

ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ $\text{MeF}_2\text{-Ln}^{2+}$ И ДИНАМИКА ПРИМЕСНОЙ РЕШЕТКИ

И. В. Игнатъев и В. В. Овсянкин

Проведен анализ особенностей вибронной структуры спектров люминесценции и поглощения кристаллов $\text{MeF}_2\text{-Sm}^{2+}$ и Tm^{2+} , связанных с индуцированными примесью локальными искажениями динамики решетки.

Введение

Электронно-колебательные полосы, появляющиеся в спектрах поглощения или люминесценции примесных кристаллов, содержат богатую информацию о динамике реального (примесного) кристалла. В проводившихся до настоящего времени исследованиях структуры электронно-колебательных (ЭК) полос основное внимание было сконцентрировано на возможности теоретического описания спектров в рамках того или иного конкретного микромеханизма ЭК взаимодействия. Определенные успехи этого направления [1-3] позволяют перейти к исследованиям искажений динамики кристалла, индуцированных примесью, по ее вибронным спектрам. Возможность такой постановки задачи связана с тем, что из-за специфики ЭК взаимодействия возмущение колебаний, в целом малое для кристалла, может ярко проявиться в вибронных спектрах примеси. Последнее обусловлено тем, что примесный ион наиболее сильно взаимодействует с колебаниями ионов ближайшего окружения, т. е. как раз с теми колебаниями, которые возмущаются наиболее сильно.

В настоящей работе мы проведем анализ индуцированных примесью искажений динамики кристалла, основанный на исследовании вибронных спектров MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), активированных двухвалентными самарием и тулием. При выборе этой группы объектов нас привлекал ряд обстоятельств — высокая точечная симметрия примесного иона (O_h), изученность динамики решетки чистых кристаллов [4-6], уже имеющиеся экспериментальные и теоретические исследования структуры вибронных спектров люминесценции двухвалентного самария в кристаллах SrF_2 и BaF_2 [1, 2, 7, 18] и тулия в кристалле CaF_2 [3], существенно упрощающих в общем случае очень сложную задачу анализа общей формы и конкретных особенностей спектров.

Мы провели сравнительное экспериментальное исследование спектров поглощения и люминесценции в области вибронных повторений переходов ${}^5D_0(\Gamma_1) \Leftrightarrow {}^7F_0(\Gamma_1)$ иона Sm^{2+} в SrF_2 и BaF_2 и переходов ${}^2F_{5/2}(\Gamma_7) \Leftrightarrow {}^2F_{7/2}(\Gamma_7)$ иона Tm^{2+} в CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . Вибронные крылья, сопутствующие другим электронным переходам в этих системах (за исключением перехода ${}^5D_0 - {}^7F_1$ в $\text{MeF}_2\text{-Sm}^{2+}$), менее информативны с точки зрения локальной и псевдолокальной динамики вследствие размывания их структуры как за счет уширения электронной линии, так и переналожения вибронных крыльев от различных переходов.

Методики измерений
и результаты экспериментов

Исследованные нами кристаллы были выращены методом Стокбаргера из шихты состава $\text{MeF}_2 : 0.1 \text{ мол. \% LnF}_3$ с добавкой PbF_2 . Восстановление ионов тулия и самария до двухвалентного состояния достигалось прогреванием кристаллов в вакууме совместно с металлическим кальцием.

Спектры люминесценции записывались фотоэлектрическим методом с использованием в качестве спектрального прибора двойного монохро-

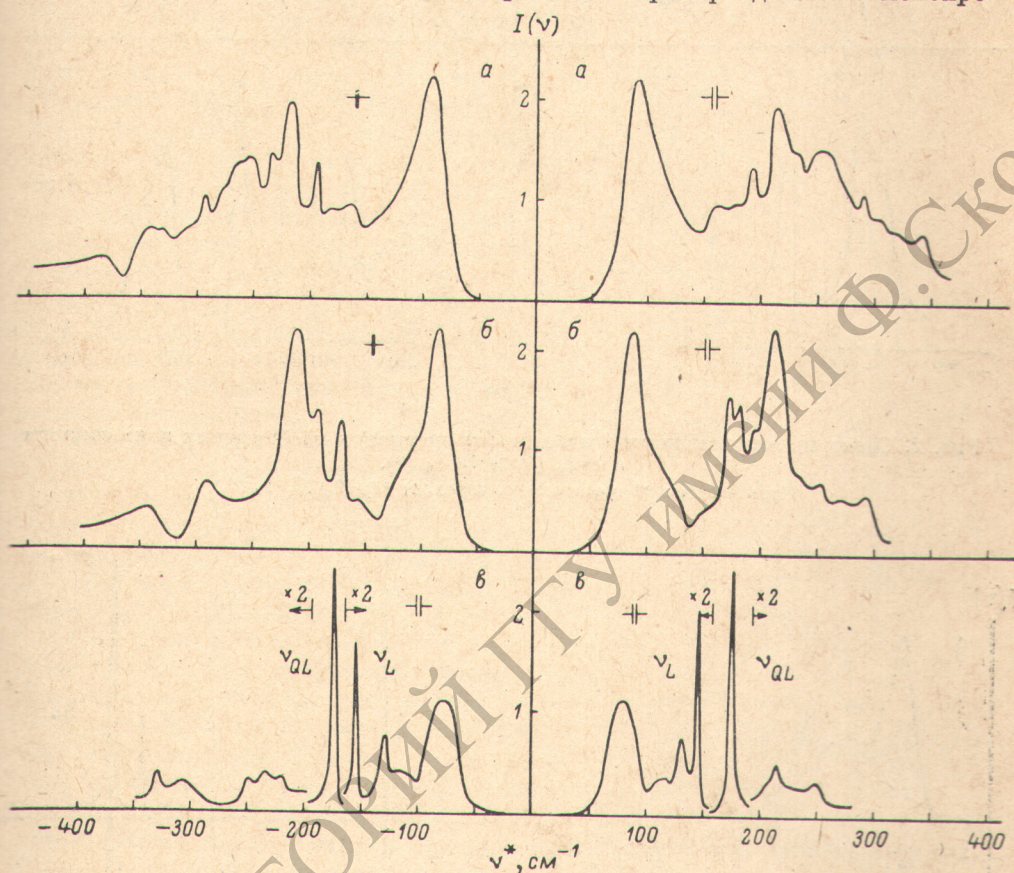


Рис. 1. Спектры люминесценции (слева от оси ординат) и возбуждения иона тулия в CaF_2 (а), SrF_2 (б) и BaF_2 (в).

Нуль частоты ν^* соответствует переходу ${}^2F_{7/2}(\Gamma_7) \rightleftharpoons {}^2F_{7/2}(\Gamma_7)$.

матора ДФС-24 с решетками 1200 штр./мм (линейная дисперсия $4 \text{ \AA}/\text{мм}$) при исследовании свечения самария и 600 штр./мм при исследовании тулия. При регистрации спектров поглощения использовалась методика записи спектров возбуждения с тем же спектральным прибором и с фосфороскопическим разделением люминесценции и возбуждающего света. В качестве источника света при этом использовалась лампа ДКСР-150 А мощностью 5 кВт. Все измерения проводились при температурах 7–10 К.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 1–5. Кривые представляют собой спектральные зависимости матричных элементов ЭК переходов, полученные из вибронных спектров поглощения и люминесценции коррекцией на спектральную чувствительность установки и делением спектра люминесценции на куб текущей частоты оптического перехода, однако для краткости мы будем называть их по-прежнему (вибронными) спектрами поглощения или люминесценции. По осям абсцисс на всех ри-

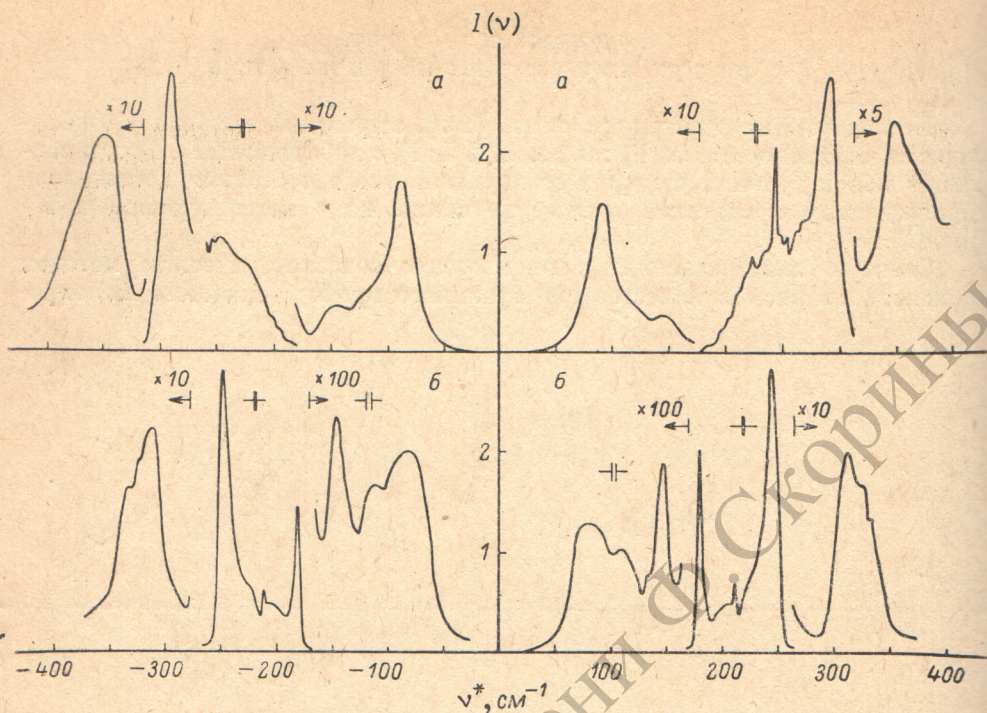


Рис. 2. Спектры люминесценции (слева от оси ординат) и возбуждения иона самария в SrF_2 (а) и BaF_2 (б).

Нуль частоты ν^* соответствует переходу ${}^3D_0(\Gamma_1) \rightleftharpoons {}^7F_0(\Gamma_1)$.

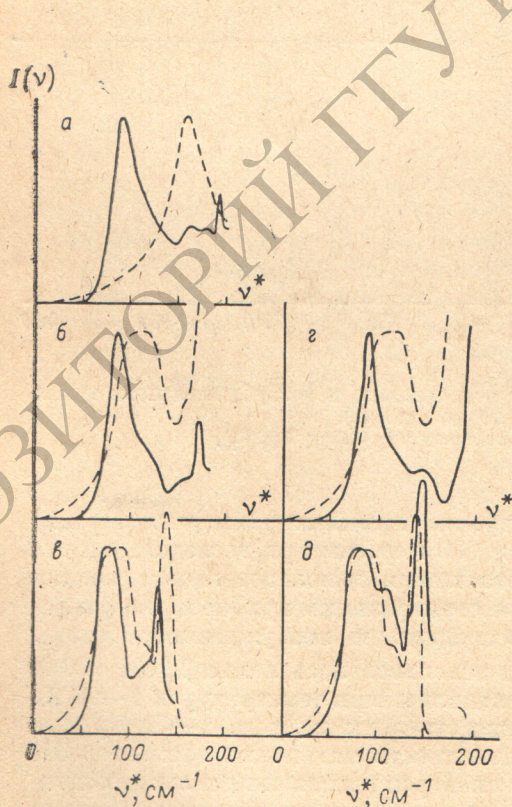


Рис. 3. Фрагменты спектров люминесценции кристаллов $\text{MeF}_2\text{-Ln}^{2+}$ (сплошная линия).

Штриховой линией показаны начальные участки фоновых плотностей чистых кристаллов [4-6]. а — $\text{CaF}_2\text{-Tm}^{2+}$, б — $\text{SrF}_2\text{-Tm}^{2+}$, в — $\text{BaF}_2\text{-Tm}^{2+}$, г — $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$, д — $\text{BaF}_2\text{-Sm}^{2+}$.

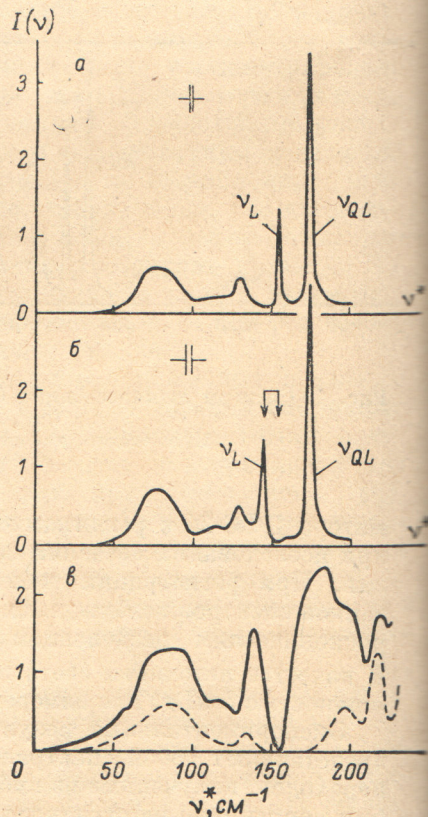


Рис. 4.

а — спектр люминесценции и б — спектр возбуждения кристалла $\text{BaF}_2\text{-Tm}^{2+}$, в — полная фоновая плотность Γ_{3d} (сплошная линия) и проективная плотность Γ_{3d} (штриховая линия) кристалла BaF_2 [4].

сунках отложены относительные частоты в обратных сантиметрах, отсчитываемые от соответствующих электронных линий; по осям ординат — произвольные единицы. Все вибронные спектры можно условно разбить на две части, обусловленные преимущественным вкладом акустических (до $150\text{--}200\text{ см}^{-1}$) и оптических колебаний кристалла. Далее в тексте будем называть эти области акустической и оптической областями вибронного спектра соответственно.

На рис. 1 представлены участки спектров люминесценции и возбуждения Tm^{2+} в CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 (сверху вниз), соответствующие вибронным повторениям электронного перехода ${}^2F_{5/2}(\Gamma_7) \rightleftharpoons {}^2F_{7/2}(\Gamma_7)$. Обратим сразу внимание на несколько характерных особенностей данных спектров, требующих специального обсуждения. Прежде всего бросается в глаза не тривиальное по своему характеру отличие вибронных спектров $\text{BaF}_2\text{-Tm}^{2+}$ от спектров $\text{CaF}_2\text{-Tm}^{2+}$ и $\text{SrF}_2\text{-Tm}^{2+}$, характеризующееся появлением двух интенсивных узких полос, доминирующих над остальной частью вибронного спектра. Другой интересной особенностью вибронных спектров является их функциональное сходство в акустической области и близость спектрального положения акустических максимумов для всех трех кристаллов ($91, 87$ и 79 см^{-1} для CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 соответственно), в то время как из данных нейтронного рассеяния [4-6] следует, что максимумы плотностей акустических фононов чистых кристаллов закономерно сдвигаются от 160 до 90 см^{-1} при переходе от CaF_2 к BaF_2 (рис. 3).

Попарное сравнение между собой спектров поглощения и люминесценции для всех трех кристаллов показывает достаточно хорошее выполнение правила зеркальной симметрии. Вместе с тем в спектрах имеются некоторые различия, которые нельзя считать обусловленными экспериментальными погрешностями или несовершенствами исследуемых систем. Последнее относится к кристаллу $\text{BaF}_2\text{-Tm}^{2+}$, в спектрах которого наблюдается аномальное поведение узкой полосы ν_L , изменяющей свое спектральное положение при переходе от спектра люминесценции ($\nu_L = 155\text{ см}^{-1}$) к спектру возбуждения ($\nu_L = 145\text{ см}^{-1}$).

Аналогичная картина наблюдается в спектрах поглощения и люминесценции двухвалентного самария в SrF_2 и BaF_2 (рис. 2). В спектрах $\text{BaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ наблюдается узкая вибронная полоса ν_{QL} с максимумом на частоте 180 см^{-1} , интенсивность которой в спектре поглощения приблизительно в полтора раза больше, чем в спектре люминесценции. Спектры люминесценции и поглощения $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ различаются незначительно.¹

Прежде чем перейти к обсуждению указанных особенностей вибронных спектров, отметим, что отношение интегральных интенсивностей электронных линий и сопутствующих им вибронных крыльев, полученное по спектрам поглощения и люминесценции тулия, приблизительно одинаково для всех кристаллов ($I_{эл.}/I_{вibr.} = (0.28 \pm 0.04)$), что говорит об одинаковой силе ЭК взаимодействия, (ответственного за формирование вибронного спектра.

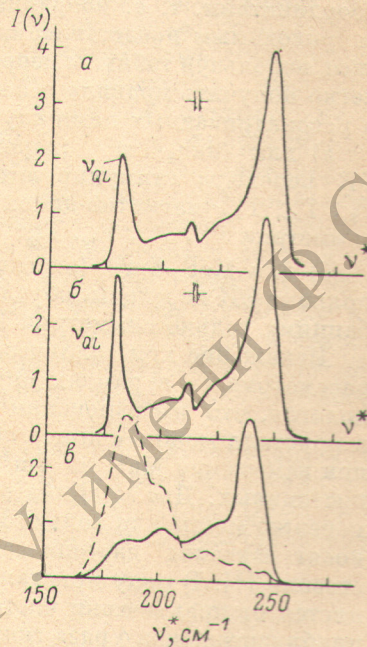


Рис. 5.

a — спектр люминесценции и *б* — спектр возбуждения кристалла $\text{BaF}_2\text{-Sm}^{2+}$, *в* — дипольная Γ_{4m} (сплошная линия) и октупольная Γ_{6m} (штриховая линия) проективные плотности фононов кристалла BaF_2 [1].

¹ Наблюдаемый в спектре поглощения узкий пик на частоте 242 см^{-1} , интенсивность которого меняется от образца к образцу, связан, по-видимому, с некубическими центрами.

Теоретический расчет этой величины для спектра люминесценции $\text{CaF}_2\text{-Tm}^{2+}$ [3] дал очень близкое значение (0.29). Аналогичной характеристикой для SrF_2 и BaF_2 с Sm^{2+} является отношение интегральных интенсивностей для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, которое также одинаково для обоих кристаллов ($I_{\text{эл.}}/I_{\text{вибр.}}=4$).

Обсуждение результатов

При обсуждении результатов мы будем пользоваться симметрическими координатами, т. е. координатами, преобразующимися по определенным неприводимым представлениям точечной группы центра [3]. В таком базисе, используя таблицы неприводимых представлений точечных групп [8], легко получить правила отбора по симметрии для ЭК переходов, которые в рассматриваемых нами случаях имеют следующий вид:

а) для $\text{MeF}_2\text{-Tm}^{2+}$ (переход ${}^2F_{5/2}(\Gamma_7) \rightleftharpoons {}^2F_{7/2}(\Gamma_7)$) электро-дипольные ЭК переходы стимулируются нечетными колебаниями симметрии Γ_{1u} , Γ_{3u} , Γ_{4u} , Γ_{5u} ; магнитно-дипольные ЭК переходы — четными колебаниями симметрии Γ_{1g} , Γ_{3g} , Γ_{4g} , Γ_{5g} ;

б) для $\text{MeF}_2\text{-Sm}^{2+}$ (переход ${}^5D_0(\Gamma_1) \rightleftharpoons {}^7F_0(\Gamma_1)$) возможны электро-дипольные ЭК переходы, обусловленные взаимодействием с нечетными колебаниями только симметрии Γ_{4u} .

Искажение кристаллических колебаний в окрестности примеси удобно рассматривать в рамках определенных модельных представлений, предполагая, что все изменения динамики решетки при внедрении примеси в кристалл можно считать обусловленными а) изменением массы катиона при замещении Me^{2+} на Tm^{2+} или Sm^{2+} и б) изменением упругих силовых постоянных. Два крайних случая дефектов, соответствующих только изменению массы или только изменению силовых постоянных, в литературе носят название изотопического или изобарического дефектов соответственно [9]. В ряду кристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2$ характер дефекта изменяется от практически чисто изотопического в системе $\text{CaF}_2\text{-Tm}^{2+}$ (тулий приблизительно в 4 раза тяжелее кальция, в то время как силовые постоянные изменяются на 10—15% [3]) до почти чисто изобарического в системах $\text{BaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ и $\text{BaF}_2\text{-Tm}^{2+}$, где изменение массы составляет всего 10—20%. Таким образом, имеется возможность проследить, к каким качественным изменениям динамики решетки и соответственно вибронных спектров приводит действие каждого из выделенных факторов по отдельности.

А. Изотопический дефект

Естественно ожидать, что изменение массы катиона отразится на тех колебаниях, в которых принимает участие сам примесный ион. К таким колебаниям относятся акустические колебания кристалла и оптические колебания преимущественно симметрии Γ_{4u} [3].

На рис. 3 представлены акустические области вибронных спектров люминесценции исследованных нами систем. Штриховыми линиями показаны плотности фоновых состояний соответствующих кристаллов, взятые из работ [4—6]. В результате можно сделать вывод.

1. При увеличении массы примеси по сравнению с массой замещающего катиона акустический максимум смещается в низкочастотную по отношению к акустическим колебаниям чистого кристалла область. В $\text{CaF}_2\text{-Tm}^{2+}$, где изменение массы максимально, смещение акустического максимума достигает соответственно своего наибольшего значения, равного 70 см^{-1} .

2. При равном изменении масс (ср. $\text{SrF}_2\text{-Tm}^{2+}$ и $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$) форма акустических максимумов практически идентична, а при малом изменении массы (см. $\text{BaF}_2\text{-Tm}^{2+}$ и $\text{BaF}_2\text{-Sm}^{2+}$) довольно хорошо воспроизводит форму фоновой плотности состояний кристалла. Это означает, что изменения динамики в акустической области спектра практически полностью обусловлены изменением массы.

3. Одновременно со смещением максимума происходит изменение его формы, характеризующееся, в частности, сужением акустической вибронной полосы и более крутым, чем возможный для идеального кристалла [10], законом спадания интенсивности ее низкочастотного крыла.

Подобные качественные изменения, происходящие в вибронных спектрах, предсказываются и достаточно хорошо описываются теорией псевдолокальных колебаний кристаллов [9], и в этом смысле приведенные спектры являются хорошей иллюстрацией известных положений теории.

Для количественного описания спектрального положения и формы псевдолокальных вибронных полос необходима полная информация о динамике чистой решетки. Привлекательным, однако, является получение некоторых количественных оценок на основе простой дебаевской модели, не требующей точного знания фононного спектра кристалла, известного с достаточной надежностью в настоящее время лишь для небольшого числа кристаллов. Априори можно ожидать, что дебаевская аппроксимация фононного спектра является не слишком плохой при описании акустического псевдолокального колебания, так как последнее эффективно взаимодействует с более или менее узким интервалом сплошного фононного спектра [9], и, следовательно, сложная структура высокочастотной фононной плотности состояний, не описываемая дебаевской моделью, здесь малосущественна. При этом следует учитывать, что псевдолокальное колебание симметрии Γ_4 взаимодействует лишь с кристаллическими колебаниями той же симметрии Γ_4 . Следовательно, аппроксимировать дебаевским спектром нужно не весь фононный спектр кристалла, а только плотность фононных состояний симметрии Γ_4 [9].

Оценим спектральное положение максимума псевдолокального акустического колебания для системы $\text{CaF}_2\text{-Tm}^{2+}$. В этом случае масса m' туля существенно больше массы m замещаемого им кальция ($Q = m'/m = 4.21$), и частота ω_0 псевдолокального колебания дается простой формулой [11]

$$\omega_0 = \frac{\omega_D}{\sqrt{3(Q-1)}}.$$

Среди нормальных колебаний комплекса LnF_8 лишь одно — Γ_{4u}^1 [12] — содержит движение примесного иона. Следовательно, псевдолокальное акустическое колебание взаимодействует лишь с такими колебаниями кристалла, которые включают колебания Γ_{4u}^1 . Такими колебаниями являются главным образом поперечные акустические колебания и оптические колебания, являющиеся их продолжением в модели расширенных зон. Следовательно, в качестве ω_D разумно использовать частоту ИК активного колебания $\omega_{\text{ТО}}^{\text{ИК}}$. Подставляя ее значение $\omega_{\text{ТО}}^{\text{ИК}} = 270 \text{ см}^{-1}$ [13], получаем $\omega_0 = 87 \text{ см}^{-1}$, что очень близко к экспериментальному (91 см^{-1}).

Для $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ и $\text{SrF}_2\text{-Tm}^{2+}$ приближение $Q \gg 1$ не справедливо, и оценку нужно проводить по более сложным формулам [11].

Для количественного описания изменений формы акустического максимума и деформаций спектра в оптической области, связанных с изотопическим характером дефекта, необходим учет реальной структуры фононного спектра и конкретизация механизма ЭК взаимодействия с псевдолокальными колебаниями. Расчет такого типа для $\text{CaF}_2\text{-Tm}^{2+}$ [3] привел к хорошему описанию положения и формы особенностей вибронного спектра.

В. Изобарический дефект

Отличие упругих силовых постоянных, связывающих РЗ ион с лигандами, от силовых постоянных чистых кристаллов не поддается такой простой и надежной оценке, как изменение массы катиона. Некоторое представление об изменении силовых постоянных в рассматриваемых системах можно получить, сравнивая радиусы редкоземельных ионов и замещаемых ими катионов (см. таблицу). Таблица и квантовомеханический расчет силовых

постоянных [15] показывают, что наиболее ярко выраженных эффектов изменения упругих постоянных следует ожидать в системах $\text{BaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ и $\text{BaF}_2\text{-Tm}^{2+}$. Представленные на рис. 1 и 2 спектры наглядно демонстрируют справедливость подобного заключения.

На рис. 4 и 5 показаны фрагменты вибронных спектров, в которых наблюдаются узкие полосы, являющиеся наиболее резко выраженным следствием искажения динамики решетки. Малая полуширина этих полос ($< 5 \text{ см}^{-1}$) позволяет предположить, что они порождаются колебаниями, захватывающими малое число координационных сфер примесного иона. Однако окончательное решение вопроса о степени локализации колебания требует знания фононного спектра чистого кристалла. При этом необходимым условием существования локального колебания является отсутствие на частоте колебания заметной плотности фононов, с которыми оно может эффективно взаимодействовать, т. е. плотности фононов той же симметрии, что и локальное колебание.

Для определения симметрии интересующих нас колебаний мы провели исследование зеемановской структуры узких вибронных полос в спектре люминесценции $\text{BaF}_2\text{-Tm}^{2+}$ в продольном и поперечном магнитных полях.

Отношение радиусов ионов Ln^{2+} и Me^{2+}
($R_{\text{Ln}^{2+}}/R_{\text{Me}^{2+}}$)

Ln	Me		
	Ca	Sr	Ba
Sm	1.19	1.04	0.87
Tm	1.09	0.96	0.80

Примечание. Данные по ионным радиусам взяты из работ [13, 14].

Анализ экспериментальных результатов показал, что вибронная полоса ν_L с максимумом на частоте 155 см^{-1} генерируется четным колебанием симметрии Γ_{3g} , т. е. данный переход является магнитно-дипольным. Вторая вибронная полоса ν_{QL} с максимумом на частоте 175 см^{-1} порождена взаимодействием иона тулия с нечетным колебанием симметрии Γ_{4u} или Γ_{5u} . Симметрию этого колебания легко уточнить (Γ_{4u}), воспользовавшись

данными расчета [3], согласно которым в вибронных спектрах $\text{MeF}_2\text{-Tm}^{2+}$ в основном участвуют колебания Γ_{4u} . Сравнение спектрального положения вибронной полосы ν_L (Γ_{3g}) со спектральным распределением фононной плотности Γ_{3g} [1] (рис. 4) показывает, что колебание ν_L ² попадает в энергетическую щель между акустическими и оптическими колебаниями чистого кристалла и является щелевым локальным колебанием. Подчеркнем, что отсутствие щели конечной ширины в полной плотности фононных состояний не помешало возникновению локального щелевого колебания.

Локальность колебания ν_L делает понятной причину смещения вибронного спутника ν_L на 10 см^{-1} в низкочастотную область при переходе от спектра люминесценции к спектру поглощения (рис. 4). Действительно, при изменении электронного состояния примеси (возбуждении иона) в этом случае происходит изменение на конечную величину силовых постоянных, связывающих примесный ион с лигандами и как следствие этого, изменение (перенормировка) спектра колебаний в ближайшей окрестности иона тулия, описываемая квадратичными по смещениям членами ЭК взаимодействия [16].

Вторая вибронная полоса (ν_{QL}) имеет подобную себе, близкую по форме и спектральному положению (180 см^{-1}) вибронную полосу в спектрах $\text{BaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ (рис. 5). Аналогичную узкую полосу наблюдал автор работы [17] в вибронном спектре люминесценции $\text{BaF}_2\text{-Dy}^{2+}$ на частоте 182 см^{-1} . Естественно предположить, что все эти полосы обусловлены взаимодействием примесного иона с колебанием одного и того же типа.

Для определения степени локализации колебания ν_{QL} привлечем к рассмотрению спектральную плотность фононов симметрии Γ_{4u} . В работе [1]

² Для краткости мы будем обозначать колебания теми же символами, что и соответствующие им вибронные полосы.

вычислены так называемые дипольная и октапольная плотности, в сумме достаточно хорошо воспроизводящие полную плотность Γ_{4u} . Из рис. 5, на котором представлены эти плотности, хорошо видно, что в области 180 см^{-1} имеется конечная плотность фононов Γ_{4u} , а следовательно, колебание ν_{QL} является псевдолокальным.

Вследствие большей делокализации колебания ν_{QL} по сравнению с колебанием ν_L порождаемые им вибронные полосы не изменяют своего спектрального положения в спектрах поглощения относительно спектров люминесценции (рис. 4,5) и лишь незначительно (на 7 см^{-1}) смещаются при изменении Ln^{2+} катиона. Тем не менее интенсивность вибронной полосы ν_{QL} чувствительна к электронному состоянию примеси (рис. 5), что говорит об изменении силы ЭК взаимодействия при возбуждении РЗ иона.

Наличием вибронных полос ν_L и ν_{QL} не исчерпывается все многообразие эффектов, связанных с изменением силовых постоянных в окрестности примеси. Так, например, расхождение формы и ширины вибронного акустического максимума в $\text{BaF}_2\text{-Tm}^{2+}$ с видом фононной плотности состояний (рис. 3) следует отнести за счет изменения упругих постоянных. Малое изменение силовых постоянных в $\text{CaF}_2\text{-Tm}^{2+}$ приводит к появлению в вибронном спектре узкой особенности ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$) на частоте 192 см^{-1} , наличие которой не объясняется в рамках модели изотопического дефекта [3]. Аналогичные особенности имеются в спектрах $\text{SrF}_2\text{-Tm}^{2+}$ и $\text{BaF}_2\text{-Tm}^{2+}$ на частотах 172 и 130 см^{-1} соответственно (рис. 1).

Выводы

Приведенное качественное рассмотрение вибронных спектров $\text{MeF}_2\text{-Ln}^{2+}$ показывает, что в этих системах реализуется широкий спектр различного типа явлений, связанных как с изменением массы катиона, так и с изменением упругих постоянных в дефектной области.

Для полуквантового описания искажения динамики решетки в акустической области в случае тяжелой примеси можно вместо реального спектра кристалла воспользоваться дебаевским спектром аппроксимирующим спектральную плотность фононов, эффективно взаимодействующих с псевдолокальным акустическим колебанием.

Параметры, характеризующие спектральное положение и интенсивность наблюдаемых в вибронных спектрах $\text{BaF}_2\text{-Ln}^{2+}$ узких полос, могут служить основой для полуэмпирического расчета локальных силовых постоянных.

Высокая чувствительность локальных и псевдолокальных колебаний к электронному состоянию примеси может служить тонким инструментом для исследования изменения силовых постоянных при возбуждении примеси.

В заключение авторы хотят подчеркнуть, что совокупность рассмотренных свойств кристаллов $\text{MeF}_2\text{-Ln}^{2+}$ делает их чрезвычайно интересными с точки зрения теоретического исследования динамики примесной решетки.

Авторы благодарны П. П. Феофилову за ценные советы и поддержку.

Литература

- [1] J. P. Hurrell, Z. Kam, E. Cohen. Phys. Rev., B6, 1999, 1972.
- [2] D. Kühner, M. Wagner. Z. Phys., 256, 22, 1972.
- [3] Ю. К. Воронько, А. Л. Ларионов, Б. З. Малкин. Опт. и спектр., 40, 86, 1976.
- [4] M. M. Elcombe, A. W. Pryor. J. Phys., C3, 492, 1970.
- [5] M. M. Elcombe. J. Phys., C5, 2702, 1972.
- [6] J. P. Hurrell, V. J. Minkiewicz. Sol. St. Commun., 8, 463, 1970.
- [7] E. Cohen, H. J. Guggenheim. Phys. Rev., 175, 354, 1968.
- [8] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz. Properties of the thirty two point groups. Publ. by the M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1963.

- [9] Н. Н. Кристофель. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. «Наука», М., 1974.
- [10] M. Wagner. Z. Phys., 214, 78, 1968.
- [11] Г. С. Завт. Тр. ИФА АН ЭССР, № 27, 69, 1964.
- [12] Б. З. Малкин. Уч. зап. Казанского унив., 128, 3, 1968.
- [13] Crystals with the fluorite structure. Ed. W. Hayes. Clarendon Press, Oxford, 1974.
- [14] W. Hayes, P. H. S. Smith. J. Phys., C4, 840, 1971.
- [15] Б. З. Малкин. В сб.: Парамагнитный резонанс, 12, 3, Казань, 1976.
- [16] Ю. Е. Перлин. Усп. физ. наук, 80, 553, 1963.
- [17] Z. J. Kiss. Phys. Rev., 137, A1749, 1965.
- [18] W. E. Von. В сб.: Физика примесных центров в кристаллах. Матер. междунар. семинара «Избранные проблемы теории примесного центра кристалла» под ред. Г. С. Завта), 343. Таллин, 1972.

Поступило в Редакцию 16 декабря 1976 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скоринны