

## UV-поглощение тонкопленочных систем $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{-RE (Sm, Yb)}$

© А.Л. Деспотули, Л.А. Матвеева

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: despot@ipmt-hpm.ac.ru

(Поступила в Редакцию 15 мая 1998 г.)

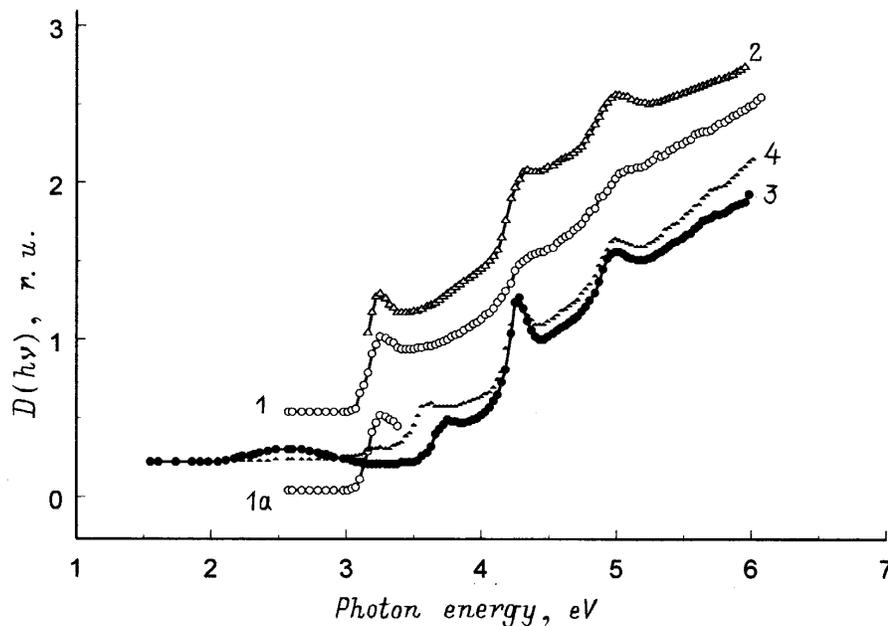
UV-спектры образцов, создаваемых вакуумным напылением тонких пленок Sm и Yb на пленки твердого электролита  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (300–350 K) толщиной 100–200 nm, содержат полосы сильного поглощения с максимумами в области 4.3 и 5.0 eV. После напыления Sm ( $\sim 5$  nm) ионная проводимость  $\sigma$  образцов уменьшается с  $\sigma_0$  до  $\approx 0.9\sigma_0$ , а параметр кристаллической решетки SE с 11.24 Å до  $\approx 11.15$  Å. Полуширина рентгеновских отражений при этом возрастает с  $0.5^\circ$  до  $0.8^\circ$ . Дальнейший рост концентрации Sm в образцах изменяет картину рентгеновской дифракции. При этом увеличивается поглощение в области полос 4.3 и 5.0 eV, возникает новый край поглощения 3.8 eV, а  $\sigma$  уменьшается до  $\sim 10^{-2}\sigma_0$ . Предполагается существование генетической связи между UV-полосами сильного поглощения в высокодефектных серебро-галлоидах системы  $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{-Sm(Yb)}$  и электронными переходами  $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s$  в свободных ионах  $\text{Ag}^+$ .

1. Твердый электролит (SE) — суперионный проводник  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  [1–3] — классический объект ионики твердого тела [4]. Соединение имеет рекордно высокую  $\text{Ag}^+$ -проводимость, что находит применение в технике. Влияние примесей на свойства  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  исследовалось в ряде предшествующих работ. В [5,6] такие исследования были предприняты в связи с проблемой суперионной проводимости и вопросом стабильности  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , сохранившими до настоящего времени свою актуальность. В [7] предложено создавать кристаллические структуры с высокими концентрациями примесных центров и своеобразными свойствами путем растворения подходящих металлов в каналах  $\text{Ag}^+$ -проводимости  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Возможность растворения редкоземельных металлов (RE) в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  была впервые продемонстрирована в [7–9]. Исследуемые образцы создавались вакуумным напылением тонких пленок Sm ( $\sim 5$  nm) на пленки  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (293–350 K). Оптическое поглощение образцов в спектральном интервале  $h\nu = 1.6\text{--}4.1$  eV и величина их ионной проводимости  $\sigma$  ( $\approx 0.9\sigma_0$ ) объяснены образованием допантов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ : Sm с концентрацией оптически активных центров (F-центры)  $\sim 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Согласно [9], в системе  $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{-Sm}$  при повышенном содержании Sm выделяется нестехиометрическая фаза с  $\sigma \ll \sigma_0$  и краем поглощения в области 3.6–3.8 eV. В литературе отсутствуют данные по UV-поглощению  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  в спектральном интервале 4.1–6 eV. В проекте [10] сделано предварительное сообщение об обнаружении полос сильного поглощения в UV-спектрах пленочных систем  $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{-RE (Sm, Yb)}$ . Высказано предположение, что точечные дефекты (F-центры) нарушают *pd*-гибридизацию валентных зон серебро-галлоидов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{-Re}$  и в этих условиях оказываются возможны ответственные за UV-полосы сильного поглощения электронные возбуждения, аналогичные возбуждениям  $\text{Ag}^+$ -центров щелочно-галлоидные кристаллы (ЩГК). В настоящей работе представлены экспериментальные результаты по UV-поглощению в серебро-галлоидах  $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{-RE (Sm, Yb)}$ . Объекты исследования впервые охарактеризованы данными рентгенофазового анализа.

2. Приемы создания образцов в вакууме  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr, а также эксперименты по определению оптического поглощения и  $\sigma$  в системе  $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{-RE (Sm)}$  описаны в [9]. Рентгенофазовый анализ пленок  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  толщиной  $l \approx 100\text{--}200$  nm и образцов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5\text{-Sm}$  ( $l \approx 100\text{--}200$  nm,  $l_{\text{Sm}} \sim 5\text{--}15$  nm весовой толщины) выполнен при 293 K на  $\text{CrK}_{\alpha,\beta}$ -излучении. Рентгенограммы получены по схеме Брэгга–Брентано за время  $\approx 3$  h. В пленках  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  отражения (110), (221) и (311) имели достаточную интенсивность уже при  $l \approx 100$  nm. Другие отражения SE также заметно превышали уровень фона при  $l \sim 200$  nm. Отношения интенсивностей основных отражений SE соответствовали литературным данным [11].

3. На рис. 1 (спектры 1, 1a и 2) показано характерное UV-поведение оптической плотности  $D(h\nu) = \lg(J_{\text{quartz}}/J_{\text{SE}})$  в исходных пленках  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (кварцевая подложка,  $l_1 \approx 100$  nm,  $l_2 \approx 200$  nm, один и тот же технологический цикл напыления) относительно кварцевого эталона. Спектры  $D(h\nu)$  пленок имеют особенности в области 4.3 и 5.0 eV, которые не соответствуют особенностям пробной зонной схемы  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , построенной в [12] по данным фотоэлектронной спектроскопии. Амплитуда изменений  $D(h\nu)$  в области 4.3 и 5.0 eV возрастает с увеличением  $l$ , т.е. определяется объемными свойствами материала и составляет  $\sim 1/10$  фундаментального поглощения.

После вакуумного осаждения Sm на пленки  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  фундаментальное поглощение SE уменьшается, но в области 4.3 и 5.0 eV возникают полосы сильного поглощения. Выявляется также хвост сильного поглощения, спадающего от 6 eV в сторону меньших  $h\nu$ . Для регистрации UV-полос использовали пары пленок  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  с  $l_1 \approx l_2$  и  $D_1(h\nu) \approx D_2(h\nu)$ . Относительную оптическую плотность такой пары  $D_r(h\nu) = \lg(J_1/J_2)$  определяли до и после осаждения RE на одну из пленок SE. Изменение относительной оптической плотности  $\Delta D_r(h\nu)$  в максимумах UV-полос  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ : Sm достигает  $\sim 1/5$  от фундаментального поглощения  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ .



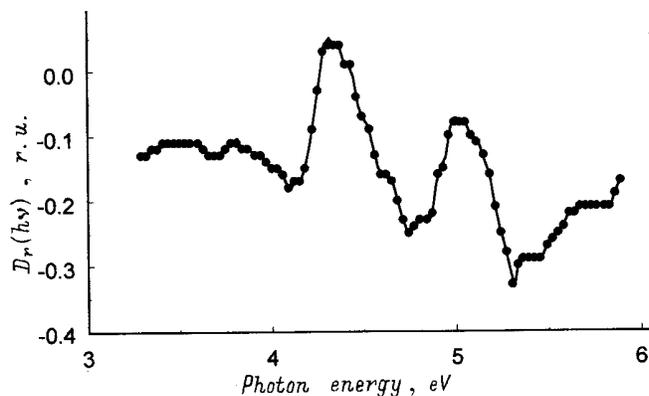
**Рис. 1.** Спектры  $D(h\nu)$  образцов (293 К) в системе RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>-Sm: 1 — исходная пленка RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> с  $l \approx 100$  nm. Ординаты увеличены на 0.5 по сравнению с экспериментальными данными; 1a — часть спектра 1 с экспериментальными значениями ординат; 2 — пленка RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> с  $l \approx 200$  nm. Ординаты точек увеличены на 0.2 по сравнению с экспериментальными данными; 3 — фаза с низким значением  $\sigma$ : на RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> (спектры 1 и 1a) при 350 К осажден Sm с  $l_{\text{Sm}} \approx 15$  nm; 4 — образец (см. спектр 3), 5 h хранения в сухом воздухе.

На рис. 2 показан спектр  $\Delta D_r(h\nu)$  образца RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:Sm с  $\sigma \approx 0.9\sigma_0$ , параметром решетки  $11.15 \pm 0.005 \text{ \AA}$  и полушириной рентгеновских отражений  $\approx 0.8^\circ$ . Соответствующие значения в исходной пленке RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> —  $\sigma_0$ ,  $11.24 \text{ \AA}$  и  $0.5^\circ$ . В RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:Sm относительная интенсивность отражений (221) и (110) или (221) и (311) примерно в 1.5 раза больше, чем в исходной пленке RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. Отражение (221) накладывается на сильное отражение (111)  $\beta$ -AgI. Отсюда следует возможность выделения AgI в процессе растворения RE в SE [9]. Согласно данным  $D(h\nu)$ ,  $\sigma$  и рентгеновской дифракции, в сухом воздухе образцы RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:RE восстанавливаются до исходного RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> за несколько дней (явление обсуждается в [9]).

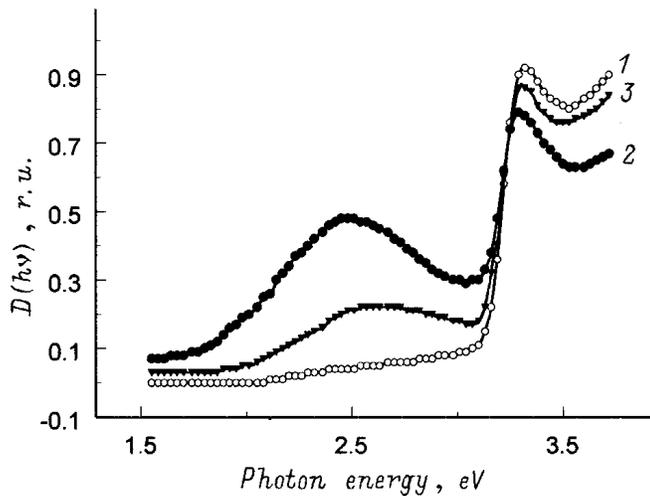
На рис. 3 показан спектр  $D(h\nu)$  RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:Yb в области  $h\nu = 1.6\text{--}4.1$  eV, который подобен спектру RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:Sm (см. рис. 1 в [9]) и содержит полосу сильного поглощения с максимумом 2.4 eV в области прозрачности SE (окрашивание). Для того же образца RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:Yb на рис. 4 показан UV-спектр  $\Delta D_r(h\nu)$ , содержащий полосы 4.3 и 5.0 eV. Представленные рисунки демонстрируют уменьшение фундаментального поглощения SE. Рассматриваемые явления не зависят от атомного номера RE. Таким образом, выполняется одно из необходимых условий отнесения полосы 2.4 eV к F-центрам. При хранении образцов в сухом воздухе UV-полосы сильного поглощения SE:RE показывают красный сдвиг  $\sim 0.05$  eV, который можно связать с увеличением параметра решетки.

На рис. 5 и 6 показаны спектры  $D(h\nu)$  и  $\Delta D_r(h\nu)$  образца с повышенным содержанием Sm. Спектр  $D(h\nu)$

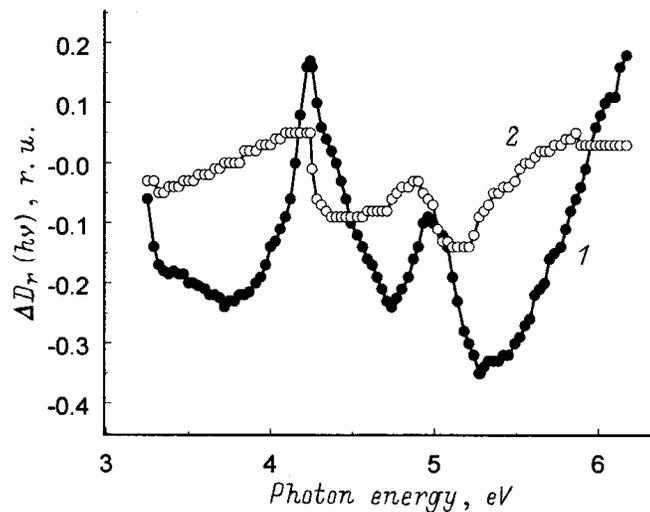
содержит два края поглощения: 3.3 eV (RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>) и 3.6 eV (фаза с низкой  $\sigma$ , сосуществующая с RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:Sm [9]). Спектр  $\Delta D_r(h\nu)$  содержит особенность в области края поглощения 3.6 eV, полосы сильного поглощения 4.3 и 5.0 eV, а также хвост сильного поглощения, спадающий от 6 eV в сторону меньших  $h\nu$ . В двухфазных образцах изменение оптической плотности в максимумах UV-полос достигает  $\sim 1/4$  от фундаментального поглощения RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. В таких образцах восстановление исходных спектров оптической плотности идет более медленно, чем в RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:RE.



**Рис. 2.** Спектр  $\Delta D_r(h\nu)$  пленок RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:Sm и RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> ( $l_{1,2} \approx 200$  nm) при 293 К. На RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> при 350 К осаждена пленка Sm с  $l_{\text{Sm}} \approx 5$  nm.



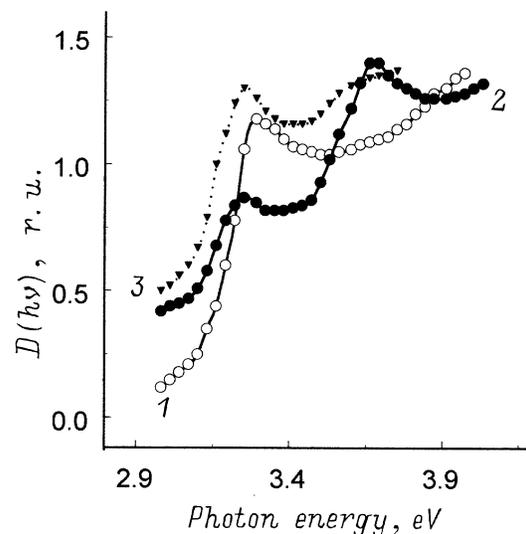
**Рис. 3.** Спектры  $D(h\nu)$   $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Yb}$  (293 K): 1 — исходная пленка  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  с  $l = 160$  nm; 2 — на  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (спектр 1) при 350 K осажден Yb с  $l_{\text{Yb}} \approx 4$  nm; 3 — образец (спектр 2), 43 h хранения в сухом воздухе.



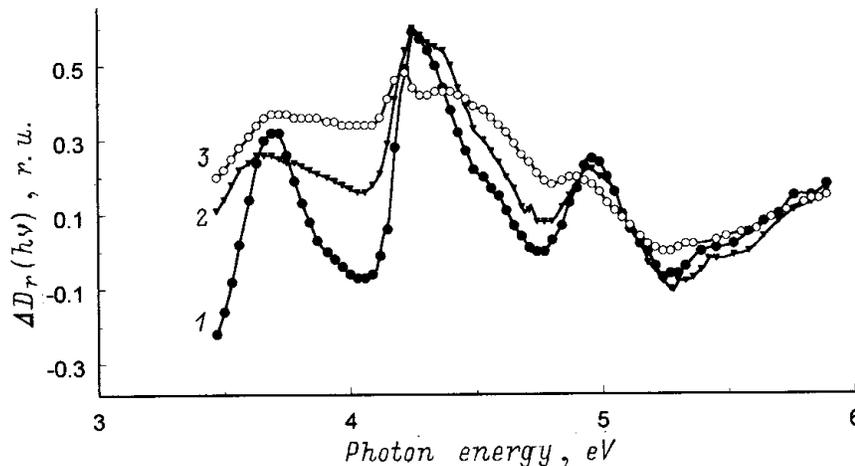
**Рис. 4.** Спектры  $\Delta D_r(h\nu)$  пленок  $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Yb}$  и  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ( $l_{1,2} \approx 160$  nm) при 293 K. На одну из пленок  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  при 350 K осажден Yb с  $l_{\text{Yb}} \approx 4$  nm: 1 — после осаждения Yb; 2 — 43 h хранения в сухом воздухе.

На рис. 1 спектры 3 и 4 соответствуют образцу, полученному после осаждения на исходную пленку  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (спектры 1 и 1a) достаточно толстой пленки Sm [9]. После извлечения из вакуума образец показывает  $\sigma \sim 10^{-2}\sigma_0$ , единственный край поглощения 3.8 eV, а также UV-полосы поглощения 4.3 и 5.0 eV. Изменение оптической плотности в максимумах полос достигает  $\sim 1/3$  фундаментального поглощения  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Картина рентгеновской дифракции образцов с краем поглощения 3.8 eV иная, чем у  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Отсутствует сильное отражение (110), появляется отражение с  $d = 7.14$  Å, которое можно было бы отнести к (210)  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$  [11],

но отсутствуют более сильные отражения (510), (121), (221) и (411)  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$ . Имеются также отражения с  $d = 3.72$  Å и 3.36 Å, которым в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Sm}$  отвечают отражения (221) и (311). Фаза с  $\sigma \sim 10^{-2}\sigma_0$  существует, по-видимому, в некотором интервале концентраций RE. Рис. 1 показывает смещение края поглощения фазы в область 3.6 eV после 5 h хранения образца на воздухе. Одновременно в спектре  $D(h\nu)$  появляется слабая особенность в области 3.3 eV, соответствующая краю поглощения  $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Sm}$ . Через 4 дня хранения образца в сухом воздухе спектр  $D(h\nu)$  показывает наличие  $\sim 30\%$   $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Sm}$  (параметр решетки 11.14 Å,  $\sigma \sim 10^{-2}\sigma_0$ ). При этом отражение с  $d = 7.14$  Å сменяется нерезким отражением с  $d = 7.35$  Å, которое невозможно отнести к  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ,  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$  или AgI. Появляется также слабое размытое отражение с  $d = 7.92$  Å, которому отвечает отражение (110)  $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Sm}$ . Через 5 дней  $\sigma$  увеличивается до  $\sim 7 \cdot 10^{-2}\sigma_0$ , а параметр решетки  $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Sm}$  до 11.16 Å. Отражение с  $d = 7.35$  Å становится слабым и в последующем исчезает. Отражение (110)  $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Sm}$  напротив все время усиливается. Согласно данным  $D(h\nu)$ , край поглощения фазы с низким значением  $\sigma$  присутствует в спектре и через 8 дней эксперимента, когда параметр решетки  $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Sm}$  возрастает до 11.19 Å, а  $\sigma$  — до  $0.5\sigma_0$ . При увеличении в образце доли  $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{Sm}$  полоса поглощения 2.4 eV в спектре  $D(h\nu)$  не возникает. Однако высокие значения  $D(h\nu)$ , на уровне  $\approx 0.2-0.3$  от скачка на края поглощения, сохраняются в области прозрачности SE. Поэтому можно предположить, что структурные превращения в образцах  $\text{RbAg}_4\text{I}_5-\text{Sm}$  сопровождаются образованием агрегатов точечных дефектов, включающих F-центры.



**Рис. 5.** Спектры  $D(h\nu)$  образцов в системе  $\text{RbAg}_4\text{I}_5-\text{Sm}$  (293 K): 1 — исходная пленка  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  с  $l \approx 220$  nm; 2 — двухфазный образец: на  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  при 350 K осажден Sm с  $l_{\text{Sm}} \approx 8$  nm; 3 — двухфазный образец, 10 дней хранения в сухом воздухе.



**Рис. 6.** Спектры  $\Delta D_r(h\nu)$  двухфазного образца (рис. 5) и пленки RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> ( $l_{1,2} \approx 220$  nm) при 293 К: 1 — исходный двухфазный образец; 2 — 10 дней хранения в сухом воздухе; 3 — 30 дней хранения в сухом воздухе.

Некоторые типы твердофазных источников тока, электрохимических приборов и устройств содержат границу RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>/Ag. Поэтому в заключение раздела отметим различную стабильность допантов RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:Ag (например, [13]) и RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:RE относительно разложения на AgI и Rb<sub>2</sub>AgI<sub>3</sub>. Мы напыляли в вакууме на пленки RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> с  $l_1 = 100$  nm и  $l_2 = 200$  nm пленки Ag одинаковой весовой толщины,  $l_{Ag} \approx 2$  nm. При этом в спектрах  $D_r(h\nu)$  необратимо появлялась слабая полоса экситонного поглощения AgI (3.0 eV), соответствующая выделению этого соединения в образце с  $l_1$ . При  $l_{Ag} \sim 5$  nm AgI присутствовал в обоих образцах, но в более тонком образце  $l_1$  его концентрация достигала уже  $\sim 50\%$ . Полученные данные указывают на противоположные знаки изменения свободной энергии SE при образовании допантов RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:Ag и RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:RE.

4. В работах [14–16] оптическую активность в RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> (в области 2.9–3.0 eV) связывали с электронными переходами  $4d^{10} - 4d^9 5s$  в ионах Ag<sup>+</sup>. В действительности это были экситоны AgI. В [17–19] показано, что AgI почти всегда присутствует в образцах RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>.

Полосы сильного UV-поглощения в системах RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>-RE близки по энергии к линиям квадрупольных переходов  $4d^{10} - 4d^9 s$  ( $^1S_0 - ^1D_2$ ,  $^3D_{1,2,3}$ ) в свободных ионах Ag<sup>+</sup> (4.9–5.8 eV). Возможна также аналогия с полосами слабого поглощения ("A".."D") ЩГК, допированных серебром. Хвост сильного UV-поглощения RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>-RE может в таком случае соответствовать полосам "F", "G", ... ЩГК:Ag. В ЩГК потеря ионами Ag<sup>+</sup>-центра инверсии в октаэдрических кластерах Ag<sup>+</sup>(Hal<sup>-</sup>)<sub>6</sub> и частичное снятие запрета на оптические возбуждения  $4d^{10}$ -электронов возможны при динамической или статической асимметрии центров [20–28]. Одна из возможных причин асимметрии — структурный дефект в ближнем окружении иона Ag<sup>+</sup> [22,26]. При увеличении ионных радиусов кристаллообразующих частиц и постоянной решетки поглощение и люминесценция

Ag<sup>+</sup>-центров ЩГК испытывают красное смещение. Например, согласно [22], полоса поглощения "D" в NaCl (постоянная решетки 5.6 Å) имеет максимум в области 6.4 eV, а в KI (7.1 Å) максимум полосы приходится на 5.5 eV. Как отмечено выше, красный сдвиг UV-полос сильного поглощения в SE:RE может быть связан с увеличением параметра решетки.

В литературе отсутствуют какие-либо определенные данные о селективном оптическом возбуждении  $d^{10}$ -электронов CuHal и AgHal [29]. Согласно [30], у этих галоидов волновые функции валентной зоны формируются перемешиванием  $p$ -функций Hal и  $d$ -функций металла. В [29,31–33], по данным фотоэлектронной спектроскопии, делается вывод о  $pd$ -гибридизации валентной зоны в AgHal, а в [13,34] — о сильной динамической  $pd$ -гибридизации в AgCl, AgBr и RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. Рост фундаментального поглощения в AgHal связывается с  $pd$ -гибридизацией валентной зоны [35]. Рис. 1 показывает, что фундаментальное поглощение RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> возрастает в спектральном интервале 3.3–6 eV.

Для ЩГК энергетические уровни Ag<sup>+</sup>-центров рассчитаны в молекулярном приближении в [23]. Учитывались ковалентные связи конфигураций  $4d^{10}$ ,  $4d^9 5s$  и  $4d^9 5p$  ионов Ag<sup>+</sup> с  $p$ -электронами шести ближайших ионов Hal<sup>-</sup> (см. также [27,28]). В элементарной ячейке RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> 16 ионов Ag<sup>+</sup> распределяются между 56 кристаллографическими позициями трех типов, в которых эти ионы имеют тетраэдрическое I<sup>-</sup>-окружение [3]. Точечные дефекты в RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>:Sm нарушают зонные состояния [10]. Поэтому в [11] делается предположение, что в серебро-галоидах RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>-RE возможны нарушения  $pd$ -гибридизации валентных зон и образование Ag<sup>+</sup>-центров, включающих в себя F-центр. Предполагается, что молекулярно-подобные орбитали таких центров ответственны за обнаруженные UV-полосы сильного поглощения.

Вопрос о возможном примесном происхождении особенностей 4.3 и 5.0 eV в исходных пленках RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> относится к последующим работам. Заметим, что спектры рентгеновской флуоресценции при полном внешнем отражении, несущие информацию о составе поверхностного слоя толщиной ~ 5 nm, были получены для пленок RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> на РФА ПВО-спектрометре ИПТМ РАН [36]. Показано присутствие в поверхностном слое исследуемых образцов суммарно ≈ 1% посторонних элементов, в частности Fe, Cu, Br.

Авторы благодарны В.В. Аристову за внимание и поддержку научного направления, В.К. Егорову за получение данных рентгеновской флуоресценции на РФА ПВО-спектрометре.

Выражаем благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы грантами 95-02-06322а и 98-03-32739а.

## Список литературы

- [1] В.В. Owens, J.K. Argue. *Science* **157**, 3786, 308 (1967).
- [2] J.N. Bradley, P.D. Greene. *Trans. Faraday Soc.* **63**, 424 (1967).
- [3] S. Geller. *Science* **157**, 3786, 310 (1967).
- [4] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [5] А.Л. Деспотули, Н.В. Личкова, Ф.И. Кукоз, В.Н. Загороднев. *ФТТ* **26**, 8, 2214 (1984).
- [6] В.Н. Загороднев, Н.В. Личкова, Е.Б. Якимов. *Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер.* **23**, 9, 1538 (1986).
- [7] А.Л. Деспотули. *Информ. бюл. РФФИ* **3**, 51 (1995).
- [8] А.Л. Деспотули, Л.А. Деспотули. *Сб. результатов МНТП России "Физика твердотельных наноструктур"*. ФИАН, М. (1996). 207 с.
- [9] А.Л. Деспотули, Л.А. Деспотули. *ФТТ* **39**, 9, 1544 (1997).
- [10] А.Л. Деспотули. Инициативный проект. РФФИ № 98-03-32739а (1997).
- [11] L. Bonpant, Y. Obaid, Y. Haget. *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 3, 203 (1977).
- [12] R.S. Bauer, B.A. Huberman. *Phys. Rev.* **B13**, 8, 3344 (1976).
- [13] А.В. Борис, С.И. Бредихин, Н.Н. Ковалева, Н.В. Личкова. *ФТТ* **31**, 4, 47 (1989).
- [14] S. Radhakrishna, K. Hariharan, M.S. Jagadeesh. *J. Appl. Phys.* **50**, 7, 4883 (1979).
- [15] K. Hariharan. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **12**, 11, 1909 (1979).
- [16] М.М. Афанасьев, В.Г. Гоффман, М.Е. Компан. *ЖЭТФ* **84**, 4, 1310 (1983).
- [17] S. Shandra, V.K. Mohabey. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8**, 576 (1975).
- [18] В.Н. Андреев, В.Г. Гоффман. *ФТТ* **25**, 11, 3480 (1983).
- [19] И.Х. Акопян, Б.В. Новиков, Т.А. Павлова, С.А. Соболева. *ФТТ* **38**, 8, 2406 (1996).
- [20] J.M. Conway, D.A. Greenwood, J.A. Krumhansl, W. Martienssen. *J. Phys. Chem. Sol.* **24**, 2, 239 (1963).
- [21] F. Zeitz. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 4, 328 (1951).
- [22] K. Fussaenger, W. Martienssen, H. Bilz. *Phys. Stat. Sol.* **12**, 1, 383 (1965).
- [23] W. Dultz. *Phys. Stat. Sol.* **34**, 1, 95 (1969).
- [24] K. Fussaenger. *Phys. Stat. Sol.* **34**, 1, 157 (1969).
- [25] Н.Е. Лушик, Ч.Б. Лушик. *Опт. и спектр.* **8**, 6, 839 (1960).
- [26] Н.Е. Лушик, Т.А. Кукетаев. *Опт. и спектр.* **25**, 6, 889 (1968).
- [27] Н.Н. Кристофель. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. Наука, М. (1974). 336 с.
- [28] S. Emura, S. Masunaga. *Phys. Rev.* **B49**, 2, 849 (1994).
- [29] F. Bassani, R.S. Knox, W.B. Fowler. *Phys. Rev.* **137**, 4A, A1217 (1965).
- [30] M. Cardona. *Phys. Rev.* **129**, 1, 69 (1963).
- [31] H. Takahashi, S. Tamaki, Y. Waseda. *Sol. Stat. Ionics* **31**, 55 (1988).
- [32] J. Tejada, N.J. Shevchik, W. Braun, A. Goldmann, M. Cardona. *Phys. Rev.* **B12**, 4, 1557 (1975).
- [33] M. Ostrov, A. Goldmann. *Phys. Stat. Sol.* **95b**, 2, 509 (1979).
- [34] R.S. Bauer, W.E. Spicer. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 18, 1283 (1970).
- [35] M.G. Mason. *Phys. Rev.* **B11**, 12, 5094 (1975).
- [36] В.К. Егоров, А.П. Зуев, Б.А. Малоков. *Изв. вузов. Цв. металлургия.* **5**, 54 (1997).