственно (для галлия и алюминия были использованы октаэдрические ионные радиусы, умноженные на поправочный коэффициент 1.03). Столь малые величины для двух последних соединений свидетельствуют о трудности легирования кристаллов  $CdF_2$  соответствующими примесями, особенно алюминием. Отметим, однако, что для сравнения малых катионов уравнение (2) может оказаться неприменимым из-за понижения координационного числа и изменения механизма замещения. Легирование бором ввиду его очень малого радиуса, по-видимому, вообще нереально. Напротив, растворимость таллия должна превышать растворимость индия.

Принципиально иная ситуация имеет место для переходных примесей. Для скандия, иттрия и лантана первый (после заполнения  $(n-1)s$ - и  $(n-1)p$ -оболочек

иона  $TM^{3+}$ ,  $TM$  — переходной металл) электрон располагается на  $(n-1)d$ -, а второй — на  $ns$ -оболочке. Наличие одного электрона на внутренней, слабо взаимодействующей с окружением (по сравнению с соответствующей  $s$ -оболочкой)  $d$ -оболочке в принципе возможно. По крайней мере в изоструктурных фториды кадмия фторидах кальция, стронция и бария и в хлориде стронция переходные примеси III группы могут находиться в двухвалентном состоянии, соответствующем электронной конфигурации  $(n-1)d^1$  [30]. Для этих кристаллов локализация электрона на водородоподобной орбите энергетически невыгодна и не реализуется. Напротив, во фториде кадмия такое — донорное — состояние ( $Tm^{3+} + e_{hydr}$ ) является основным, а состояние  $TM^{2+}$  — метастабильным; возможно, находящимся в зоне проводимости и до сих пор не наблюдавшимся. Для переходных примесей рассматриваемой группы наличие двух "дополнительных" электронов на атомных оболочках после аддитивного окрашивания кристалла соответствовало бы электронной конфигурации  $(n-1)d^1ns^1$ , химически нестабильной из-за наличия неспаренного  $s$ -электрона. Такая конфигурация, которую можно было бы сопоставить с гипотетическим глубоким центром, очевидно, не реализуется, и эти примеси образуют во фториде кадмия только мелкое донорное состояние.

Для трехвалентных РЗ-примесей во фториде кадмия дополнительный электрон, так же как и для переходных элементов, локализуется на энергетически более выгодной водородоподобной орбитали, а не на  $4f$ -орбитали. Исключение составляет европий, который при окрашивании переводится в двухвалентное состояние  $Eu^{2+}$  [31] (так же как и многие РЗ-элементы во фторидах щелочно-земельных металлов). Захват двух электронов на атомные оболочки для трехвалентных РЗ-ионов невозможен, поскольку это привело бы к возникновению нестабильной  $[ ]6s^1$ -конфигурации. Аналогично переходным элементам эти примеси не образуют во фториде кадмия глубокого состояния.

Таким образом, в рамках развиваемых нами представлений о природе центров In и Ga в кристалле  $CdF_2$  метастабильный характер непереходных и донорный характер переходных и РЗ-примесей находят естественное объяснение на основании самых общих квантово-химических соображений, что можно рассматривать как независимое (и достаточно убедительное) подтверждение этих представлений.

#### 4. Строение метастабильных центров

Рассмотрим еще одно существенное обстоятельство, относящееся к строению метастабильных центров во фториде кадмия. Релаксация решетки, обеспечивающая существование кулоновски невыгодного двухэлектронного состояния  $D_X$ -центра, в типичных полупроводниках имеет, как правило, неполносимметричный характер и обуславливает радикальную реконструкцию центра со

смещением примеси или ее лиганда из узла в область междоузлия [13,32,33].

Два электрона на валентной  $ns$ -оболочке глубокого центра  $Me^{1+}$  образуют так называемую неподеленную электронную пару, не принимающую непосредственного участия в формировании химической связи. Она стереохимически активна, т.е. направлена и требует определенного пространства для своего расположения [34], поэтому глубокий центр не может иметь характерную для замещаемой позиции кубическую симметрию. Таким образом, даже без построения конкретной модели центра можно ожидать, что и в данном случае образование двухэлектронного состояния сопровождается реконструкцией с понижением симметрии центра, чему должно благоприятствовать наличие в структуре флюорита междоузельных позиций.

Предположение о реконструкции центра объясняет и очень большую, превышающую 2 eV, энергию релаксации фотоионизованного глубокого центра (для галлия эта энергия составляет около 3 eV): маловероятно, чтобы столь значительная энергия была обеспечена полностью симметричной релаксацией решетки, как это предполагалось в [7,12,35,36]. Например, для  $F$ -центров в максимально ионных щелочно-галлоидных кристаллах стоксов сдвиг между полосами поглощения и люминесценции, характеризующий полностью симметричную релаксацию при изменении состояния центра, не превышает 2.1–2.2 eV (NaF, KF [37]). Большие значения энергии релаксации достигаются в том случае, когда изменение состояния центра сопровождается неполностью симметричным его искажением. Так, для переориентирующегося при возбуждении  $F_A$ -центра (ассоциированный с ионом Li  $F$ -центр) в KCl стоксов сдвиг составляет  $\sim 1.7$  eV, в то время как для  $F$ -центра в том же кристалле он равен  $\sim 1.1$  eV [37]. Подчеркнем в связи с этим, что для большой релаксации решетки существен не сам факт неполностью симметричного ее искажения, а радикальный характер реконструкции центра: для сравнительно "мягкого" янтеллеровского искажения ртутеподобных ионов в тех же матрицах типичные энергии составляют 0.3–0.8 eV [38]. Отметим также, что использованное выше понятие неподеленной пары относится к соединениям с достаточно выраженной ковалентной составляющей химической связи, в которых неподеленная пара компенсирует отсутствующую химическую связь. К чисто ионным кристаллам это понятие неприменимо. Поэтому основное состояние ртутеподобных примесей  $Me^{1+}$  в щелочно-галлоидных кристаллах ( $^1S_0$ ) в отличие от фторида кадмия сферически симметрично.

Таким образом, несмотря на разную координацию примеси, структуру кристалла-матрицы и достаточно сильное различие в характере химической связи, электронная структура и процессы трансформации метастабильных центров в классических полупроводниках с ковалентной и ионно-ковалентной связью и в преимущественно ионных кристаллах  $CdF_2$  с полупроводниковыми свойствами настолько близки, что это дает основание классифици-

ровать данные центры во фториде кадмия как истинные  $D_X$ -центры, идентичные их аналогам в типичных полупроводниках. Аналогия была бы полной, если бы было доказано, что образование глубокого центра сопровождается (обеспечивается) неполностью симметричным искажением его структуры. Как показано в предыдущем разделе, есть все основания ожидать подобной реконструкции центра. Последующие эксперименты и расчеты должны подтвердить это предположение.

Сам факт наличия двух зарядовых состояний примесного иона ( $Me^{1+}$  и  $Me^{3+}$ ), отличающихся на двойку по числу валентных электронов ( $\delta n = 2$ ), нетривиален для преимущественно ионного кристалла  $CdF_2$ , хотя для классических полупроводников подобные состояния являются обычными. Помимо  $D_X$ -центров в них ( $\delta n = 2$ ) следует упомянуть  $3d$ -примеси, для которых  $\delta n$  может быть равно трем ( $GaAs:Cr$ ). Наличие состояний, столь сильно отличающихся по своему заряду, является следствием значительной гибридизации орбиталей примесей с зонными состояниями. Имитируя по симметрии атомные состояния, подобная гибридизация трансформирует энергетическую шкалу ионизационных переходов из атомного масштаба в кристаллический и обеспечивает тем самым возможность реализации в полупроводнике ряда валентных (зарядовых) состояний, которые для свободных атомов очень сильно различаются по энергии (см. [39]). Существование в ионном полупроводнике  $CdF_2$  метастабильных  $D_X$ -центров показывает, что такая гибридизация состояний характерна и для него.

Мы признательны П.И. Федорову и А.С. Щеулину за полезное обсуждение ряда вопросов, затронутых в данной статье, а также Е. Лангеру, ознакомившему нас с результатами своих ранних исследований по фториду кадмия.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-02-19632).

## Список литературы

- [1] J.D. Kingsley, J.S. Prener. Phys. Rev. Lett. **8**, 315 (1962).
- [2] P.F. Weller. Inorg. Chem. **4**, 1545 (1965).
- [3] J.M. Langer, T. Langer, G.L. Pearson, B. Krukowska-Fulde, U. Pickara. Phys. Stat. Sol. (b) **66**, 537 (1974).
- [4] J. Corish, C.R.A. Catlow, P.W.M. Jacobs, S.H. Ong. Phys. Rev. **B 25**, 6425 (1982).
- [5] I.V. Murin, W. Gunsser. Sol. Stat. Ion. **53-56**, 837 (1992).
- [6] I. Kunze, P. Muller. Phys. Stat. Sol. (a) **13**, 197 (1972).
- [7] U. Pickara, J.M. Langer, B. Krukowska-Fulde. Solid State Commun. **23**, 583 (1977).
- [8] J.E. Dmochowski, W. Jantsch, J.M. Langer. Acta Phys. Pol. **A 73**, 247 (1988).
- [9] A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, B. Koziarska, J.M. Langer, A. Suchoski, I.I. Buczinskaya, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Appl. Phys. Lett. **67**, 31 (1995).
- [10] B. Koziarska, J.M. Langer, A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, A. Suchocki. Acta Phys. Pol. **A 88**, 1010 (1995).

- [11] А.С. Щеулин, Э.В. Милоглядов, А.И. Рыскин, Д.И. Стаселько, И.И. Бучинская, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. *Опт. и спектр.*, в печати.
- [12] J.M. Langer. *Rev. Sol. Stat. Sci.* **4**, 297 (1990).
- [13] D.J. Chadi, K.J. Chang. *Phys. Rev.* **B 39**, 10063 (1989).
- [14] J. Dmochowski, J.M. Langer, D. Dobosz. *Acta Phys. Pol.* **A 71**, 349 (1987).
- [15] J.E. Dmochowski, J.M. Langer, Z. Kalinski, W. Jantsch. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1735 (1986).
- [16] Y. Toyozawa. *Sol. Stat. Electron.* **21**, 1313 (1978).
- [17] Y. Toyozawa. *Physica* **B 116**, 7 (1983).
- [18] Y. Toyozawa. *Semicond. Isul.* **5**, 175 (1983).
- [19] A.S. Scheulin, A.I. Ryskin, K. Swiatek, J.M. Langer. *Phys. Lett. A*, in press.
- [20] S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, V.V. Romanov. *Appl. Phys. Lett.*, in press.
- [21] С.А. Казанский, А.И. Рыскин, В.В. Романов. *ФТТ* **39**, 7, (1997). *ФТТ 39* (в печати).
- [22] П.И. Федоров, М.В. Мохосоев, Ф.П. Алексеев. *Химия галлия, индия, таллия*. Наука, Новосибирск (1977).
- [23] П.И. Федоров, Р.Ч. Акчурин. *Индий. Металлургия*. М., в печати.
- [24] Л.Ф. Козин, А.Г. Егорова. *Тр. Ин-та органического катализа и электрохимии. Кинетика и механизм электродных реакций*. Наука, Алма-Ата (1980). Т. 21. С. 35.
- [25] K. Ishikawa, W.W. Warren. *Jr. Phys. Rev.* **B 20**, 900 (1979).
- [26] W.W. Warren. *Chem. Phys. Lett.* **96**, 505 (1983).
- [27] P.P. Fedorov. *Sol. Stat. Ion.* **84**, 113 (1996).
- [28] R.D. Shannon. *Acta Cryst.* **A 32**, 751 (1976).
- [29] P. Lagassie, J. Granee, J.-M. Reau. *Rev. Chim. Miner.* **24**, 328 (1987).
- [30] H. Bill. *The Dynamical Jahn–Teller Effect In Localized Systems* / Ed. Yu.E. Perlin and M. Wagner. Elsevier Sci. Publ. B. V. (1984). P. 709.
- [31] D. Hommel, J.M. Langer. B.Krukowska-Fulde. *Phys. Stat. Sol. (a)* **31**, K81 (1975).
- [32] J. Dabrowski, M. Scheffler. *Mat. Sci. Forum.* **83–87**, 735 (1992).
- [33] D.E. Onopko, A.I. Ryskin. *Phys. Lett. A* **208**, 244 (1995).
- [34] J. Galy, R. Enjalbert. *J. Sol. Stat. Chem.* **44**, 1 (1982).
- [35] J.M. Langer, U. Ognowska, A. Illen. *Inst. Phys. Conf. Ser.* **43**, 277 (1980).
- [36] J.E. Dmochowski, J.M. Langer. *The Physics of Semiconductors* / Ed. O. Engstrom. World Scientific, Singapore (1987). P. 867.
- [37] W.B. Fowler. *Physics of Color Centers*. Academ. Press (1968).
- [38] V.V. Hizhnyakov, N.N. Kristoffel. *The Dynamical Jahn–Teller Effect In Localized Systems* / Ed. Yu.E. Perlin and M. Wagner. Elsevier Sci. Publ. B. V. (1984). P. 383.
- [39] A. Zunger. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15**, 411 (1985).