

ИОННАЯ ФОТОПРОВОДИМОСТЬ СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ RbAg_4I_5 *М. В. Богатыренко, С. И. Бредихин**Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовока, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 6 декабря 1996 г.

Обнаружено и изучено новое явление — влияние освещения на величину ионной проводимости и активационную энергию для миграции мобильных Ag^+ -катионов в суперионных кристаллах RbAg_4I_5 . Показано, что обратимые изменения величины ионной проводимости при освещении суперионных кристаллов светом связаны с обратимыми изменениями структуры электронных центров и полей упругих напряжений вокруг этих центров. Исследовано влияние упругой деформации на процесс ионного транспорта и активационную энергию для диффузии мобильных серебряных катионов. Обнаружено и изучено явление фотостимулированного восстановления величины ионной проводимости после ее изменения, вызванного предварительным освещением суперионных кристаллов RbAg_4I_5 светом $\lambda \simeq 430$ нм. Показано, что восстановление ионной проводимости связано с внутрицентровым возбуждением комплексов, создаваемых в результате предварительного освещения исследуемых образцов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Суперионные проводники — твердые тела, представляющие особый класс объектов, в которых при температурах, значительно ниже температуры плавления, наблюдается структурное разупорядочение одной из ионных подрешеток. Широкий интерес к исследованию суперионных проводников связан с рядом необычных, во многом парадоксальных, свойств этих соединений и, в первую очередь, с их аномально высокой ионной проводимостью. Отличительной особенностью суперионных кристаллов является наличие двух типов носителей заряда: электронов и ионов. Взаимодействие ионной и электронной подсистем приводит к целому ряду принципиально новых явлений и эффектов, существующих в суперионных кристаллах [1, 2]. Тем не менее в настоящее время отсутствуют сведения о возможных причинах и механизмах влияния электронной подсистемы на процесс ионного транспорта. Настоящая работа является первым шагом в этом направлении. Целью данной работы явилось изучение одного из проявлений взаимодействия ионной и электронной подсистем, а именно, изучение влияния возбуждения электронных центров на ионный транспорт в суперионных кристаллах RbAg_4I_5 .

Наиболее ярко характерные свойства суперионных материалов проявляются у веществ, получивших название «материалы с расплавленной катионной подрешеткой». У наиболее типичного представителя этой группы — кристаллов RbAg_4I_5 — наблюдаются минимальные значения энергии активации для движения мобильных катионов ($\Delta E_a \simeq 0.1$ эВ) и максимальные величины ионной электропроводимости $\sigma_i \simeq 0.32$ (Ом·см)⁻¹ при комнатных температурах [3]. Кристаллы RbAg_4I_5 в зависимости от температуры могут находиться в одном из трех фазовых состояний: α , β и γ . Высокотемпературная кубическая α -фаза существует при температурах выше 209 К. С понижением температуры при $T_1 = 209$ К происходит фазовый переход первого рода

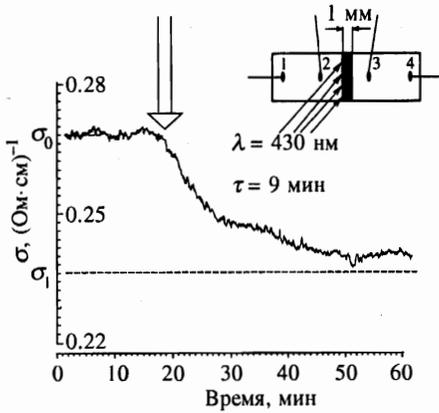


Рис. 1. Влияние освещения на величину ионной проводимости кристалла RbAg_4I_5 (стрелкой показан момент включения света с длиной волны $\lambda \approx 430$ нм)

в ромбоэдрическую β -фазу. Обе α - и β -фазы являются суперионными фазами. При $T_2 = 122$ К происходит фазовый переход первого рода в гексагональную, несуперионную γ -фазу. Формально в суперионных кристаллах, так же как и в классических ионных кристаллах, процесс ионной миграции может быть описан с помощью модели простых скачков. При этом температурная зависимость ионной проводимости имеет ариениусовский характер и описывается выражением

$$\sigma_i = n_i (Ze)^2 \frac{D_0 \exp(-\Delta E_a / kT)}{kT}, \quad (1)$$

где n_i — концентрация проводящих ионов, Ze — заряд ионов, ΔE_a — энергия активации. В суперионной α -фазе кристаллов RbAg_4I_5 все ($n_i = 10^{22} \text{ см}^{-3}$) Ag^+ -катионы разупорядочены и участвуют в ионной проводимости. Следовательно, ситуация в суперионных проводниках должна радикально отличаться от случая полупроводников, где основным фактором, приводящим к изменению их электропроводности при освещении, является изменение концентрации носителей заряда в результате генерации неравновесных носителей. Это значит, что единственно возможным фактором, приводящим к изменению ионной электропроводности при освещении суперионных кристаллов RbAg_4I_5 , может стать изменение подвижности мобильных Ag^+ -катионов. С целью обнаружения такого явления в настоящей работе изучено влияние освещения на величину ионной проводимости и активационную энергию для движения мобильных Ag^+ -катионов.

2. ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ RbAg_4I_5

Исследования проводились на кристаллических образцах RbAg_4I_5 , выращенных из расплава методом зонной плавки. Специальные методы очистки и оптимальные условия кристаллизации позволили снизить содержание контролируемых примесей тяжелых металлов в образцах до концентраций меньших чем $10^{-4}\%$. Исследования проводимости проводились четырехконтактным методом на переменном токе. Серебряные точечные контакты непосредственно перед экспериментом вплавлялись в образец. Качество

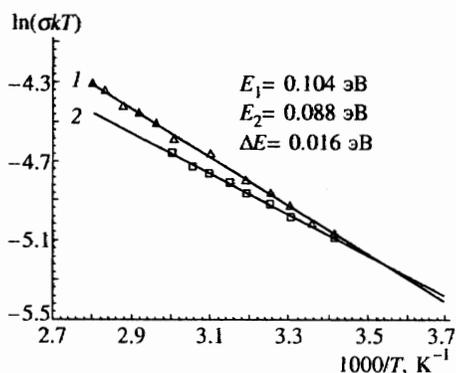


Рис. 2

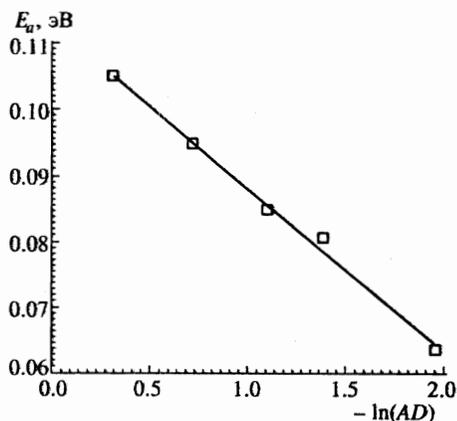


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости логарифма величины ионной проводимости от обратной температуры для исходного кристалла $RbAg_4I_5$ (1) и этого же образца после облучения его светом с длиной волны $\lambda \approx 430$ нм (2)

Рис. 3. Зависимость величины энергии активации E_a от логарифма предэкспоненты, $\ln(AD_0)$, измеренная для исходного кристалла после облучения его светом и в процессе обесцвечивания кристалла

контактов контролировалось по частотной зависимости электропроводности. Величина ионной электропроводности определялась на частоте $\sim 10^4$ Гц из наклона вольт-амперной характеристики. Для измерения температурной зависимости величины ионной проводимости образец помещался в оптический термостат, позволяющий изменять температуру от 77 до 450 К. Для освещения образцов использовалась ксеноновая лампа ДКСШ-120 и светосильный монохроматор МДР-12. Посредством оптической системы выходящий из монохроматора свет фокусировался в области между потенциальными контактами в световое пятно с размерами ~ 0.5 мм \times 3 мм (рис. 1).

Проведенные в работе исследования показали, что освещение суперионных кристаллов $RbAg_4I_5$ светом ($\lambda \approx 430$ нм), приводящим к возбуждению электронных центров, сопровождается обратимым изменением величины ионной проводимости. В качестве иллюстрации на рис. 1 показано, что освещение образца $RbAg_4I_5$ при комнатной температуре светом с длиной волны $\lambda \approx 430$ нм сопровождается уменьшением величины ионной проводимости. При этом постоянная времени τ установления нового значения проводимости оказалась порядка $\tau \approx 9$ мин. Из рис. 1 видно, что новое значение проводимости (σ_1) остается практически неизменным при фиксированной интенсивности облучения. Выключение освещения сопровождается восстановлением исходного значения ионной проводимости (σ_0). Следует отметить, что обратный процесс релаксации является более медленным и восстановление исходного значения ионной проводимости σ_0 занимает десятки часов.

С целью изучения механизма влияния освещения на величину энергии активации для диффузии серебряных катионов нами были проведены температурные измерения проводимости в интервале 280–420 К. На рис. 2 приведены зависимости логарифма величины ионной проводимости от обратной температуры для исходного кристалла

RbAg_4I_5 и для этого же образца после облучения его светом с длиной волны $\lambda \simeq 430$ нм. Видно, что облучение образца приводит к уменьшению активационной энергии для миграции катионов серебра. После выключения освещения происходит восстановление величины энергии активации. Измерения величин энергии активации E_a и логарифма предэкспоненты, $\ln(AD_0)$, в процессе релаксации ионной проводимости к исходной величине σ_0 показали, что они изменяются скоррелированным образом (рис. 3) в рамках компенсационного закона или правила Мейера–Нельделя [4]

$$\ln(AD_0) = (43 \pm 3)\Delta E_a - (3.6 \pm 0.01). \quad (2)$$

Рассмотрим возможные механизмы влияния освещения суперионных кристаллов RbAg_4I_5 на величину их ионной проводимости. Ранее нами было обнаружено явление фотостимулированного изменения локальной концентрации мобильных Ag^+ -катионов в освещаемой области суперионного кристалла RbAg_4I_5 [2]. Было установлено, что освещение локальной области кристалла RbAg_4I_5 светом ($\lambda \simeq 430$ нм) с энергией, соответствующей возбуждению электронных центров, приводит к генерации неравновесных электронов в зоне проводимости. Мобильные Ag^+ -катионы в силу их большой концентрации в суперионной α -фазе экранируют электростатическое взаимодействие между ионизованными центрами и возбужденными электронами, вследствие чего возникают диффузионные потоки электронов и катионов из освещаемой области в объем образца. Возникновение вакансий катионов серебра $[V]_{\text{Ag}^+}^-$ и дырок в облучаемой области кристалла сопровождается созданием центров типа $h^+[V]_{\text{Ag}^+}^-$, аналогичных центрам окраски в аддитивно окрашенных кристаллах RbAg_4I_5 [2, 5, 6]. Следует отметить, что центр окраски $h^+[V]_{\text{Ag}^+}^-$ представляет собой дырку на ионе иода, расположенном рядом с вакансией катиона серебра. Согласно справочным данным, радиус иона иода составляет 2.2 Å, в то время, как атомный иод имеет радиус 1.33 Å. Следовательно, вокруг такого типа центров возникают поля упругих напряжений, которые, по-видимому, и изменяют величину ионной проводимости и энергию активации для миграции Ag^+ -катионов в суперионных кристаллах RbAg_4I_5 .

Рассмотрим влияние внутренних упругих напряжений, возникающих в суперионных кристаллах под действием освещения, на процесс ионного транспорта. Транспортные свойства ионных кристаллов наиболее просто описываются в случае проводимости на постоянном токе выражением

$$\sigma_i = \frac{N(Ze)^2\nu_0 a_0^2}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \quad (3)$$

где Ze — заряд проводящих ионов, $\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S$ — энергия Гиббса образования дефектов и процесса диффузии, ν_0 в типичных случаях сравнима с частотой фонона и часто полагается равной частоте осцилляций иона в узле решетки, a_0 — длина прыжка. В суперионных кристаллах, так же как и в ионных кристаллах с примесной проводимостью, в выражении для ионной проводимости и активационного объема ΔV_a отсутствует вклад, связанный с процессами образования дефектов [7, 8]. В этом случае выражение для ионной проводимости приобретает вид

$$\sigma_i = \frac{n_i(Ze)^2\nu_0 a_0^2}{kT} \exp\left(\frac{S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{P\Delta V_m}{kT}\right), \quad (4)$$

где ΔE_m — энергия миграции дефекта, ΔV_m — активационный объем для миграции дефекта [7, 8]. Видно, что в суперионных проводниках влияние давления на проводимость проявляется через активационный объем для миграции дефектов [7, 8].

Из приведенных выше выражений для ионной проводимости (1) и (4) следует, что измеряемая экспериментально величина энергии активации ΔE_a включает в себя энергию миграции ΔE_m мобильных катионов и часть, связанную с активационным объемом для процесса диффузии:

$$\Delta E_a = \Delta E_m + P\Delta V_m. \quad (5)$$

Величина активационного объема связана с зависимостью величины ионной проводимости от давления следующим соотношением:

$$\Delta V_m = -kT \left[\left(\frac{d \ln \sigma}{dP} \right) - \left(\gamma - \frac{2}{3} \right) K \right], \quad (6)$$

где K — константа изотермической сжимаемости, а γ — константа Грюнайзена [7, 8]. Подробные измерения активационных объемов для процесса диффузии в суперионных кристаллах RbAg_4I_5 были проведены в работах [7, 8]. Измерения активационного объема, проведенные в низкотемпературной несуперионной γ -фазе, дали значение $\Delta V_a \simeq 9 \text{ см}^3/\text{моль}$, сопоставимое со значением полного активационного объема для кристаллов AgBr ($10.6 \text{ см}^3/\text{моль}$) и AgCl ($11.6 \text{ см}^3/\text{моль}$) [7]. В то же время, величины миграционных объемов ΔV_m , измеренные в суперионных α - и β -фазах кристаллов RbAg_4I_5 , оказались отрицательными и равными соответственно $-0.4 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $-0.2 \text{ см}^3/\text{моль}$. Отрицательный знак активационного объема ΔV_m для диффузии серебряных катионов в суперионных α - и β -фазах кристаллов RbAg_4I_5 в настоящее время не имеет однозначной интерпретации. Одно из возможных объяснений отрицательного знака активационного объема дано в работе Хагинса [9]. В этой работе показано, что размер проводящего Ag^+ -катиона немного меньше, чем оптимальный размер канала в трехмерной сетке каналов, образованных анионами иода, внутри которых движутся мобильные катионы серебра [10]. В этом случае увеличение давления приводит к уменьшению размеров канала и более оптимальному соотношению размер канала — размер проводящего иона и, как следствие, к понижению активационной энергии и увеличению ионной проводимости [11].

Проведенный выше анализ показывает, что наблюдаемое при освещении суперионных кристаллов RbAg_4I_5 изменение величины ионной проводимости (рис. 1) и уменьшение энергии активации (рис. 2) связано с полями упругих напряжений, возникающими в освещаемой области образца. Как следует из рис. 2, освещение суперионного кристалла RbAg_4I_5 светом с длиной волны $\lambda \simeq 430 \text{ нм}$ приводит к уменьшению активационной энергии для миграции мобильных серебряных катионов на величину порядка $\sim 0.01 \text{ эВ}$. Простые оценки показывают, что уменьшение величины активационной энергии на $\sim 0.01 \text{ эВ}$ соответствует возникновению в освещаемой области образца упругих напряжений порядка $P_{el} \simeq 5 \cdot 10^8 \text{ Па}$.

3. ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Для подтверждения приведенного выше механизма влияния локальных упругих напряжений на процесс ионного транспорта в работе изучено влияние локальной упругой деформации образцов на величину ионной проводимости и величину активационной энергии для диффузии мобильных серебряных катионов в суперионных кристаллах RbAg_4I_5 . Измерения проводимости (рис. 4) проводились четырехконтактным методом на переменном токе на образцах 1, имевших форму пластин с размерами $0.5 \times 3 \times 8 \text{ мм}^3$. В процессе измерений образец располагался на поверхности сапфировой пластинки 2, помещенной в оптический термостат. Нагружение образца проводилось с помощью пуансона 3, на нижнем конце которого располагалась сапфировая призма с размерами рабочей поверхности $0.1 \times 3 \text{ мм}^2$. Внешнему давлению подвергалась область образца между потенциальными контактами 4-7 площадью $0.1 \times 3 \text{ мм}^2$. В процессе измерений к образцу прикладывались нагрузки меньше, чем предел микропрочности кристаллов RbAg_4I_5 $P \approx 5 \cdot 10^8 \text{ Па}$ [12]. Следует отметить, что геометрия экспериментов по изучению влияния локального давления (рис. 4) полностью совпадала с геометрией экспериментов по изучению влияния освещения (рис. 1) на ионную проводимость.

Проведенные измерения показали, что нагружение локальной области кристалла приводит к обратимому изменению величины ионной проводимости (рис. 4). Снятие внешней нагрузки сопровождается восстановлением исходного значения ионной проводимости. На рис. 4 приводятся результаты измерений влияния внешней нагрузки $P \approx 1 \cdot 10^8 \text{ Па}$ на величину ионной проводимости при различных температурах. Моменты приложения и снятия нагрузки явно видны по скачкообразному изменению проводимости. Из рис. 4 видно, что при температурах выше комнатной упругая деформация локальной области образца RbAg_4I_5 сопровождается обратимым уменьшением величины ионной проводимости, причем при понижении температуры величина эффекта $(\Delta\sigma/\sigma_0)$ уменьшается. При температуре порядка 17.5°C внешняя нагрузка практически не влияет на величину ионной проводимости, а при температуре ниже 17°C упругая деформация образца приводит к росту величины ионной проводимости. На рис. 5 приведены зависимости логарифма величины ионной проводимости от обрат-

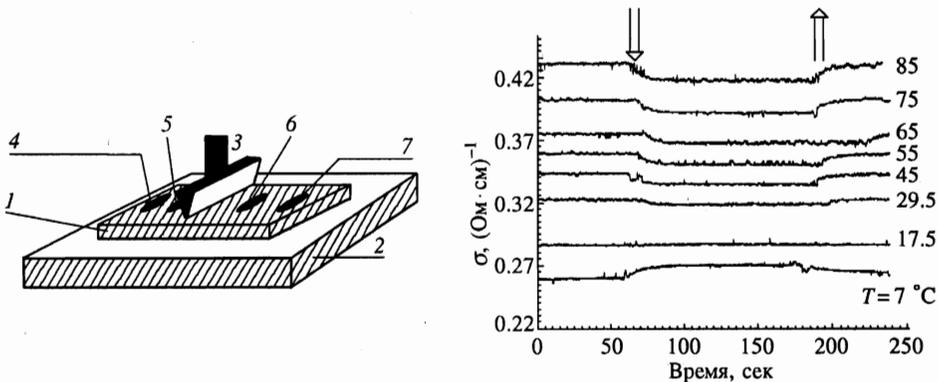


Рис. 4. Влияния внешней нагрузки $P \approx 1 \cdot 10^8 \text{ Па}$ на величину ионной проводимости при различных температурах. Моменты приложения и снятия нагрузки отмечены стрелками

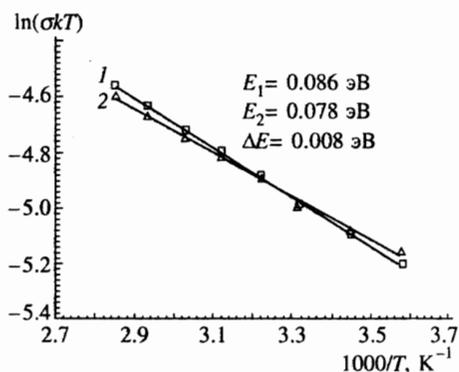


Рис. 5. Зависимости логарифма величины ионной проводимости от обратной температуры для исходного кристалла $RbAg_4I_5$ (1) и этого же образца при приложении к нему локальной внешней нагрузки $P \approx 1 \cdot 10^8$ Па (2)

ной температуры для исходного кристалла $RbAg_4I_5$ ($E_0 \approx 0.086$ эВ) и этого же образца при приложении к нему локальной внешней нагрузки $P \approx 1 \cdot 10^8$ Па ($E_p \approx 0.078$ эВ). Видно, что внешнее давление $P \approx 1 \cdot 10^8$ Па приводит к такому же уменьшению энергии активации для диффузии мобильных катионов серебра ($\Delta E_a \approx 0.008$ эВ), что и освещение суперионного кристалла $RbAg_4I_5$ светом с длиной волны $\lambda \approx 430$ нм.

Таким образом, модельные эксперименты по изучению влияния внешних локальных нагрузок подтверждают развитые в работе предположения о том, что явление ионной фотопроводимости связано с возникновением упругих напряжений P_{el} в освещаемой области суперионного кристалла $RbAg_4I_5$ и, как следствие этого, с изменением величины коэффициента диффузии из-за изменения энергии активации процесса диффузии ($\Delta E_a = \Delta E_m + P_{el} \Delta V_m$).

4. ЭФФЕКТ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Наряду с явлением ионной фотопроводимости в настоящей работе обнаружен и изучен эффект фотостимулированного восстановления величины ионной проводимости после ее изменения, вызванного предварительным освещением суперионных кристаллов $RbAg_4I_5$ светом $\lambda \approx 430$ нм. Как было показано выше, ионная фотопроводимость связана с созданием в освещаемой области образца долгоживущих центров, представляющих из себя донорно-акцепторные пары, в состав которых входят вакансии катиона серебра $[V]_{Ag}^-$ и дырочные центры. Поля упругих напряжений, существующие вокруг таких комплексов, изменяют активационную энергию для диффузии мобильных катионов серебра. Естественно ожидать, что внутрицентровое возбуждение донорно-акцепторных пар, связанное с переносом заряда внутри комплекса, будет сопровождаться релаксацией решетки и изменением полей упругих напряжений, существующих вокруг донорно-акцепторных пар. Как следствие этого процесса, должно наблюдаться обратимое изменение величины ионной проводимости при освещении суперионных кристаллов $RbAg_4I_5$ светом, соответствующим внутрицентровому возбуждению комплексов, созданных в результате предварительного освещения исследуемых образцов ($\lambda \approx 430$ нм). Напомним, что освещение образца $RbAg_4I_5$ при комнатной температуре светом с длиной волны $\lambda \approx 430$ нм сопровождается уменьшением величины ионной проводимости за время порядка десяти минут (рис. 1), в то время как обратный

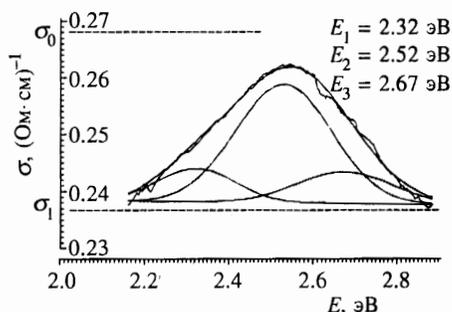


Рис. 6. Спектр восстановления ионной проводимости (волнистая линия). Скорость развертки спектра по длине волны 0.5 нм/мин; σ_0 соответствует значению ионной проводимости исходного образца, а σ_1 — значению проводимости, установившейся после освещения кристалла RbAg_4I_5 более чем 0.5 ч светом с длиной волны $\lambda \simeq 430$ нм. Значения энергий E_1 , E_2 , E_3 соответствуют положениям максимумов полос разложения. Тонкой, гладкой линией (практически совпадающей со спектром) показана сумма трех полос

процесс релаксации является более медленным и восстановление исходного значения ионной проводимости σ_0 занимает десятки часов. Поэтому на временах порядка часа можно пренебречь процессом релаксации концентрации донорно-акцепторных пар, созданных в результате предварительного освещения ($\lambda \simeq 430$ нм) исследуемых образцов, и считать концентрацию таких центров постоянной.

Проведенные в работе исследования показали, что наряду с изменением проводимости под действием света $\lambda \simeq 430$ нм последующее облучение образцов RbAg_4I_5 светом с длиной волны $\lambda > 430$ нм приводит к частичному обратимому восстановлению проводимости. Следует отметить, что времена установления нового значения величины ионной проводимости оказались значительно меньше времен, наблюдавшихся выше при изучении явления ионной фотопроводимости. Спектр восстановления ионной проводимости представлен на рис. 6. Из рисунка 6 видно, что облучение образцов RbAg_4I_5 светом с длиной волны $\lambda > 430$ нм приводит к частичному восстановлению проводимости. Экспериментально измеренный спектр восстановления ионной проводимости подгонялся тремя полосами, имеющими форму гауссианов. Видно, что в спектре присутствуют три полосы с максимумами $E_1 = 2.32$ эВ, $E_2 = 2.52$ эВ, $E_3 = 2.67$ эВ и полуширинами соответственно $\Delta W_1 = 0.13$ эВ, $\Delta W_2 = 0.16$ эВ, $\Delta W_3 = 0.16$ эВ. Положения и полуширины полос в спектре восстановления ионной проводимости хорошо коррелируют с полосами поглощения, возникающими при аддитивном окрашивании [13] и фотостимулированном окрашивании [14] суперионных кристаллов RbAg_4I_5 .

Совпадение спектров поглощения аддитивно окрашенных и фотоокрашенных кристаллов RbAg_4I_5 со спектрами восстановления ионной проводимости свидетельствует о том, что процесс восстановления ионной проводимости связан с внутрицентровым возбуждением комплексов, созданных в результате предварительного освещения исследуемых образцов ($\lambda \simeq 430$ нм). Внутрицентровое возбуждение донорно-акцепторных пар, связанное с переносом заряда внутри комплекса и сопровождающееся релаксацией решетки и изменением полей упругих напряжений, существующих вокруг донорно-акцепторных пар, приводит к изменению активационной энергии для диффузии мобильных катионов серебра и частичному восстановлению величины ионной проводимости после ее изменения в результате предварительного освещения ($\lambda \simeq 430$ нм).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые обнаружено и изучено явление ионной фотопроводимости суперионных кристаллов. Установлено, что ионная фотопроводимость связана с созданием в освещаемой области кристаллов RbAg_4I_5 долгоживущих центров, представляющих из себя донорно-акцепторные пары, в состав которых входят вакансии катиона серебра $[V]_{\text{Ag}}^-$ и дырочные центры. Показано, что поля упругих напряжений, существующие вокруг таких комплексов, изменяют активационную энергию для диффузии мобильных катионов серебра. Изучено влияние внешней нагрузки на величину ионной проводимости и показано, что нагружение локальной области кристалла сопровождается обратимым изменением величины ионной проводимости. Совпадение результатов исследований явления ионной фотопроводимости с модельными экспериментами по изучению влияния внешних локальных нагрузок подтвердило, что явление ионной фотопроводимости связано с возникновением упругих напряжений P_{el} в освещаемой области суперионного кристалла. Обнаружено и изучено явление частичного восстановления ионной проводимости, изучены спектральные характеристики этого процесса. Показано, что восстановление ионной проводимости связано с внутрицентровым возбуждением комплексов, созданных в результате предварительного освещения исследуемых образцов ($\lambda \simeq 430$ нм).

Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 95-02-06106).

Литература

1. S. Bredikhin, T. Hattori, and M. Ishigame, *Phys. Rev. B* **50**, 2444 (1994).
2. S. Bredikhin, N. Kovaleva, T. Hattori, and M. Ishigame, *Solid State Ionics* **74**, 149 (1994).
3. B. V. Owens and G. R. Argue, *Science* **157**, 308 (1967).
4. С. И. Бредихин, Н. Н. Ковалева, Н. В. Личкова, *ЖЭТФ* **96**, 735 (1989).
5. В. Н. Андреев, В. Г. Гоффман, *ФТТ* **25**, 3480 (1983).
6. С. И. Бредихин, Н. Н. Ковалева, Н. В. Личкова, И. Ш. Хасанов, *ФТТ* **30**, 1901 (1988).
7. Paul C. Allen and David Lazarus, *Phys. Rev. B* **17**, 1913 (1978).
8. G. A. Samara, *Sol. St. Phys.* **38**, 1 (1984).
9. W. H. Flygare and R. A. Haggins, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 1199 (1973).
10. S. Geller, *Science* **157**, 310 (1967).
11. Yu Yao and J. T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2453 (1967).
12. Ю. М. Гербштейн, Е. И. Никулин, Ф. А. Чудновский, *ФТТ* **25**, 1148 (1983).
13. S. I. Bredikhin, N. N. Kovaleva, I. Sh. Khasanov, and N. V. Lichkova, *Solid State Ionics* **28**, 280 (1988).
14. N. Kovaleva, A. Boris, S. Bredikhin, and T. Awano, *Radiation Effects and Defects in Solids* **134**, 457 (1995).