

ЭПР примесных ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.13}$ © В.А. Иванов\*<sup>\*,\*\*</sup>, И.Н. Куркин\*, Е.В. Помякушина<sup>\*\*\*</sup>\* Казанский государственный университет,  
Казань, Россия\*\* Physik-Institut der Universität Zürich,  
Zürich, Schweiz\*\*\* Laboratory for Developments and Methods, PSI, Villigen, Switzerland and Laboratory for Neutron Scattering,  
ETHZ & PSI, Villigen, Switzerland

E-mail: Vladimir.Ivanshin@ksu.ru

(Поступила в Редакцию 8 мая 2008 г.)

Впервые наблюдались и были интерпретированы спектры ЭПР примесных ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  в неориентированных порошках соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.13}$ . Показано, что в случае продолжительного хранения образцов при комнатной температуре сигналы от этих ионов маскируются спектральной линией с  $g$ -фактором  $g \approx 2$  от собственных магнитных центров порошков вследствие существенного увеличения ее интенсивности.

Работа проводилась при поддержке ФЦКП ФХИ при Казанском госуниверситете, гранта Швейцарского национального научного фонда (SNSF) No. IB7420-110784 и Национального центра по исследованию материалов с новыми электронными свойствами (National Centre of Competence in Research, Materials with Novel Electronic Properties) (NCCR MaNEP).

PACS: 74.70.-b, 76.30.-v

## 1. Введение

Среди большого семейства медьсодержащих оксидных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) особенно интенсивно, в том числе методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), исследуется соединение  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ ), структурные и физические свойства которого зависят от значения кислородного индекса  $6 \leq x \leq 7$ . Этому способствует, в частности, тот факт, что замещение иттрия Y (он находится между двумя сверхпроводящими плоскостями  $\text{CuO}_2$ ) на другой редкоземельный (РЗ) ион (кроме празеодима, церия и тербия) в любых концентрациях практически не изменяет сверхпроводящих свойств вещества [1]. Подавляющее большинство ЭПР-исследований были выполнены на образцах, допированных трехвалентным ионом гадолиния ( $\text{Gd}^{3+}$ ). Это позволило получить важную информацию о типах и величинах взаимодействий непосредственно внутри вещества. Библиография же по ЭПР-экспериментам с примесями других РЗ-ионов весьма незначительна (см., например, [2–9]). Интересно, что ЭПР уверенно наблюдался лишь от ионов правой половины РЗ-ряда (эрбия, иттербия, диспрозия, тербия), а немногие попытки детектировать ЭПР-поглощение на некоторых ионах левой половины этого ряда (неодим, празеодим, самарий) не представляются достаточно убедительными. Например, сообщение о наблюдении ЭПР ионов  $\text{Pr}^{4+}$  в  $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  [10], скорее всего, ошибочно, так как такой сигнал должен был бы обладать сильной анизотропией  $g$ -фактора со значениями, далекими от  $g \approx 2$ , иметь большую константу сверхтонкого взаимодействия и не мог бы быть зарегистрирован при комнатной температуре.

Кроме того, необходимо отметить, что результаты ЭПР-опытов в  $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  порой не коррелируют друг с другом, что связано с трудностями получения совершенных кристаллов, контроля степени допирования, однородности образцов, их старением и т.п. Поэтому важно сравнивать результаты экспериментов на образцах, полученных по различным технологиям, и отслеживать изменения с течением времени.

Сказанное выше еще в большей мере относится к интерпретации спектров ЭПР *собственных магнитных центров* соединения  $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ , которые зачастую крайне противоречивы. Сразу после открытия высокотемпературной сверхпроводимости в соединениях  $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  многочисленными экспериментами (см. обзор [11] и соответствующие ссылки в нем) был обнаружен ЭПР-сигнал, характерный для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с аксиальной симметрией ( $g_{\parallel} \approx 2.20$ ,  $g_{\perp} \approx 2.05$ ) с небольшим ромбическим искажением. В большинстве ранних работ наблюдаемые сигналы были обязаны присутствию примесных фаз  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  (голубая фаза),  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (зеленая фаза). Таким образом, сигнал ЭПР на  $g \approx 2$  стал рассматриваться как показатель степени чистоты образца, а также связываться с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , находящимися в позиции  $\text{Cu}(1)$  [12]. С улучшением технологии приготовления образцов стало очевидным, что в „чистом“ соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  сигнал ЭПР не наблюдается. Для объяснения этого факта было выдвинуто несколько предположений [11,12]. Например, что антиферромагнитное взаимодействие ведет к образованию пар  $\text{Cu}^{2+}$ , основным состоянием которых является немагнитный синглет ( $S = 0$ ), а возбужденным — триплет ( $S = 1$ ). Большой энергетический интервал между основным и возбужденным состояниями не позволяет наблюдать ЭПР на компонентах

триплета. В настоящий момент, основываясь на экспериментах в соединении  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ , принято считать, что причиной невозможности наблюдения ЭПР от  $\text{Cu}^{2+}$  в квазидвумерных купратных ВТСП является большая ширина линии, обусловленная статической и динамической частями антисимметричной части обменного взаимодействия Дзялошинского–Мория [11].

Целью настоящей работы являлось изучение принципиальной возможности использования локализованных магнитных моментов РЗ-элементов церия и неодима в качестве примесных парамагнитных зондов при исследовании нормальных и сверхпроводящих свойств соединения  $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  методом ЭПР-спектроскопии.

## 2. Эксперимент

Кислороддефицитные образцы  $\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  и  $\text{Y}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  были получены с помощью стандартного твердофазного синтеза их исходных компонентов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  (или соответственно  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ),  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{CuO}$  (Alfa, 99.99%). Соответствующие количества исходных реагентов были перемешаны в агатовой ступке и синтезированы на воздухе при температурах  $800-920^\circ\text{C}$  в течение как минимум 150 h с несколькими промежуточными перетираниями. Затем образцы в течение нескольких часов обогащались кислородом при  $500^\circ\text{C}$  (при давлении кислорода 1 atm) с последующим медленным охлаждением, после чего содержание кислорода в образцах достигало 6.98. Образцы с требуемым содержанием кислорода получали путем их нагрева с соответствующим количеством металлической меди в вакуумированных и герметически запаянных кварцевых ампулах ( $850^\circ\text{C}$ , 10 h; охлаждение 10 K/h). Содержание кислорода в восстановленных образцах контролировалось путем сравнения расчетного и реального изменения массы окисленной меди и восстановленного образца, и для всех образцов было равно  $\sim 6.13$ . Именно для такой концентрации кислорода наблюдался наименее интенсивный сигнал ЭПР на  $g \approx 2$ , который мог существенно затруднить возможную регистрацию спектров от РЗ-ионов. Фазовая чистота исходных и восстановленных образцов была подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Siemens D500. ЭПР-измерения проводились на спектрометре ESP-300 фирмы „Bruker“ на частоте  $\sim 9.4$  GHz в интервале температур 5–35 K.

С целью обнаружить ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  мы исследовали соединения  $\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.13}$  и  $\text{Y}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.13}$  в виде порошков, смешанных с парафином. Исследования проводились три раза с интервалом в три месяца. Для удобства сравнения интенсивностей линий ЭПР применялся реперный образец  $\text{CaF}_2 + 0.8\%\text{Er}^{3+}$  с кубическим центром ЭПР на  $g = 6.785$ , с шириной линии ЭПР, по порядку величины сопоставимой с шириной линии изучавшихся соединений.

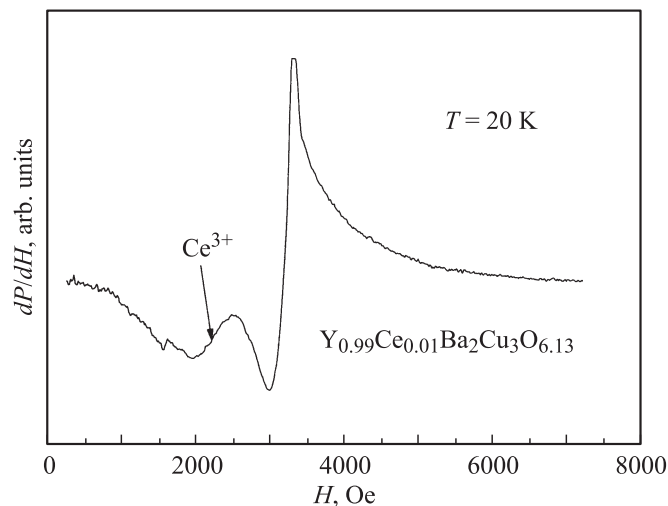


Рис. 1. Спектр ЭПР соединения  $\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.13}$  при  $T = 20$  K (спустя три недели после приготовления образца).

### 2.1. ЭПР соединения $\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.13}$

Первая попытка детектировать ЭПР в образце  $\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.13}$  была предпринята через три недели после его синтеза. Она привела к регистрации двух сигналов ЭПР при температурах ниже 25 K (рис. 1). Более интенсивный из них (на  $g \approx 2$ , т.е. со значением резонансного поля  $H_{\text{res}} \approx 3212$  Oe), характерен для недопированных образцов  $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  с дефицитом кислорода [11,12]. Другой, на  $g \approx 3.01$  ( $H_{\text{res}} \approx 2255$  Oe), был наиболее хорошо разрешен в температурном диапазоне  $10 < T < 20$  K и насыщался при более низких температурах. Вполне естественно соотнести его с ионами  $\text{Ce}^{3+}$ . В самом деле, такое поведение типично для спектра ЭПР от трехвалентного церия, который, как правило, не наблюдается при температурах выше 30 K из-за быстрой спин-решеточной релаксации (СРР) [13]. Только при температурах  $T \leq 20$  K времена СРР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  достаточно длинные, а поэтому ЭПР легко регистрируется. Определенная из этих экспериментов величина  $g$ -фактора  $g = 3.01$  находилась в разумном согласии с теоретическими оценками  $g$ -факторов иона  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ , сделанными в [14]:  $g_x \approx 0.496$ ;  $g_y \approx 0.431$ ;  $g_z \approx 3.971$  (т.е. при условии наблюдения нами ЭПР от компоненты  $g_z$ ). К близким значениям  $g$ -фактора привел и наш соответствующий расчет с использованием параметров кристаллического поля для ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в соединении  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$  [15]:  $g_x = -1.246$ ;  $g_y = -1.246$ ;  $g_z = 3.462$ .

При длительном хранении образца при комнатной температуре происходили существенные изменения в спектре ЭПР. Начиная со второй серии ЭПР экспериментов, осуществленной через три месяца после первых опытов, наблюдалось резкое увеличение интенсивности сигнала на  $g \approx 2$ , искажение формы линии ЭПР, сопровождавшееся маскировкой (подавлением) сигнала от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (рис. 2). Отметим, что при изучении соеди-

Основные характеристики сигналов спектра ЭПР в соединениях  $Y_{0.99}Ce_{0.01}Ba_2Cu_3O_{6.13}$  и  $Y_{0.99}Nd_{0.01}Ba_2Cu_3O_{6.13}$  и их изменение со временем

Время эксперимента (количество недель после приготовления образца)	Концентрация магнитных центров сигнала на $g \approx 2$ в $Y_{0.99}Ce_{0.01}Ba_2Cu_3O_{6.13}$ (spin/cm <sup>3</sup> )	Соотношение магнитных центров сигнала на $g \approx 2$ по отношению к Cu(1) в $Y_{0.99}Ce_{0.01}Ba_2Cu_3O_{6.13}$ (%)	Концентрация магнитных центров сигнала на $g \approx 2$ в $Y_{0.99}Nd_{0.01}Ba_2Cu_3O_{6.13}$ (spin/cm <sup>3</sup> )	Соотношение магнитных центров сигнала на $g \approx 2$ по отношению к Cu(1) в $Y_{0.99}Nd_{0.01}Ba_2Cu_3O_{6.13}$ (%)	Соотношение магнитных центров сигнала от ионов $Ce^{3+}$ и $Nd^{3+}$ по отношению к $Y^{3+}$ (%)
3	$3.74 \cdot 10^{19}$	0.65	$3.60 \cdot 10^{19}$	0.63	0.23( $Ce^{3+}$ ) 0.13( $Nd^{3+}$ )
17	$5.24 \cdot 10^{20}$	9	$7.05 \cdot 10^{20}$	12.2	—
32	$7.50 \cdot 10^{20}$	13	$5.03 \cdot 10^{20}$	8.7	—

нения  $Y-Ba-Cu-O$  с низким содержанием кислорода и примесью  $Gd^{3+}$  была обнаружена сходная временная эволюция той части спектра ЭПР на  $g \approx 2$ , которая была приписана ионам меди [16].

Для определения концентрации магнитных центров иона  $Ce^{3+}$  и сигнала на  $g \approx 2$  в образце нами были найдены отношения площадей этих сигналов относительно репера (с концентрацией магнитных центров в репере  $1.2 \cdot 10^{18}$  спинов). По полученным результатам были сделаны оценки концентрации центров  $Ce^{3+}$  в одном кубическом сантиметре и определены процентные соотношения сигнала на  $g \approx 2$  по отношению к Cu(1) и сигнала от РЗ-ионов по отношению к  $Y^{3+}$ . Данные расчетов приведены в таблице. Значительное (почти в 5 раз) отклонение измеренной концентрации примесных ионов  $Nd^{3+}$  (от заданной в 1% при синтезе образца) объясняется прежде всего невозможностью определения всех компонент  $g$ -тензора из нашего ЭПР-эксперимента, в котором изучалось резонансное поглощение в неориентированных поликристаллах, а не на монокристалле. Именно поэтому нами наблюдался спектр ЭПР, который

нельзя приписать влиянию всех примесных парамагнитных центров, внедренных в образец.

## 2.2. ЭПР соединения $Y_{0.99}Nd_{0.01}Ba_2Cu_3O_{6.13}$

Соединения  $Y-Ba-Cu-O$  с небольшой добавкой неодама методом ЭПР ранее не изучались. Имеется лишь несколько публикаций по исследованию методом ЭПР соединений  $Y-Ba-Cu-O$ , в которых  $Y^{3+}$  замещен на  $Nd^{3+}$  полностью или на 50% [17–19]. В работе [17] в соединении  $Nd-Ba-Cu-O$  с низким содержанием кислорода (несверхпроводник) при  $T \approx 77$  К сообщается о наблюдении двух линий — одна узкая (с шириной  $\Delta H_{pp} \approx 150$  Ое;  $g = 3.6$ ), другая широкая ( $\Delta H_{pp} \approx 1000$  Ое;  $g = 2.13$ ), которые, по мнению авторов, обусловлены ионами  $Nd^{3+}$ . Известно, однако, что ЭПР ионов  $Nd^{3+}$  никогда не наблюдается при температурах жидкого азота из-за быстрой СРР [13]. По крайней мере узкий сигнал на  $g = 3.6$  никоим образом нельзя связывать с ионами  $Nd^{3+}$ . Авторы исследования соединения  $Y_{0.5}Nd_{0.5}Ba_2Cu_3O_x$  методом ЭПР при более низких температурах (3–70 К) утверждали, что ЭПР ионов  $Nd^{3+}$  не наблюдается из-за быстрой СРР [18]. Это также кажется невероятным, так как хорошо известно, что при  $T < 20$  К времена релаксации ионов  $Nd^{3+}$  достаточно длинные, и ЭПР легко детектируется. В работе [19] изучались керамика и монокристаллы  $Nd-Ba-Cu-O$  в диапазоне температур 4–300 К на частотах 9.3 и 35 ГГц. Наблюдались интенсивные широкие линии ЭПР при  $T < 40$  К ( $g_{\parallel} \approx 2.15$ ;  $g_{\perp} \approx 2.2$  при  $T = 10$  К), которые авторы не относят к ионам  $Nd^{3+}$ , а считают, что спектр ЭПР обусловлен ионами  $Cu^{2+}$ . Таким образом, из анализа результатов цитированных выше статей следует, что ЭПР ионов  $Nd^{3+}$  в соединении  $Y-Ba-Cu-O$  не регистрировался.

С целью обнаружить ЭПР от иона  $Nd^{3+}$  мы исследовали соединение  $Y_{0.99}Nd_{0.01}Ba_2Cu_3O_{6.13}$ . Спектр ЭПР, приписанный нами иону  $Nd^{3+}$  и показанный на рис. 3, хорошо наблюдался в резонансном поле  $H_{res} \approx 2760$  Ое и при температурах  $10 < T < 20$  К. Вероятное насыщение этого сигнала затрудняло его детектирование при дальнейшем понижении температуры, а при  $T > 20$  К

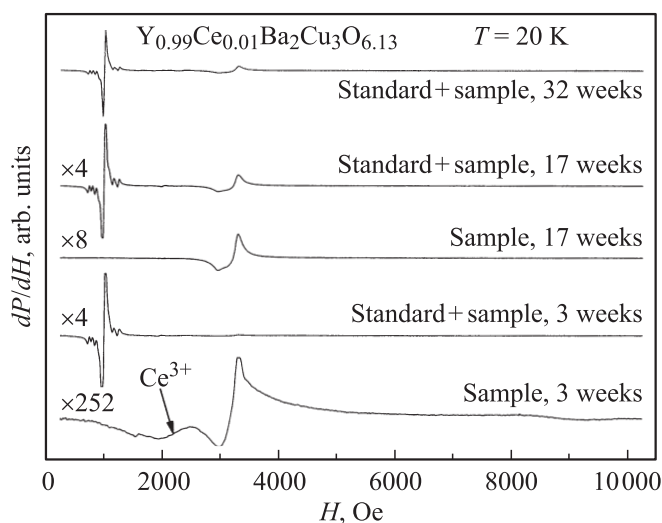
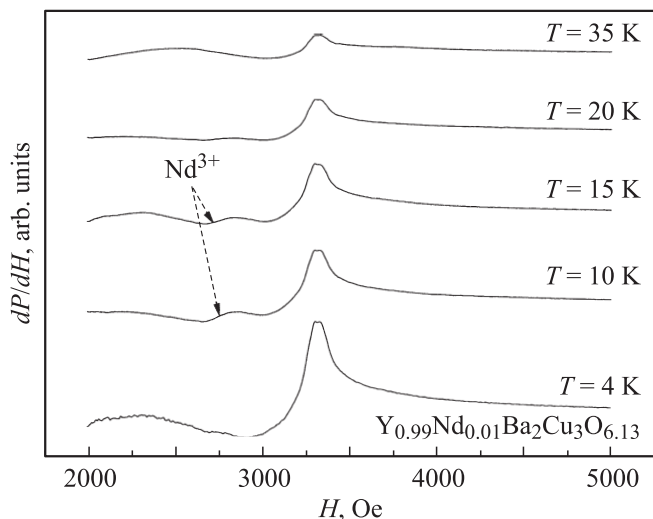
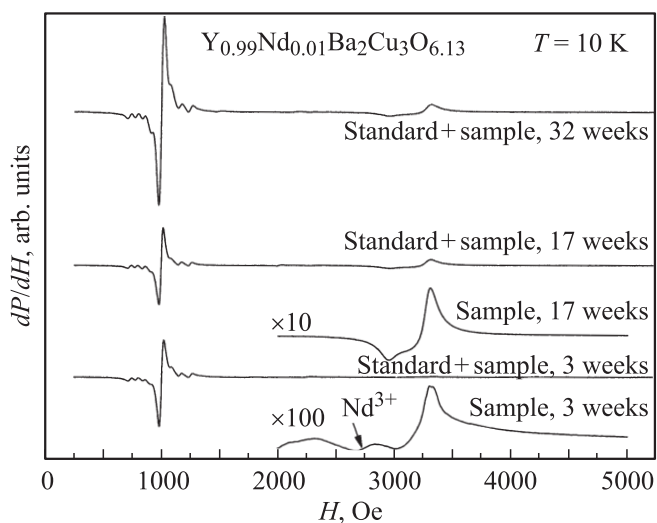


Рис. 2. Спектр ЭПР  $YBa_2Cu_3O_{6.13}$  с примесью 1%  $Ce^{3+}$  при  $T = 20$  К для разных моментов измерения (спутся 3, 17, 32 недели после приготовления образца).



**Рис. 3.** Температурная зависимость спектра ЭПР соединения  $Y_{0.99}Nd_{0.01}Ba_2Cu_3O_{6.13}$  спустя три недели после приготовления образца.



**Рис. 4.** Спектры ЭПР  $YBa_2Cu_3O_{6.13}$  с примесью 1%  $Nd^{3+}$  при  $T = 10$  К для разных моментов измерения (спустя 3, 17 и 32 недели после приготовления образца).

ЭПР не наблюдался из-за релаксационного уширения. При длительном хранении образца при комнатной температуре спектр ЭПР сильно изменялся. Так же как и в случае с  $Y_{0.99}Ce_{0.01}Ba_2Cu_3O_{6.13}$ , начиная со второй серии ЭПР экспериментов (т.е. спустя 17 недель после синтеза образца), было отмечено значительное увеличение интенсивности спектра на  $g \approx 2$  и подавление им сигнала от ионов  $Nd^{3+}$  (рис. 4).

Оценки концентрации магнитных центров иона  $Nd^{3+}$  в одном кубическом сантиметре, процентные соотношения сигнала на  $g \approx 2$  по отношению к количеству атомов  $Cu(1)$  и сигнала от этого РЗ-иона по отношению к  $Y^{3+}$  приведены в таблице. Экспериментальное значение  $g$ -фактора иона  $Nd^{3+}$  дает величину  $g \approx 2.45$ ,

которая также находится в разумном согласии с нашими расчетами в  $Y-Ba-Cu-O$  с примесью  $Nd^{3+}$  с параметрами кристаллического поля иона  $Nd^{3+}$  в соединении  $NdBa_2Cu_3O_{6.0}$  [15]:  $g_x = 2.56$ ;  $g_y = 2.56$ ;  $g_z = 2.33$ .

Таким образом, близость рассчитанных значений  $g$ -факторов для  $Nd^{3+}$  к  $g \approx 2.0-2.2$ , на которых наблюдается интенсивный сигнал ЭПР собственных магнитных центров соединения  $Y-Ba-Cu-O$ , позволяет сделать допущение, что ЭПР иона  $Nd^{3+}$  в  $Y-Ba-Cu-O$ , как и ЭПР  $Ce^{3+}$ , маскируется интенсивным сигналом от ионов меди  $Cu(1)^{2+}$ .

### 3. Заключение

В настоящей работе проведено исследование примесных парамагнитных центров (внедренных искусственно редкоземельных ионов  $Ce^{3+}$  и  $Nd^{3+}$ ) в поликристаллическом соединении  $YBa_2Cu_3O_{6.13}$  методом ЭПР. Впервые наблюдались и были интерпретированы спектры ЭПР примесных ионов  $Ce^{3+}$  и  $Nd^{3+}$  в неориентированных порошках этого соединения. Близость значений компонент  $g$ -фактора ионов  $Ce^{3+}$  и  $Nd^{3+}$  к величине 2 не позволяет выделить сигнал ЭПР от  $Ce^{3+}$  и  $Nd^{3+}$  в исследованных соединениях, начиная с определенного момента времени, когда происходит резкое возрастание интенсивности сигнала на  $g \sim 2$ .

Авторы признательны Г.В. Мамину и А.А. Родионову за помощь при проведении ЭПР измерений, а также М.П. Родионовой за расчет  $g$ -факторов ионов  $Ce^{3+}$  и  $Nd^{3+}$  в  $Y-Ba-Cu-O$  с литературными данными параметров кристаллического поля.

### Список литературы

- [1] M.V. Maple. *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 18 (1998).
- [2] Р.Ю. Абдулсабиров, Р.Ш. Жданов, Я.С. Изыгзон, С.Л. Коралева, И.Н. Куркин, Л.Л. Седов, И.В. Ясонов, Б. Липпольд. *СФХТ* **2**, 52 (1989).
- [3] И.Н. Куркин, И.Х. Салихов, Л.Л. Седов, М.А. Теплов, Р.Ш. Жданов. *ЖЭТФ* **103**, 1342 (1993).
- [4] H. Shimizu, K. Fujiwara, K. Hatada. *Physica C* **282-287**, 1349 (1997).
- [5] H. Shimizu, K. Fujiwara, K. Hatada. *Physica C* **299**, 169 (1998).
- [6] V. Likodimos, N. Guskos, M. Wabia, J. Turek. *Phys. Rev. B* **58**, 8244 (1998).
- [7] V.A. Ivanshin, M.R. Gafurov, I.N. Kurkin, S.P. Kurzin, A. Shengelaya, H. Keller, M. Gutmann. *Physica C* **307**, 61 (1998).
- [8] L.K. Aminov, V.A. Ivanshin, I.N. Kurkin, M.R. Gafurov, I.Kh. Salikhov, H. Keller, M. Gutmann. *Physica C* **349**, 30 (2001).
- [9] M.R. Gafurov, V.A. Ivanshin, I.N. Kurkin, M.P. Rodionova, H. Keller, M. Gutmann, U. Staub. *J. Magn. Reson.* **161**, 210 (2003).

- [10] N. Udomkan, P. Winotai, R. Suryanarayanan, N. Charoenthai. *Supercond. Sci. Technol.* **18**, 1294 (2005).
- [11] B.I. Kochelaev, G.B. Teitelbaum. In: *Structure and bonding* / Eds K.A. Müller, A. Bussmann-Holder. Springer, Berlin/Heidelberg (2005). V. 114. P. 205.
- [12] А.А. Романюха, Ю.Н. Швачко, В.В. Устинов. *УФН* **161**, 37 (1991).
- [13] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М., (1972). 672 с.
- [14] H.N. Dong, H.P. Du, C.K. Duan, X.B. Luo. *Int. J. Mod. Phys.* **19**, 143 (2005).
- [15] A.A. Martin, T. Ruf, M. Cardona, S. Jandl, D. Barba, V. Nekvasil, M. Divic, T. Wolf. *Phys. Rev. B* **59**, 6528 (1999).
- [16] A. Rockenbauer, A. Jánossy, L. Korecz, S. Pekker. *J. Magn. Reson.* **97**, 540 (1994).
- [17] N. Guskos, M. Calamiotou, S.M. Paraskevas, A. Koufoudakis, C. Mitros, H. Gamari-Seale, J. Kuriata, L. Sadlowski, M. Wabia. *Phys. Status Solidi B* **162**, K101 (1990).
- [18] V. Likodimos, N. Guskos, H. Gamari-Seale, A. Konfoudakis, M. Wabia, J. Typer, H. Fuks. *Phys. Rev. B* **54**, 12342 (1996).
- [19] П.Г. Баранов, А.Г. Бадалян, И.В. Ильин. *ФТТ* **37**, 3296 (1995).