

# Низкоэнергетические возбужденные состояния ионов $3d$ -переходных металлов в селениде цинка

© А.Т. Лончаков, С.М. Подгорных, В.И. Соколов, Н.Б. Груздев, Г.С. Шакуров\*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620041 Екатеринбург, Россия

\* Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,  
420029 Казань, Россия

E-mail: lonchakov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 13 декабря 2005 г.)

Представлены результаты исследования примесной теплоемкости твердых растворов  $Zn_{1-x}M_xSe$  ( $M = Cr^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}$ ) в интервале температур 1.8–20 К. Описан и применен теплоемкостный метод для определения энергии внутрицентровых переходов в этих системах. Обсуждается роль эффекта Яна-Теллера в формировании низкоэнергетических возбужденных состояний  $3d$ -ионов в ZnSe.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-96094-р2004 Урал\_а.

PACS: 65.40.Ba, 71.70.Ej, 71.55.Gs

## 1. Введение

В последние годы значительно возрос интерес к исследованию соединений II–VI:  $3d$ . Это связано с их возможным практическим применением в области спинтроники и лазерных технологий [1]. В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны твердые растворы  $Zn_{1-x}M_xSe$ , где  $M$  — магнитный ион переходного  $3d$ -металла ( $M = Cr^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}$ ). Концентрация магнитного иона  $x$  в зависимости от сорта примеси варьировалась в пределах от 0.4 до  $\approx 5$  at.%. В этом случае исследуемые системы следует отнести к разбавленным магнитным полупроводникам. В соединениях  $Zn_{1-x}M_xSe$  с  $M = Cr^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}$  в результате расщепления основного орбитально-вырожденного термина  $3d$ -иона под влиянием ян-теллеровского (ЯТ) и спин-орбитального (СО) взаимодействий формируется структура спиновых состояний, отвечающих неприводимым представлениям такой группы симметрии, которая задается симметрией ЯТ-деформации (например,  $D_{2d}$  для тетрагональных ЯТ-искажений,  $C_{3v}$  для тригональных). Эти состояния следует рассматривать как низкоэнергетические, поскольку для их возбуждения требуются сравнительно малые энергии  $\approx \lambda^2(3E_{JT})$  [2], что по порядку величины составляет  $10 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$  — константа СО-взаимодействия,  $3E_{JT} \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$  — величина ЯТ-расщепления). При этом конкретному ЯТ  $3d$ -иону будет соответствовать свой внутрицентровый энергетический зазор  $\Delta_M$  между основным и ближайшим к нему возбужденным спиновым состоянием. Необходимо отметить, что близкие к основному низкоэнергетические (низколежащие) внутрицентровые состояния ионов  $3d$ -переходных металлов в соединениях II–VI были исследованы недостаточно: среди перечисленных выше ионов ион  $Cr^{2+}$  в ZnSe является единственным, для которого картина расщепления основного орбитального термина  ${}^5T_2$  в поле  $T_d$ -симметрии с учетом ЯТ-взаимодействия

была изучена как теоретически [2], так и экспериментально. Использование метода ЭПР [3] и ИК-поглощения в дальнем ИК-диапазоне [2] позволило получить для иона  $Cr^{2+}$  величину  $\Delta_{Cr^{2+}} = 7.45 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ . Настоящая работа посвящена определению параметра  $\Delta_M$  на основе исследования низкотемпературной теплоемкости кристаллов  $Zn_{1-x}M_xSe$ . В ряде случаев теплоемкостный метод дополнялся исследованием спектров ЭПР.

## 2. Эксперимент

Параметр  $\Delta_M$  определялся по температурной зависимости дополнительной теплоемкости, которая возникает при исследовании примесного кристалла (вклад Шоттки  $C_{Schott}$  [4]). Этот дополнительный вклад обусловлен наличием в системе дополнительной степени свободы в виде внутрицентрового энергетического зазора (в нашем случае это  $\Delta_M$ )

$$C_{tot} = C_{latt} + C_{Schott}, \quad (1)$$

где  $C_{tot}$  — измеряемая теплоемкость примесного кристалла,  $C_{latt}$  — реперный решеточный вклад в теплоемкость, который мы аппроксимировали теплоемкостью чистого кристалла ZnSe. Вклад Шоттки в расчете на 1 mol примеси в простом приближении двух уровней, разность энергий которых равна  $\Delta_M$ , имеет вид [4]

$$C_{Schott} = R \frac{(\Delta_M/k_B T)^2 \exp(\Delta_M/k_B T)}{(1 + \exp(\Delta_M/k_B T))^2}, \quad (2)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Эта функция имеет максимум  $C_{Schott}^{max} = 0.43R$  при  $T_{max} = 0.416\Delta_M$ . В низкотемпературном пределе  $T \ll \Delta_M \approx 2.4T_{max}$  выражение (2) при-

нимает вид

$$C_{\text{Schott}} = \Delta_M^2 R \frac{\exp(\Delta_M/k_B T)}{T^2}. \quad (3)$$

Следовательно, по положению максимума  $C_{\text{Schott}}(T)$  или по наклону зависимости логарифма  $C_{\text{Schott}} T^2$  от обратной температуры можно определить энергию активации  $\Delta_M$ . Зная величину  $C_{\text{Schott}}^{\text{max}}$ , легко оценить содержание примеси  $x$  (at.%) в твердом растворе:

$$x = \frac{C_{\text{Schott}}^{\text{max}}}{0.86R}. \quad (4)$$

Теплоемкость твердых растворов  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{Se}$  и чистого  $\text{ZnSe}$  была измерена в интервале температур 1.8–20 К с помощью специальной опции на установке PPMS-9 (Physical Properties Measurements System) фирмы „Quantum Design“. Измерения проведены на объемных образцах массой около 20 mg размером  $2 \times 2 \times 0.5$  mm релаксационным методом. Абсолютная погрешность измерения теплоемкости при низких температурах не превышала 3%. На кристалле  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  помимо теплоемкости были исследованы спектры ЭПР. Измерения проводились при  $T = 4.2$  К в магнитных полях до 0.9 Т. Подробное описание оригинального спектрометра с квазиоптическим каналом регистрации поглощения микроволнового излучения в диапазоне частот 65–535 GHz содержится в [5]. В процессе измерений использовался также стандартный спектрометр E-12 Varian с X- и Q-частотными диапазонами.

Исследуемые монокристаллы были выращены по методу Бриджмена из расплава в условиях избыточного давления инертного газа [6]. Концентрация примеси в образцах определялась несколькими методами: оптической эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмы (ISP/OES), рентгеновского микроанализа, а также с помощью (4). Разные способы дали близкие значения концентраций примеси.

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости дополнительного (примесного) вклада в теплоемкость для образцов  $\text{ZnSe}$ , содержащих ионы  $\text{Cr}^{2+}$  (основное состояние в кристаллическом поле  $T_d$ -симметрии —  ${}^5T_2$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( ${}^5E$ ) и  $\text{Ni}^{2+}$  ( ${}^3T_1$ ). Видно, что на экспериментальных кривых наблюдаются максимумы, которые являются характерным признаком вклада Шоттки. Заметим, что все перечисленные ионы являются ян-теллеровскими, т. е. имеют орбитально-вырожденное основное состояние в кристаллическом поле  $T_d$ -симметрии. С другой стороны, для иона  $\text{Mn}^{2+}$ , основным термом которого является орбитальный синглет  ${}^6A_1$ , на дополнительном вкладе в теплоемкость в исследованном интервале температур наблюдается не максимум, а минимум (рис. 2). Ранее примесный вклад в теплоемкость кристаллов  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  был выделен в [7], а кристалла  $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$  — в [8]. Однако детальный анализ полученных данных с привле-

чением теории Шоттки в этих работах не проводился. С целью определения величины энергии активации  $\Delta_M$  зависимости  $C_{\text{Schott}}(T)$  были аппроксимированы формулой (3). Результаты обработки данных для кристаллов  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$  представлены на рис. 3 вместе с результатами нашего анализа зависимости  $C_{\text{Schott}}(T)$  для образца  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.015$ ) из работы [8]. На рис. 4 приведены зависимости  $C_{\text{Schott}} T^2$  от  $T^{-1}$  для двух кристаллов  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$ .

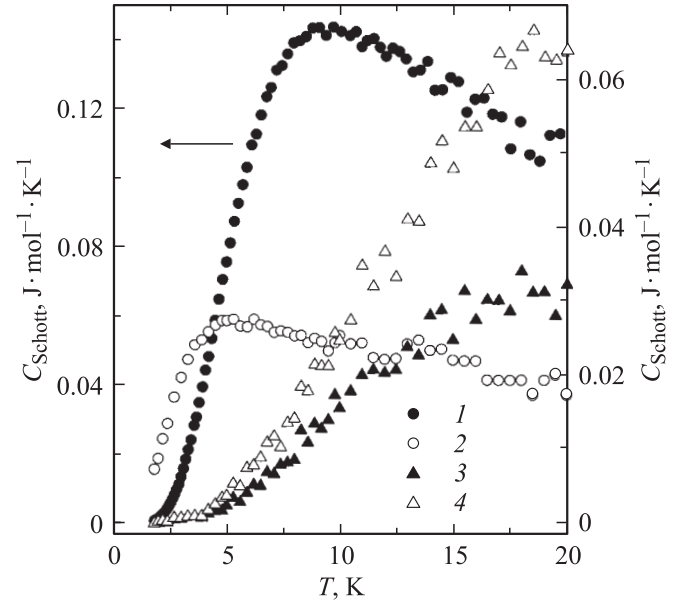


Рис. 1. Температурные зависимости вклада Шоттки  $C_{\text{Schott}}$  для различных кристаллов. 1 —  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.02$ ), 2 —  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  ( $x = 0.0038$ ), 3, 4 —  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Se}$  ( $x = 0.0045$  и 0.009 соответственно).

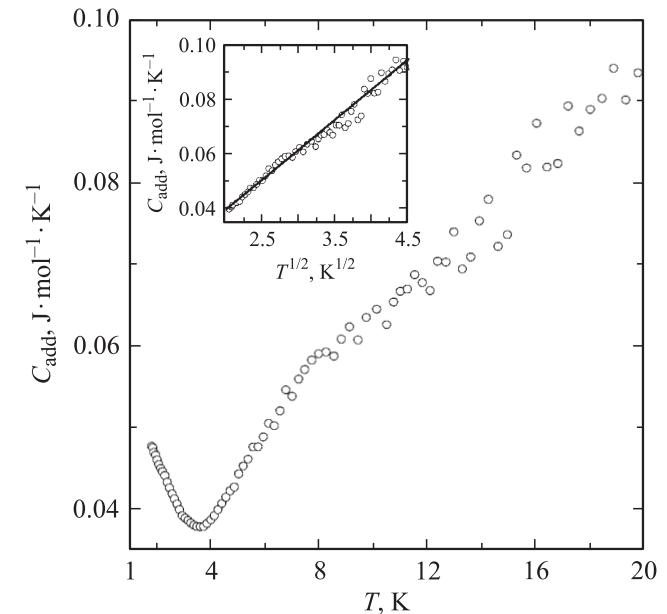


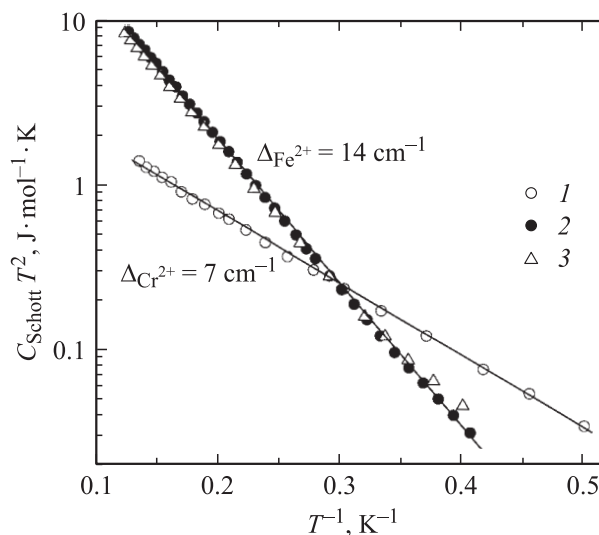
Рис. 2. Температурная зависимость дополнительного вклада в теплоемкость  $C_{\text{add}} = C_{\text{tot}} - C_{\text{latt}}$  для образца  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$ . На вставке — зависимость  $C_{\text{add}}$  от  $T^{1/2}$  при  $T > T_{\text{min}}$ .

В качестве эталона в процесс апробации теплоемкостного метода мы выбрали кристалл  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ , поскольку величина  $\Delta_{\text{Cr}^{2+}}$  была надежно определена из других экспериментов. Выполненное нами измерение спектров ЭПР на образце  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  в интервале частот 180–240 Снз подтвердило результат [3], свидетельствующий о наличии у иона  $\text{Cr}^{2+}$  возбужденного состояния с энергией  $7.4 \text{ cm}^{-1}$  (224 GHz). Из наших измерений спектров ЭПР следует, что это состояние является спиновым дублетом  $|\pm 1\rangle$ , а основное — спиновым дублетом  $|\pm 2\rangle$  (где  $\pm 1$  и  $\pm 2$  — проекции спина  $S = 2$  иона  $\text{Cr}^{2+}$ ) в соответствии с теорией [2]. Из рис. 3 видно, что теплоемкостный метод дает в случае  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  энергию  $\Delta_{\text{Cr}^{2+}} = 7 \text{ cm}^{-1}$  в хорошем согласии с данными ЭПР.

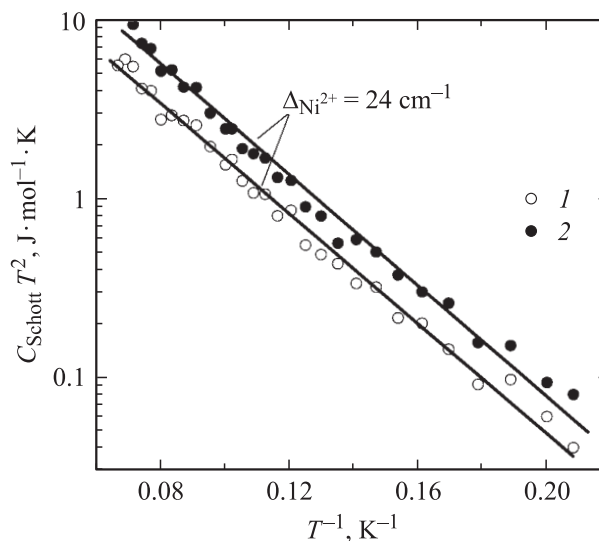
В отличие от иона  $\text{Cr}^{2+}$  для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{ZnSe}$  сведения о низкоэнергетических внутрицентровых состояниях, полученные резонансными или оптическими методами, отсутствуют. Для нашего кристалла  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  с  $x = 0.02$ , как и для кристалла с  $x = 0.015$  из работы [8], мы получили величину  $\Delta_{\text{Fe}^{2+}} = 14 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 3). Этот результат хорошо согласуется с величиной  $\Delta_{\text{Fe}^{2+}} = 15 \text{ cm}^{-1}$ , определенной из спектров ИК-поглощения света для иона  $\text{Fe}^{2+}$  в кубическом сульфиде цинка [9], близком по своим решеточным свойствам к  $\text{ZnSe}$ . Согласно теории [10], основной терм  ${}^5E$  иона  $\text{Fe}^{2+}$  вследствие СО-взаимодействия во втором порядке теории возмущений расщепляется на пять эквидистантных спиновых подуровней. Однако рассчитанная картина расщепления не подтверждается оптическими измерениями [9]. В связи с этим возникает вопрос о роли ЯТ-взаимодействия для терма  ${}^5E$  иона  $\text{Fe}^{2+}$  в кубических соединениях II–VI, который, несмотря на широкое обсуждение [11], до сих пор остается открытым. На наш взгляд, для его решения оптические исследования [9] необходимо дополнить экспериментами по выявлению структурных ЯТ-искажений в кристаллах  $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{ZnS}:\text{Fe}^{2+}$ . Такими экспериментами могли бы стать в том числе ультразвуковые исследования, в которых индикатором деформаций определенной симметрии служит размягчение соответствующих динамических упругих модулей кубического кристалла [12]. Заметим, что величины  $\Delta_M$  для ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , оцененные по температуре максимума  $C_{\text{Schott}}(T)$ , получаются равными  $\Delta_{\text{Cr}^{2+}} \approx 8 \text{ cm}^{-1}$  и  $\Delta_{\text{Fe}^{2+}} \approx 15 \text{ cm}^{-1}$ , что достаточно близко (с учетом разброса экспериментальных точек) к энергиям  $\Delta_M$ , полученным из наклона кривых (рис. 3). Разумные величины  $\Delta_M$  и концентрации примеси, рассчитанные с помощью (4), указывают на механизм Шоттки как на главный фактор формирования дополнительного вклада в теплоемкость данных кристаллов.

Наименее изученными экспериментально в кубических полупроводниках II–VI являются мелкие внутрицентровые состояния иона  $\text{Ni}^{2+}$ . Исследование низкотемпературной теплоемкости позволило определить для иона  $\text{Ni}^{2+}$  величину  $\Delta_{\text{Ni}^{2+}} = 24 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4). Такой энергетический зазор объясняет отсутствие в наших

измерениях сигналов ЭПР на некрамерсовых ионах  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{ZnSe}$  вплоть до частот 400 GHz ( $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$ ). Отметим, что низкоэнергетическое возбужденное состояние иона  $\text{Ni}^{2+}$  в соединениях II–VI выявлено впервые. Его энергия оказывается значительно меньше величины  $\Delta_{\text{Ni}^{2+}}^{\text{теор}} = 1.5\lambda \approx 150\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$ , которая предсказывается теорией [13], учитывающей только СО-взаимодействие. Столь малое значение  $\Delta_{\text{Ni}^{2+}}$  для  $\text{ZnSe}:\text{Ni}^{2+}$  свидетельствует, на наш взгляд, о том, что значительную роль в формировании внутрицентровых состояний иона  $\text{Ni}^{2+}$  в тетраэдрическом окружении играет ЯТ-взаимодействие для основного терма  ${}^3T_1$ . Ранее мы обнаружили проявление эффекта Яна–Теллера в теплопроводности соединений II–VI:3d в виде необычно сильного резонанса



**Рис. 3.** Зависимости величины  $C_{\text{Schott}}T^2$  от обратной температуры для различных кристаллов. 1 —  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  ( $x = 0.0038$ ), 2 —  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.02$ ), 3 —  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  ( $x = 0.015$ ) по данным [8].



**Рис. 4.** Зависимости величины  $C_{\text{Schott}}T^2$  от обратной температуры для образцов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Se}$ .  $x = 0.0045$  (1) и  $0.009$  (2).

нансного рассеяния фононов 3d-ионами с орбитально-вырожденным основным состоянием [14]. В этой работе по положению резонансного минимума теплопроводности в кристаллах ZnSe:Ni<sup>2+</sup> для иона Ni<sup>2+</sup> была предсказана величина  $\Delta_{\text{Ni}^{2+}} \sim 30 \text{ cm}^{-1}$ , с которой (с учетом грубости оценки [14]) коррелирует полученное нами значение  $24 \text{ cm}^{-1}$ .

Отметим, что в ZnSe величина  $\Delta_{\text{Ni}^{2+}}$  значительно больше  $\Delta_{\text{Cr}^{2+}}$ . Эта разница может быть обусловлена различной симметрией ЯТ-искажений и связанной с ней различной величиной ЯТ-деформации для данных ионов. Результаты ультразвуковых исследований кристалла ZnSe:Ni<sup>2+</sup> [12] дают основание полагать, что в этой системе реализуются тригональные ЯТ-деформации, а не тетрагональные, как в ZnSe:Cr<sup>2+</sup> [7,15].

Теория Шоттки применима для изолированных парамагнитных ионов. Из представленного анализа экспериментальных данных следует, что мы не обнаружили проявления каких-либо коллективных эффектов магнитного упорядочения в отсутствие магнитного поля в теплоемкости разбавленных магнитных полупроводников Zn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Se с  $x \leq 0.02$ , где  $M = \text{Cr}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ .

В последние годы особый интерес вызывают полупроводники II-VI и III-V с примесью марганца после обнаружения в них эффектов ферромагнитного упорядочения и спиновой релаксации [16]. Исследование низкотемпературной теплоемкости кристалла Zn<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>Se показало, что дополнительный вклад в теплоемкость  $C_{\text{add}}(T) = C_{\text{tot}} - C_{\text{latt}}$  от ионов Mn<sup>2+</sup> имеет минимум при  $T_{\text{min}} = 3.6 \text{ K}$  (рис. 2). Основное состояние иона Mn<sup>2+</sup> в поле  $T_d$ -симметрии — орбитальный синглет <sup>6</sup>A<sub>1</sub>, а следующее возбужденное состояние расположено слишком высоко ( $\sim 2.1 \text{ eV}$ ), чтобы можно было говорить о вкладе Шоттки в теплоемкость Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se от изолированных магнитных ионов Mn<sup>2+</sup>. Рост  $C_{\text{ada}}(T)$  при понижении  $T$  от 2.5 до 0.3 K ранее наблюдался в [17] для образца Zn<sub>0.99</sub>Mn<sub>0.01</sub>Se и был количественно объяснен вкладом в теплоемкость от так называемых „троек“ — кластеров из трех ионов Mn<sup>2+</sup>, связанных между собой антиферромагнитным взаимодействием с величиной обменного параметра  $J \approx -0.3 \text{ K}$ . Новым в настоящей работе является обнаружение роста  $C_{\text{add}}(T)$  с повышением  $T$ , причина которого пока остается неясной. Анализ показывает, что при  $T > T_{\text{min}}$  приближенно выполняется зависимость  $C_{\text{add}}(T) \sim T^{1/2}$  (вставки к рис. 2). Подобная зависимость не может быть связана с возбуждением магнонов, как в ферромагнетике ( $C_{\text{add}}(T) \sim T^{3/2}$ ) или как в антиферромагнетике ( $C_{\text{add}}(T) \sim T^3$ ). Вероятным объяснением роста  $C_{\text{add}}(T)$  с увеличением  $T$  может быть вклад в теплоемкость при  $4 \leq T \leq 20 \text{ K}$  от изолированных пар Mn<sup>2+</sup>-Mn<sup>2+</sup>, обнаруженных в этой области температур в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов на кристаллах Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se и Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S с  $x \sim 0.01-0.03$  [18]. Опираясь на рассчитанную диаграмму энергетических уровней подобного парного комплекса, вклад  $C_{\text{add}}(T)$  при  $T > T_{\text{min}}$  можно интерпретировать как вклад Шоттки, связанный с переходом комплекса из

основного состояния в возбужденное (переход  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  на рис. 1, а в [18]). Для проверки данной гипотезы необходимы измерения  $C_{\text{add}}(T)$  в магнитном поле на образцах Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se с разным составом.

## 4. Заключение

Выделен вклад Шоттки в теплоемкость твердых растворов Zn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Se, где  $M$  — магнитный 3d-ион с орбитально-вырожденным основным термом. Определены энергии внутрицентровых переходов  $\Delta_M = 7$  и  $14 \text{ cm}^{-1}$  для ионов Cr<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup> соответственно, которые близки к данным, полученным для них в кубических соединениях II-VI оптическими или резонансными методами. Впервые выявлено низкоэнергетическое возбужденное состояние с  $\Delta_{\text{Ni}^{2+}} = 24 \text{ cm}^{-1}$  для иона Ni<sup>2+</sup> в тетраэдрическом окружении. Столь малое значение  $\Delta_{\text{Ni}^{2+}}$  свидетельствует, на наш взгляд, о существенной роли ЯТ-взаимодействия для основного терма <sup>3</sup>T<sub>1</sub> иона Ni<sup>2+</sup> в поле  $T_d$ -симметрии.

## Список литературы

- [1] A. Gallian, V.V. Fedorov, J. Kerlan, J. Allman, S.B. Mirov, E.M. Dianov, A.O. Zabezhailov, I.P. Kazakov. Appl. Phys. Lett. **86**, 091 105 (2005); E. Sorokin, I.T. Sorokina. Appl. Phys. Lett. **80**, 3289 (2002).
- [2] J.T. Vallin, G.A. Slack, S. Roberts, A.E. Hughes. Phys. Rev. B **2**, 4313 (1970).
- [3] M.E.J. Boonman, W. Mac, A. Twardowski, A. Wittlin, P.J.M. van Bentum, J.C. Maan, M. Demianiuk. Phys. Rev. B **61**, 5358 (2000).
- [4] П. Кеезом, Н. Пирлман. В кн.: Физика низких температур / Пер. с англ. под ред. А.И. Шальникова. ИЛ, М. (1959). С. 361.
- [5] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. Appl. Magn. Res. **2**, 571 (1991).
- [6] М.П. Кулаков, А.В. Фадеев, Н.Н. Колесников. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **22**, 392 (1986).
- [7] W. Mac, A. Twardowski, P.J.T. Eggenkamp, H.J.M. Swagten, W. Shapira, M. Demianiuk. Phys. Rev. B **50**, 141 44 (1994).
- [8] A. Twardowski. J. Appl. Phys. **67**, 5108 (1990).
- [9] J.T. Vallin, G.A. Slack, C.C. Bradley. Phys. Rev. B **2**, 4406 (1970).
- [10] G.A. Slack, F.S. Ham, R.M. Chrenko. Phys. Rev. **152**, 376 (1966).
- [11] F.S. Ham, G.A. Slack. Phys. Rev. B **4**, 777 (1971).
- [12] В.В. Гудков, А.Т. Лончаков, В.И. Соколов, И.В. Жевстовских, Н.Б. Груздев. ФТТ **47**, 1498 (2005).
- [13] H.A. Weakliem. J. Chem. Phys. **36**, 2117 (1962).
- [14] A.T. Lonchakov, V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev. Phys. Stat. Sol. (c) **1**, 2967 (2004).
- [15] J.T. Vallin, G.D. Watkins. Phys. Rev. B **9**, 2051 (1974).
- [16] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye. Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996); S.J. Pearton, C.R. Abernathy, G.T. Thaler, R. Frazier, F. Ren, A.F. Hebard, Y.D. Park, D.P. Norton, W. Tang, M. Stavola, J.M. Zavada, R.G. Wilson. Physica B **340-342**, 39 (2003).
- [17] P.H. Keesom. Phys. Rev. B **33**, 6512 (1986).
- [18] T.M. Geibultowicz, J.J. Rhyne, J.K. Furduna, P. Klosowski. J. Appl. Phys. **67**, 5096 (1990).