

04,08

Исследование локальных парамагнитных центров перовскитоподобных кристаллов методом ЭПР

© В.Н. Воронов, Э.А. Петраковская

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: voronov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 20 августа 2012 г.

В окончательной редакции 25 сентября 2012 г.)

В монокристаллах ScF_3 (чистого и допированного), а также в кристаллах Rb_2KScF_6 , Rb_2KDyF_6 с перовскитоподобной структурой обнаружены и исследованы точечные нанодфекты (вакансии на месте трехвалентных катионов). Исследования локальных парамагнитных центров, которые не регистрируются рентгенографией, проводились методом ЭПР. Угловая зависимость спектров указывает на локальное искажение кубической симметрии кристаллов. Наличие дополнительной сверхтонкой структуры в наблюдаемых спектрах обусловлено делокализацией электронов по шести ионам F^- , образующим первый координационный полиэдр вокруг вакансии. Изученные кристаллы характеризуются большой электронной подвижностью и высокой скоростью электронов, зависящей от примеси. Высокая подвижность электронов катионного центра может быть косвенной причиной структурного фазового перехода в кристалле ScF_3 при воздействии одноосного давления.

Работа поддержана проектом НШ 4828.2012.2..

1. Введение

В настоящее время существует довольно много исследований и теоретических разработок, касающихся дефектов в твердом теле [1–15]. Точечные дефекты в структуре кристаллов из-за их малой величины и низкой концентрации трудно наблюдать непосредственно. Обнаруживать и изучать их приходится в основном по тому влиянию, которое они оказывают на физические свойства кристалла. Например, дефекты, представляющие собой анионные вакансии, захватившие избыточные электроны и отвечающие во многих случаях за окраску кристаллов (F -центры), обладают парамагнитными свойствами. M -центр образован двумя носителями электронов, захваченными на смежных анионных вакансиях. Он может рассматриваться как два смежных F -центра и как таковой является простейшим из F -агрегатных состояний, которые обсуждались в работах [6,10]. R -центр состоит из трех соседних F -центров. Дефекты такого типа наблюдаются в кристалле галогенида щелочного металла [8]. В оксидах щелочно-земельных металлов R -центры имеют различные зарядовые состояния [9]. Такого рода дефекты возможно обнаружить также методом ЭПР.

В работе [16] в рамках неэмпирической модели была рассчитана динамика решетки ScF_3 и изоморфных ему соединений AlF_3 , GaF_3 , FeF_3 в кубической фазе и показано, что в спектре колебаний этих кристаллов отсутствуют мнимые частоты. В спектре колебаний кристалла ScF_3 имеется слабодисперсионная ветвь (между точками R и M в зоне Бриллюэна) с аномально низким значением частоты. В этой ветви колебаний трехкратно вырожденной моде R_5 в точке R и невырожденным модам в направлении $R \rightarrow M$ (включая точку M) соот-

ветствуют колебания, в которых смещаются ионы фтора. Именно с конденсацией мод этой ветви колебаний связаны структурные фазовые переходы в большинстве галогенидов со структурой перовскита. В монокристалле ScF_3 структурные превращения не обнаружены в интервале от комнатной температуры до 4 К. Высказано также предположение о чувствительности фазовой диаграммы к структурным дефектам и примесям.

Фториды трехвалентных металлов принадлежат к семейству перовскитоподобных соединений с общей формулой ABX_3 (рис. 1), в которых отсутствуют катионы A . Рыхласть структуры в этих соединениях приводит к повышенной чувствительности к различным примесям и структурным дефектам. Структура типа эльпасолита получается из перовскитовой заменой каждого второго иона B на ион сорта B^* . Разные размеры B и B^* вносят изменения в кристаллическую решетку. Координационные многогранники из анионов, построенные вокруг катионов A , по сравнению с перовскитами искажаются;

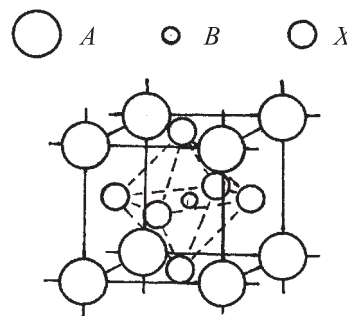


Рис. 1. Элементарная ячейка в структуре перовскита.

анионные октаэдры вокруг B и B^* становятся разными по величине.

С целью исследования природы и особенностей точечных дефектов, определяющих качество кристалла и его спектральные характеристики, в качестве модельных объектов предлагается использовать фтористые соединения с максимальной ионностью химических связей.

2. Синтез кристаллов

Синтез монокристаллов ScF_3 без добавок, а также кристаллов с примесями Al, Sb, Ga, Mg, Fe проводился из раствора в расплаве. В качестве растворителя использовался фтористый натрий. Смесь исходных реактивов, содержащая 40 mol.% ScF_3 , герметически запаивалась в платиновой ампуле с толщиной стенок 0.2 mm. Кристаллизация проводилась методом Бриджмена в вертикальной трубчатой печи с аксиальным температурным градиентом 10–20 K/cm из области 1400 K со скоростью ~ 1 mm/h. Рентгеноструктурный анализ показал соответствие полученных кристаллов структуре кубической фазы ScF_3 с параметром элементарной ячейки $a_0 = 4.01 \text{ \AA}$. Все кристаллы по результатам наблюдения в поляризованном свете были оптически изотропными [16] (что характерно для кубической симметрии) в области от комнатной температуры до 120 K.

В настоящей работе были получены также монокристаллические образцы Rb_2KFeF_6 , Rb_2KScF_6 и Rb_2KDyF_6 со структурой эльпасолита. Синтез соединений производился спеканием стехиометрических составов с последующим плавлением и кристаллизацией в платиновых лодочках в атмосфере аргона с 10 mol.% HF. Аксиальный градиент температуры в зоне кристаллизации составлял 10–20 K/cm, скорость кристаллизации 3.5 mm/h. Отобранные прозрачные незагрязненные блоки использовались для перекристаллизации методом Бриджмена без затравок в тонкостенных платиновых ампулах диаметром 10 mm с толщиной стенок 0.2 mm. Аксиальный градиент температуры в зоне кристаллизации ~ 20 K/cm, скорость кристаллизации 0.8 mm/h.

3. Результаты исследования методом ЭПР

В качестве регистрирующего метода был использован ЭПР, который позволил проверить изменение локальной симметрии в чистом кристалле ScF_3 , а также при внесении в структуру примесей, обуславливающих внутреннее давление в кристаллах. Кроме того, проводились также исследования перовскитоподобных кристаллов вида $A_2BV^*X_6$ со структурой эльпасолита. В дальнейшем в тех случаях, когда электроны, ответственные за парамагнитное поглощение, локализованы в веществе на дефектах или примесях, мы будем использовать один термин — „парамагнитный центр“. Если на парамагнитном центре локализовано несколько неспаренных электронов, то их взаимодействие с внутрикристаллическим

некубическим полем обычно приводит к дополнительному расщеплению уровней энергии. В этом случае говорят о тонкой структуре спектра ЭПР. Число линий тонкой структуры равно $2S$, где S — эффективный спин парамагнитного центра. Взаимодействие неспаренных электронов парамагнитного иона с ядерным спином приводит к дополнительному расщеплению спектральных линий — сверхтонкой структуре. Взаимодействие с ядрами соседних ионов кристалла называют дополнительным сверхтонким взаимодействием. ЭПР дает возможность решить такие вопросы, как вопрос о степени и характере делокализации неспаренного электрона, о его взаимодействии с другими электронами системы. Исследования проводились с использованием спектрометра Elexys E580 (Bruker) и спектрометра SE/X-2544 в диапазоне температур 293–77 K.

Изучались монокристаллы ScF_3 , а также ScF_3 с добавками Ga и Fe. Были также исследованы монокристаллы Rb_2KFeF_6 , Rb_2KScF_6 и Rb_2KDyF_6 со структурой эльпасолита. На рис. 2 приведен пример спектра ЭПР для кристалла с примесью Ga, полученный при 77 K.

На центральной линии спектра ($g = 1.998$) наблюдается дополнительная сверхтонкая структура (ДСТС) из семи компонент с расщеплением 8 Oe, обусловленных делокализацией электронов по шести ионам фтора, име-

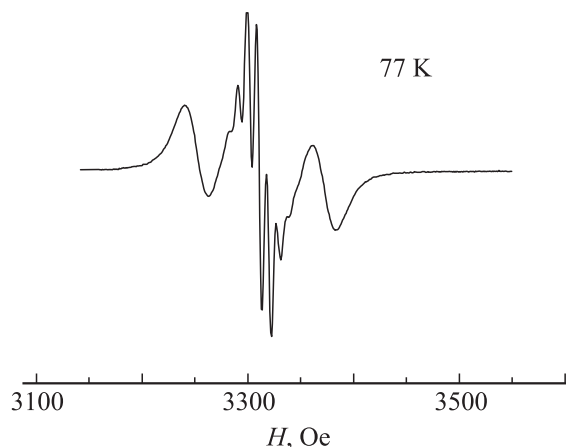


Рис. 2. Спектр монокристалла ScF_3 с примесью Ga.

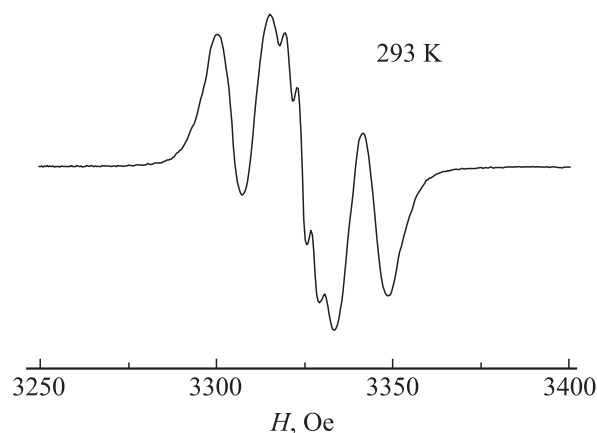


Рис. 3. Спектр ЭПР монокристалла ScF_3 без примеси.

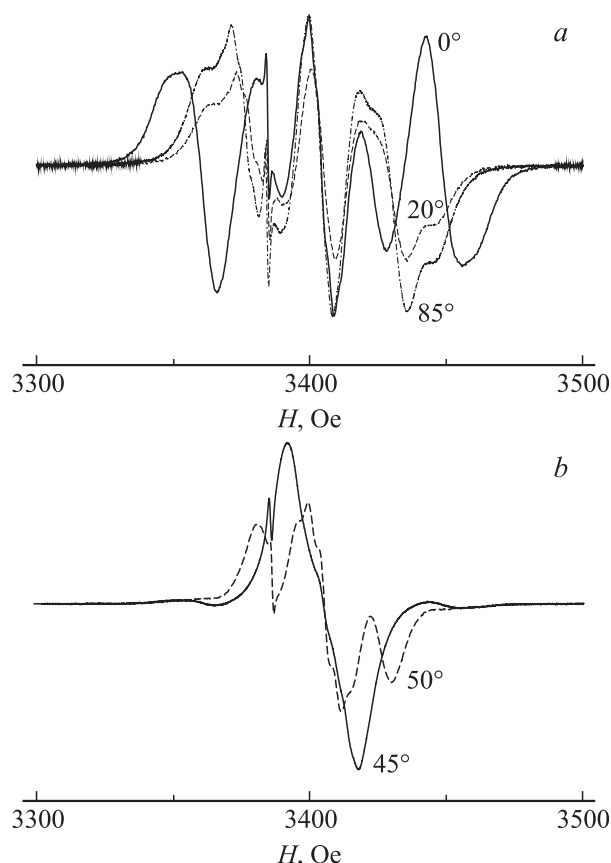


Рис. 4. Угловая зависимость спектра ЭПР монокристалла ScF_3 с примесью Ga. *a* — примеры спектров с наибольшим разрешением линий (вблизи параллельной и перпендикулярной ориентаций магнитного поля по отношению к осям искажения октаэдров), *b* — примеры спектров с наименьшим разрешением линий (вблизи 45° ориентации).

ющим ядерный спин $I = 1/2$. Подобный спектр наблюдается и в монокристалле ScF_3 без примесей (рис. 3).

На рис. 4 приводится угловая зависимость спектра монокристалла ScF_3 с примесью Ga в плоскости (100) при 293 К.

Как видно из угловой зависимости, спектр ЭПР принадлежит двум парамагнитным центрам в искаженной кубической позиции и состоит из двух триплетов. Боковые компоненты триплетов максимально расходятся на 120 Oe, когда направление магнитного поля совпадает с осью искажения позиции, и на 60 Oe в перпендикулярном оси искажения направлении (рис. 4, *a*). В промежуточном положении (45°) линии сливаются до одной уширенной линии (рис. 4, *b*). Для монокристалла без примеси наблюдается аналогичное поведение с расстоянием между компонентами ДСТС 4 Oe. Угловая зависимость спектра показывает, что оси искажения для каждого из этих триплетов взаимно перпендикулярны: максимальное расщепление одного сопровождается примерно в 2 раза меньшим расщеплением второго. При повороте на 90° они меняются местами. Максимальное расщепление триплета 90 Oe.

Для монокристалла ScF_3 с добавкой железа наблюдается более сложный спектр ЭПР (рис. 5). В этом случае хорошо видны три линии спектра, каждая из них состоит из семи слегка перекрывающихся компонент ДСТС. Центральная линия имеет g -фактор, равный 1.998. Наблюдается угловое изменение положения этих линий, что свидетельствует о локальном искажении кубической симметрии в месте расположения данного центра. При ориентации магнитного поля вдоль оси искажения (рис. 5, *a*) имеет место наибольшее расщепление спектра 217 Oe, а в перпендикулярном этой оси направлении ширина спектра уменьшается (рис. 5, *b*).

Расстояние между соседними компонентами ДСТС составляет 19–17 Oe. В этом случае в отличие от двух рассмотренных выше спектров делокализация электронов парамагнитного центра по шести ионам фтора проявляется для всех линий триплета. Наиболее четко она проявляется для центральной линии и частично перекрывается на боковых компонентах. По бокам спектра наблюдаются два семикомпонентных перехода, значительно более слабых по интенсивности. Их положение не зависит от ориентации кристалла, константа дополнительного сверхтонкого взаимодействия ДСТВ

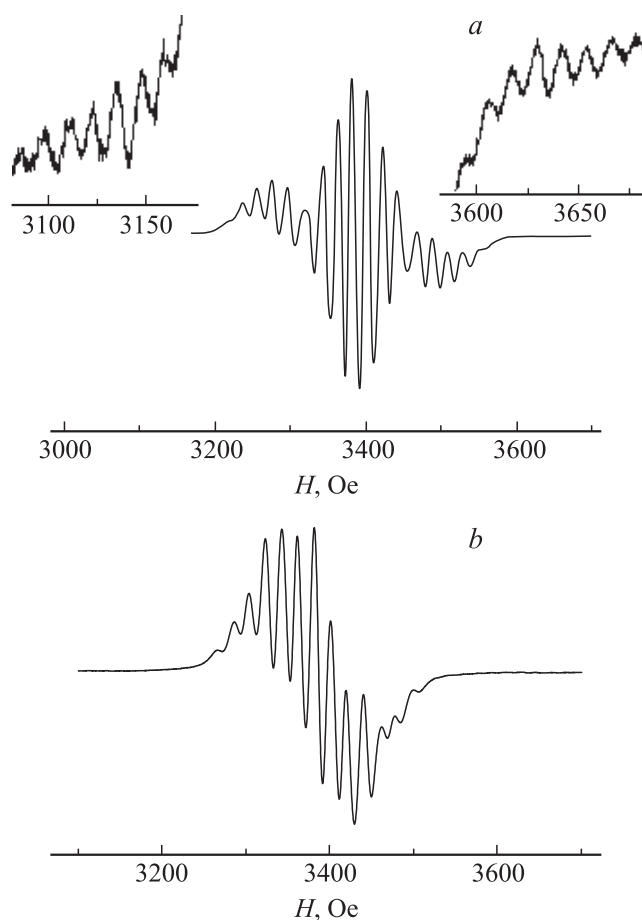


Рис. 5. ЭПР-спектр монокристаллического ScF_3 с примесью железа при ориентации магнитного поля параллельно (*a*) и перпендикулярно (*b*) оси искажения. На вставках — крылья спектра в увеличенном виде.

равна 13 Ое. Наблюдаемый спектр имеет сходство со спектром ЭПР центров окраски в BaF_2 [15], но структура в этом случае отличается от нашего варианта величиной электронного спина дефектного центра. Значительно меньшие по интенсивности боковые компоненты (вставки на рис. 5, *a*) возникают и в нашем случае, вероятно из-за взаимодействия одного из электронов с ядром Sc, который имеет ядерный спин $I = 7/2$.

Спектр ЭПР монокристалла Rb_2KScF_6 (рис. 6, *a*) подобен спектру монокристалла ScF_3 с примесью железа (рис. 5). В спектре наблюдается ДСТС для трех компонент, однако есть и отличие.

В центральной части спектра $g = 1.98$ присутствуют линии $g = 1.97, 1.99$ (рис. 6, *b*), которые можно приписать точечным дефектам, связанным с единичным электроном. На этих линиях нет ДСТС. Вероятно, это поверхностные дефекты, не связанные с октаэдрами фтора. Угловое изменение положения линий спектра свидетельствует о локальном искажении кубической симметрии в месте расположения этих центров. Максимальное расстояние между боковыми линиями триплетта $D = 248$ Ое. Расстояние между ДСТС-компонентами $a = 18.23$ Ое. Как и в случае с железом в ScF_3 , наблюдаются очень слабые боковые компоненты ДСТС (в высокополевой области), вероятно тоже связанные с ближайшим атомом скандия.

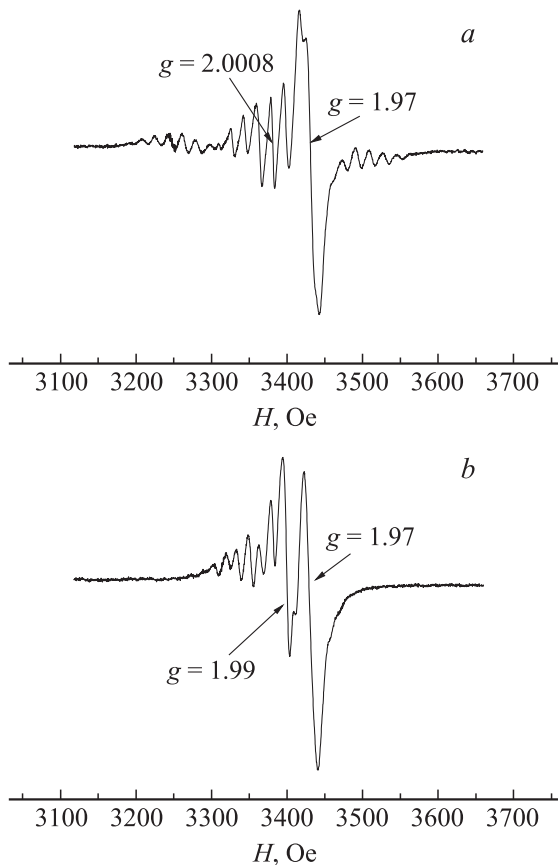


Рис. 6. ЭПР-спектр монокристалла Rb_2KScF_6 (*a*) и его угловое изменение (*b*).

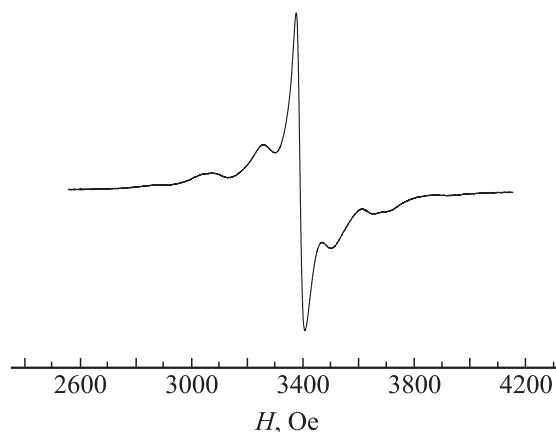


Рис. 7. ЭПР-спектр монокристалла Rb_2KDyF_6 .

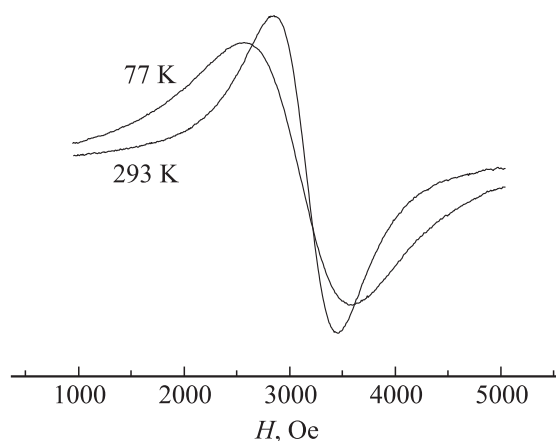


Рис. 8. ЭПР-спектр монокристалла Rb_2KFeF_6 .

Спектр монокристалла Rb_2KDyF_6 показан на рис. 7. Наблюдаемый спектр свидетельствует об отличии структуры дефекта в этом кристалле от предыдущих вариантов. При повороте кристалла на угол 20° от этой позиции боковые компоненты практически исчезают.

Положение центральной линии ($g = 1.99$) совпадает с одной из дублетных линий в скандиевом эльпасолите. При вращении кристалла положение центральной линии меняется незначительно. Максимальное расстояние между крайними компонентами 612 Ое. ДСТС не наблюдается; возможно, она просто не разрешается. Структура дефекта требует дальнейшего уточнения.

Спектр монокристалла Rb_2KFeF_6 с избытком ≈ 5 at.% железа (образец коричневого цвета) изображен на рис. 8. Спектр представлен линией $g = 2.04$ с шириной 602 Ое, что соответствует включению Fe^{3+} в структуру эльпасолита. Введение при синтезе указанного избытка железа обеспечивает достаточное количество парамагнитных центров в кристалле для дипольного взаимодействия между ними, которое уширяет линию резонанса. Температурное поведение спектра соответствует парамагнитному состоянию железа, хотя интенсивность уменьшается при понижении температуры. Намагниченность, равная площади резонансной линии, увеличивается за счет

уширения линии. Этот эффект связан с неоднородностью дипольного вклада.

Спектр монокристалла Rb_2KFeF_6 с примесью железа (3 at.%) розового цвета представлен линией $g = 2.04$ с шириной 680 Oe, аналогичной линии для образца коричневого цвета. Незначительное увеличение интенсивности спектра при понижении температуры также соответствует парамагнитному состоянию. В отличие от ScF_3 в этом кристалле не наблюдается линий, которые можно отнести к дефектным центрам. Хотя интенсивность для второго состава была слабой, есть вероятность перекрытия спектров.

Образцы эльпасолитов очень чувствительны к внешним воздействиям и окружающей их среде, они обладают способностью впитывать влагу. Спустя несколько месяцев после первых измерений спектры ЭПР были записаны повторно. В Rb_2KFeF_6 результаты воспроизводились, однако соединения с диспрозием и скандием совсем не дали спектров. После прогрева кристаллов в печи для удаления влаги в течение 8 h при 363 и 400 K для кристаллов Rb_2KScF_6 и Rb_2KDyF_6 соответственно спектры ЭПР по прежнему не наблюдались. Также был проведен эксперимент на кристаллах, отожженных при 473 K. К сожалению, и этот эксперимент не дал результата для Rb_2KDyF_6 , для кристалла же Rb_2KScF_6 был получен очень слабый сигнал. В ScF_3 спектр не изменился. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал отсутствие разрушения структуры в кристаллах Rb_2KScF_6 , Rb_2KFeF_6 . Следовательно, в кристалле Rb_2KScF_6 дефекты находились на поверхности. В соединении Rb_2KDyF_6 кристаллическая структура полностью разрушилась.

4. Вычисление энергии Гиббса

Дислокации и поверхности раздела всегда повышают свободную энергию кристалла, а введение некоторого количества точечных дефектов в кристалл, в основном идеальный, понижает его свободную энергию до минимального значения. С помощью экспериментальной зависимости теплоемкости монокристалла Rb_2KScF_6 от температуры [17] была построена расчетная кривая (рис. 9) и из нее вычислена свободная энергия Гиббса $\Delta G = 43\,165.5 - 315.56T$ [J/mol], где T — температура в градусах Кельвина.

Зависимость C_p от T рассчитана с помощью полиномиальной аппроксимации к полиному третьей степени. Затем, зная $C_p(T)$, мы вычислили изменение энергии Гиббса ΔG по следующим формулам:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT, \quad (2)$$

$$\Delta H(p = \text{const}) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT. \quad (3)$$

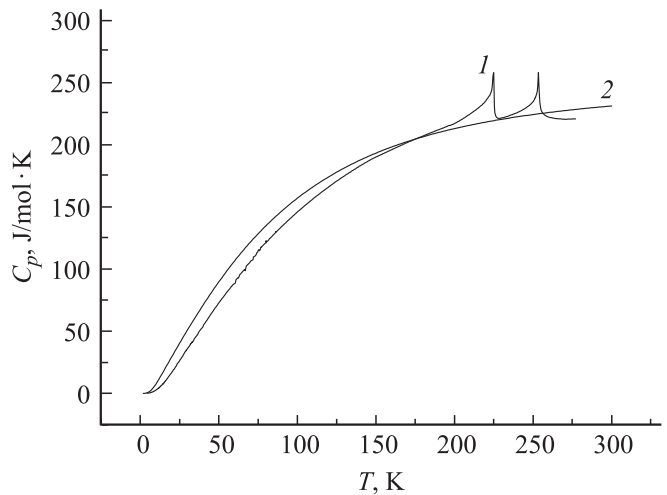


Рис. 9. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) зависимость изобарной теплоемкости монокристалла Rb_2KScF_6 от температуры.

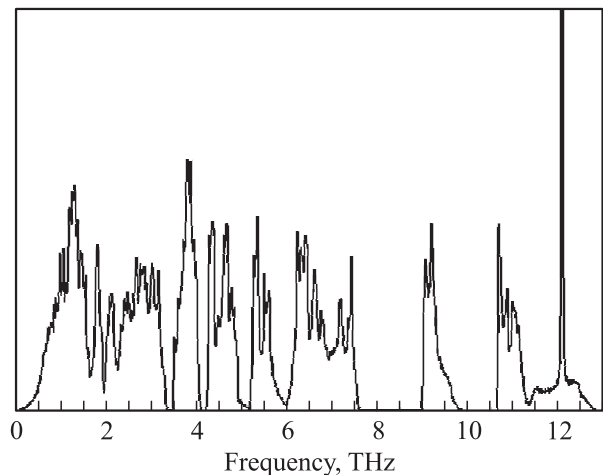


Рис. 10. Плотность фоновых состояний для монокристалла Rb_2KSrF_6 .

В рамках неэмпирической модели ионного кристалла с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов [18] были проведены расчеты динамики кристаллической решетки кристалла Rb_2KScF_6 в низкотемпературной моноклинной фазе с пространственной группой симметрии $P2_1/n$. На основе этих расчетов была найдена плотность фоновых состояний (рис. 10), с помощью которой вычислена температурная зависимость решеточной теплоемкости исследуемого соединения. Теплоемкость при каждой температуре вычислялась по формуле

$$C_v = nk_B \int_0^{\infty} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} g(\omega) d\omega. \quad (4)$$

В теоретическом расчете было получено следующее значение энергии Гиббса: $\Delta G = 44\,507.5 - 352.3T$ [J/mol].

Энергия Гиббса при температуре 277 К для кристаллов с дефектами и без них составляет $\Delta G = -44\,244.62$ и $-53\,079.60$ J/mol соответственно. Следовательно, в эльпасолите Rb_2KScF_6 преобладают поверхностные дефекты в связи с увеличением свободной энергии при внесении дефектов в кристалл. Это согласуется с нашим экспериментом, так как данный кристалл имеет чувствительную поверхность.

5. Обсуждение результатов

Мы предполагаем, что в монокристаллах ScF_3 с примесью Ga и в чистом кристалле без примесей имеются два R-центра (рис. 11). В монокристаллах с добавками Ga и Fe (рис. 2 и 5), а также в чистом кристалле ScF_3 (рис. 3) наблюдается семь характерных линий ДСТС, свидетельствующих о связи с шестью ионами F^- . Факт наличия многокомпонентного спектра, обусловленного делокализацией электрона по шести ионам F^- , указывает на то, что скорость делокализации, т.е. частота перехода спина из одного положения в другое, значительно больше, чем расстояние между компонентами ДСТС, выраженное в частотах. Эти кристаллы характеризуются большой электронной подвижностью и высокой скоростью электронов. Для образца с примесью Ga и чистого кристалла расстояния между линиями расщепления составляют 8 и 4 Ое соответственно; для кристалла, содержащего примесь Fe — 19 Ое. Следовательно, в этом случае скорость делокализации электронов наибольшая. По этой причине, вероятно, ДСТС наблюдалась в первых двух случаях только для центрального перехода при 77 К. Поскольку спин электрона неделим, делокализация неспаренного электрона в виде некоторого распределения спиновой плотности по молекуле может иметь место только в тех случаях, когда частота перемещения спина по ней значительно больше частоты нашего метода измерения. На основании литературных данных [19] делокализация электронов осуществляется с частотой, лежащей в интервале от 10^{14} до 10^6 с $^{-1}$. Действующее на образец электромагнитное поле меняется с частотой 10^{10} с $^{-1}$. Следовательно, делокализация электронов при наличии ДСТС должна наблюдаться в интервале от 10^{14} до 10^{11} с $^{-1}$.

В монокристаллах наблюдается угловая зависимость спектра, что указывает на локальные искажения симметрии кристалла, которые не регистрируются рентгенографией. Искажение кубической структуры, согласно нашим результатам, связано со сжатием или растяжением октаэдрической позиции в направлении (100). Поскольку мы наблюдали два центра с взаимно перпендикулярными осями искажения октаэдров, можно сделать вывод, что октаэдры с дефектными центрами поворачиваются по отношению друг к другу локально при сохранении в целом кубической структуры. Результаты исследования фазовых переходов в этом кристалле при гидростатическом давлении [16] показали наличие такого поворота в масштабе всего кристалла и неустойчивость кубической фазы.

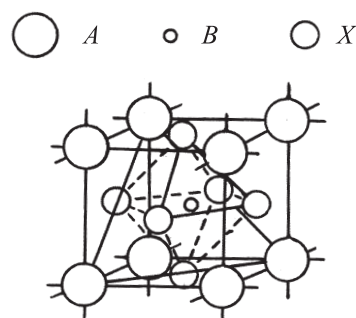


Рис. 11. Изображение R-центра в структуре перовскита на выделенной сплошными линиями грани октаэдра.

В структуре монокристалла Rb_2KScF_6 содержатся дефектные центры с $g = 1.99$, о чем свидетельствует спектр ЭПР (рис. 6). Все линии спектра имеют ДСТС из семи компонент на каждой линии триплета. Такая структура обусловлена делокализацией трех электронов по шести ионам фтора. Расстояние между компонентами (18 Ое) немного меньше, чем в Rb_2KFeF_6 (19 Ое). Этот факт свидетельствует о высокой подвижности электронов и в этом кристалле. Наблюдается угловое изменение положения линий триплета, что указывает на локальное искажение кубической симметрии в месте расположения этого центра. При сравнении угловых зависимостей Rb_2KFeF_6 и ScF_3 , судя по величине максимального расщепления спектра, можно утверждать, что искажения локальной симметрии дефектных центров, расположенных в октаэдрах фтора, имеют близкие значения (248 и 217 Ое).

На рис. 7 приведен спектр монокристалла Rb_2KDyF_6 в виде узкой линии для угла, равного 0° . Угловая зависимость спектров (45° , 90°) совпадает с угловой зависимостью для монокристалла ScF_3 (рис. 4). Различие состоит только в интенсивности центральной линии, которая перекрывает боковые компоненты при отклонении от 0° для Rb_2KDyF_6 . При вращении монокристалла положение боковых компонент меняется и при 90° совпадает со спектром при 0° . Это происходит за счет локального искажения структуры при наличии двух дефектов с перпендикулярными ориентациями, а также дополнительных дефектов со спином $1/2$. При этом расстояние между компонентами при максимальном расщеплении (соответствует ориентации магнитного поля вдоль оси искажения) для данного кристалла наибольшее: 612 Ое, что свидетельствует о максимальном искажении позиции по сравнению с другими соединениями.

Сигнал от эльпасолита Rb_2KFeF_6 (рис. 8) не дал новой информации о дефектах.

Сравнивая экспериментальную и расчетную зависимость теплоемкости монокристалла Rb_2KScF_6 от температуры (рис. 9), мы выявили увеличение свободной энергии, которое объясняется точечными дефектами, обнаруженными в кристалле. На основе этого факта сделано заключение, что в эльпасолите Rb_2KScF_6 преобладают поверхностные дефекты.

6. Заключение

Согласно данным ЭПР, исследованные кристаллы ScF_3 (в том числе допированные), а также ряд более сложных соединений со структурой эльпасолита имеют точечные дефекты, занятые электронами с общим спином $S = 3/2$, и характеризуются трехкомпонентной структурой спектра ЭПР. Эти центры характеризуются достаточно высокой подвижностью электронов, что позволило зафиксировать с помощью ДСТС их расположение в октаэдрах фтора, а также локальное искажение этих октаэдров. Наибольшая подвижность наблюдается в ScF_3 с добавкой железа. Наибольшее искажение октаэдрических позиций дефектов имеет место в Rb_2KDyF_6 . На втором месте ScF_3 с примесью железа и Rb_2KScF_6 . Исчезновение линий ЭПР дефектов в эльпасолитах после их выдержки на воздухе явно свидетельствует о поверхностном характере этих дефектов. В монокристалле Rb_2KFeF_6 с избытком железа присутствует также относящийся к дефектам R -центр (рис. 11). С помощью экспериментальной зависимости теплоемкости монокристалла Rb_2KScF_6 от температуры была вычислена свободная энергия Гиббса. При сравнении экспериментальных зависимостей теплоемкости монокристалла Rb_2KFeF_6 от температуры и расчетной зависимости (рис. 9) обнаружено увеличение свободной энергии при внесении дефектов в кристалл. На основе этого факта сделано заключение, что в эльпасолите Rb_2KScF_6 преобладают поверхностные дефекты.

Следует отметить, что в кристаллах ScF_3 , выращенных другим методом (из расплава) Д.Н. Каримовым (Институт кристаллографии, Москва), за что мы ему весьма благодарны, наблюдались те же дефектные центры, что и в нашем кристалле.

Список литературы

- [1] Х.Г. Ван-Бюрен. Дефекты в кристаллах. Мир, М. (1962). 584 с.
- [2] А. Келли, Г. Гровс. Кристаллография и дефекты в кристаллах. Мир, М. (1974). 496 с.
- [3] Г. Вергхейм, А. Хаусман, В. Заедер. Электронная структура точечных дефектов / Пер. с англ. Е.П. Степанова. Атомиздат, М. (1977). 208 с.
- [4] L.F. Mollenauer, S. Pan, S. Yngresson. Phys. Rev. Lett. **23**, 683 (1969).
- [5] H. Seidel. Phys. Lett. **7**, 27 (1963).
- [6] H. Pick. Z. Phys. **159**, 69 (1960).
- [7] C.Z. Van Doorn, Y. Haven. Phil. Res. Rep. **11**, 419 (1956).
- [8] А.М. Стоунхэм. Теория дефектов в твердых телах. Мир, М. (1978). Т. 1. 357 с.
- [9] A.E. Hughes, B. Henderson. Point defects in solids. Plenum Press, N. Y. (1972). V. 1. 381 p.
- [10] W.D. Compton, H. Rabin. Solid State Phys. **16**, 121 (1964).
- [11] W. Kanzig. Phys. Rev. **99**, 1890 (1955).
- [12] W. Ulrici. Phys. Status Solidi B. **40**, 557 (1970).
- [13] J.H. Beamont, W. Hayes W, D.L. Kirk, G.P. Summers. Solid State Commun. **6**, 903 (1968).
- [14] T.P.P. Hall. British J. Appl. Phys. **17**, 1011 (1966).
- [15] J. Arends. Phys. Status Sol. B **7**, 805 (1964).
- [16] К.С. Александров, В.Н. Воронов, А.Н. Втюрин А.Н., С.В. Горайнов, Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко, А.С. Крылов. ЖЭТФ **121**, 1139 (2002).
- [17] И.Н. Флеров, Р. Бурриель, М.В. Горев, П. Исла, В.Н. Воронов. ФТГ **45**, 160 (2003).
- [18] Е.Г. Максимов, В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. УФН **174**, 1145 (2004).
- [19] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.