

# Нейтроннографическое исследование структурного перехода в тройных системах халькогенидов ртути $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ при высоких давлениях

© В.И. Воронин\*, В.В. Щенников\*, И.Ф. Бергер\*\*, В.П. Глазков\*\*\*, Д.П. Козленко, Б.Н. Савенко, С.В. Тихомиров

Объединенный институт ядерных исследований,  
141980 Дубна, Московская обл., Россия

\*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\*\*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\*\*\*Российский научный центр "Курчатовский институт",  
123182 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2001 г.)

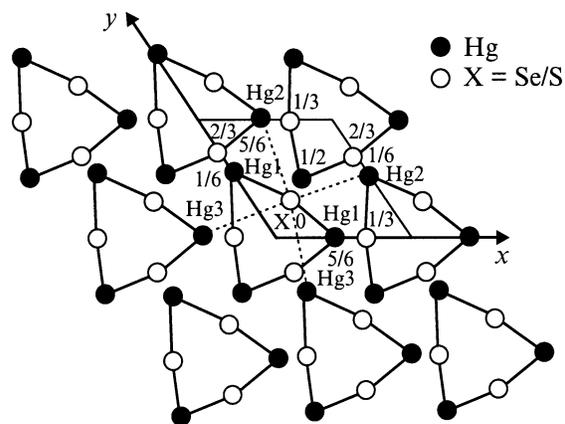
Методом нейтронной дифракции исследована структура тройных систем халькогенидов ртути  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  при высоких давлениях до 35 kbar. Установлено, что с повышением давления в  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  происходит фазовый переход из кубической структуры типа сфалерита в гексагональную структуру типа киновари, который сопровождается скачкообразным изменением объема элементарной ячейки и межатомных расстояний. Определены параметры элементарной ячейки и позиционные параметры атомов Hg и Se/S для гексагональной фазы высокого давления. В области фазового превращения обнаружено существование двухфазного состояния.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-02-17199, № 00-02-17077, № 01-02-17203), Программы Государственной поддержки ведущих научных школ РФ (гранты 00-15-96778, № 00-15-96581), а также ГНТП "Актуальные направления в физике конденсированных сред", направление "Нейтронные исследования конденсированных сред" (госконтракт № 107-19(00)-П-ДО1) и ГНТП "Физика квантовых и волновых процессов", направление "Статистическая физика" (Проект № VIII-6).

Халькогениды ртути  $\text{HgX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) представляют большой интерес для исследований под давлением, поскольку в них происходят структурные [1–9] и электронные фазовые превращения [10]. Влияние давления на структуру бинарных систем халькогенидов ртути в последнее время интенсивно изучалось методом рентгеновской дифракции [5–9].

При давлении  $P \sim 8\text{--}14$  kbar и комнатной температуре  $\text{HgSe}$  и  $\text{HgTe}$  испытывают структурный фазовый переход из кубической фазы сфалерита (пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ) в гексагональную фазу киновари (пр. гр.  $P3_121$ ) [7], который сопровождается электронным переходом полуметалл–полупроводник [10]. Структура фазы высокого давления  $\text{HgSe}$  и  $\text{HgTe}$  впервые была предложена Бриджменом [1] и затем подтверждена в [2–5]. Другой представитель этого класса соединений —  $\text{HgS}$  (киноварь) — имеет подобную гексагональную структуру уже при нормальных условиях [5]. Существование фаз высокого давления со структурой типа киновари наблюдалось также в  $\text{ZnTe}$  и  $\text{CdTe}$  [6,7]. При дальнейшем увеличении давления в халькогенидах ртути (а также кадмия и цинка) наблюдался переход из гексагональной структуры киновари в кубическую структуру  $\text{NaCl}$  [6,7]. Величина давления, при котором происходит этот переход, увеличивается с уменьшением радиуса иона халькогенида и составляет  $\sim 80$  kbar для  $\text{HgTe}$ ,  $\sim 160$  kbar для  $\text{HgSe}$  и превышает 200 kbar для  $\text{HgS}$  [5].

Структура киновари (рис. 1) является промежуточной между кубическими структурами сфалерита с координационным числом 4 и  $\text{NaCl}$  с координационным числом 6; ее можно представить как искаженную решетку  $\text{NaCl}$  [7]. Она характеризуется наличием двух позиционных параметров: атомы Hg занимают положения  $(3a)$  ( $u, 0, 1/3$ ), а атомы Se/S — положения  $(3b)$  ( $v, 0, 5/6$ ) в элементарной ячейке. В зависимости от значений позиционных



**Рис. 1.** Проекция гексагональной структуры киновари на плоскость  $xy$ . Показаны координата  $z$  атомов халькогена  $X = \text{Se/S}$  и ртути Hg, а также ближайшие расстояния между ними:  $\text{Hg1-X}$ ,  $\text{Hg2-X}$ ,  $\text{Hg3-X}$ .

параметров  $u$  и  $v$  структура киновари может иметь существенные отличия в различных соединениях. Так, в HgS структура киновари характеризуется координационным числом  $2 + 4$ , а в HgTe и CdTe —  $4 + 2$  [6,9].

Влияние давления на структуру тройных систем халькогенидов ртути  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ ,  $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$  недостаточно изучено. Известно, что эти соединения испытывают под давлением электронные фазовые превращения полуметалл–полупроводник, при которых термоэлектрические и гальваномагнитные свойства резко изменяются [11–14]. Поскольку в бинарных соединениях HgTe и HgSe скачки сопротивления соответствуют фазовому переходу из кубической структуры типа сфалерита в гексагональную структуру типа киновари [1–7], было высказано предположение о том, что и в тройных соединениях также имеет место переход типа сфалерит–киноварь [11], однако прямых исследований структуры фаз высокого давления не проводилось.

В силу того что амплитуда рассеяния рентгеновских лучей атомами Hg заметно превышает соответствующие величины для атомов халькогенида ( $X = \text{Se}, \text{S}$ ), точность определения положений атомов  $X$  в структуре методом рентгеновской дифракции может быть недостаточно велика. Более предпочтительным для исследования структуры халькогенидов ртути является метод нейтронной дифракции, поскольку амплитуды рассеяния нейтронов атомами Hg и  $X$  сравнимы по величине.

В настоящей работе представлены результаты структурного исследования тройных соединений халькогенидов ртути  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  при высоких давлениях до 35 kbar методом порошковой нейтронной дифракции.

## 1. Описание эксперимента

Исследовались соединения  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  с содержанием серы  $x \approx 0.302, 0.508$  и  $0.601$ , на которых ранее были выполнены измерения электросопротивления под давлением [11–14]. Синтез образцов описан в [11,12]. Образцы были аттестованы методами рентгеновской и нейтронной дифракции, состав образцов определялся рентгеноспектральным методом с помощью спектрометра "Superprobe-JCXA-733" [12].

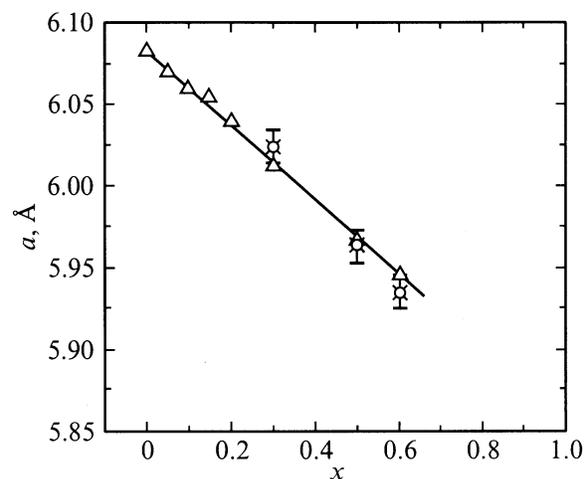
Нейтроннографические исследования в интервале давлений до 10 kbar были проведены на стационарном реакторе ИВВ-2М (ИФМ УрО РАН) с помощью дифрактометров Д7а (в нормальных условиях) и Д3б (при высоких давлениях), использовалась длина волны монохроматических нейтронов  $\lambda = 1.66 \text{ \AA}$ . Разрешение дифрактометров составляло  $\Delta d/d = 0.023$  и  $0.03$  соответственно. Время измерения одного дифракционного спектра — около 12 h. Гидростатическое давление создавалось в камере высокого давления типа поршень–цилиндр, изготовленной из сплава TiZr, с рабочим объемом  $V \sim 1 \text{ cm}^3$  [15]. Передающей средой являлся жидкий фреон-11 с температурой кипения  $25^\circ\text{C}$ . Ограничением использования фреона-11 является его кристаллизация при давлении 9.5 kbar.

Эксперименты при более высоких давлениях в диапазоне до 35 kbar были выполнены с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [16] на спектрометре ДН-12 [17] и импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна). Объем исследуемых образцов в этом случае составлял  $V \sim 2 \text{ mm}^3$ . Дифракционные спектры измерялись при угле рассеяния  $2\theta = 90^\circ$ . Для данного угла рассеяния разрешение дифрактометра на длине волны  $\lambda = 2 \text{ \AA}$  составляло  $\Delta d/d = 0.02$ . Характерное измерение одного спектра составляло 20 h. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью 0.5 kbar. Все измерения были проведены при комнатной температуре.

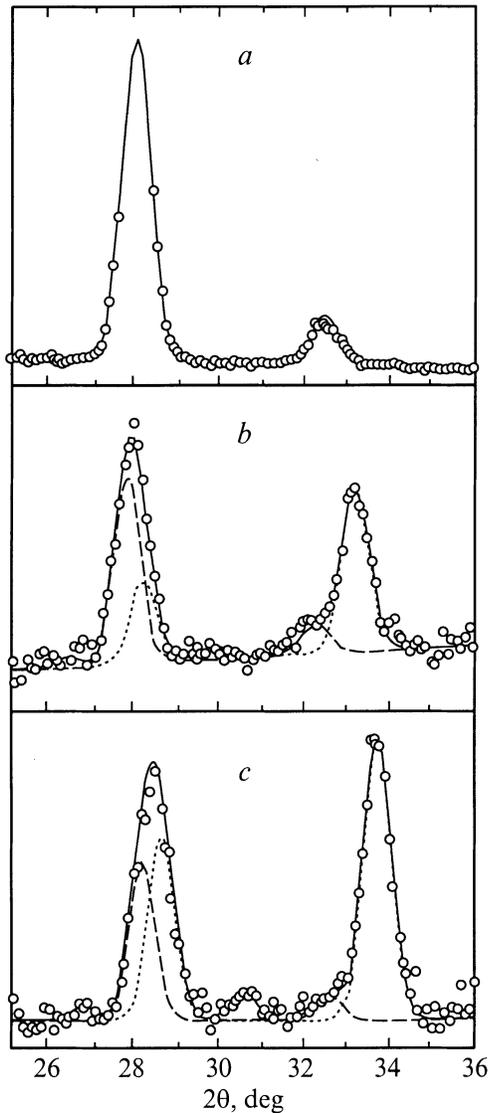
## 2. Результаты и обсуждение

Дифрактограммы соединений  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $0.03 \leq x \leq 0.6$ ), измеренные методами рентгеновской и нейтронной дифракции, показали, что в нормальных условиях они имеют кубическую структуру сфалерита, а параметр элементарной ячейки уменьшается с ростом содержания серы ( $x$ ) почти по линейному закону (рис. 2).

Фрагменты нейтронограмм соединения  $\text{HgSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ , полученные при различных давлениях на дифрактометре Д3б, показаны на рис. 3. При нормальном давлении и при  $P \approx 3 \text{ kbar}$  нейтронограммы были идентичны. При  $P = 6 \text{ kbar}$  на них появились новые пики, интенсивность которых возрастала с дальнейшим повышением давления, при этом интенсивность рефлексов исходной кубической фазы сфалерита понижалась. Анализ дифракционных данных по методу Ритвельда показал,



**Рис. 2.** Зависимость параметра решетки кристаллов  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  от содержания серы  $x$  в кубической структуре сфалерита при нормальном давлении. Треугольники — данные рентгеновской дифракции, кресты — данные, полученные на дифрактометре Д7а, круги — данные, полученные на спектрометре ДН-12. Сплошная линия — линейная интерполяция экспериментальных данных.



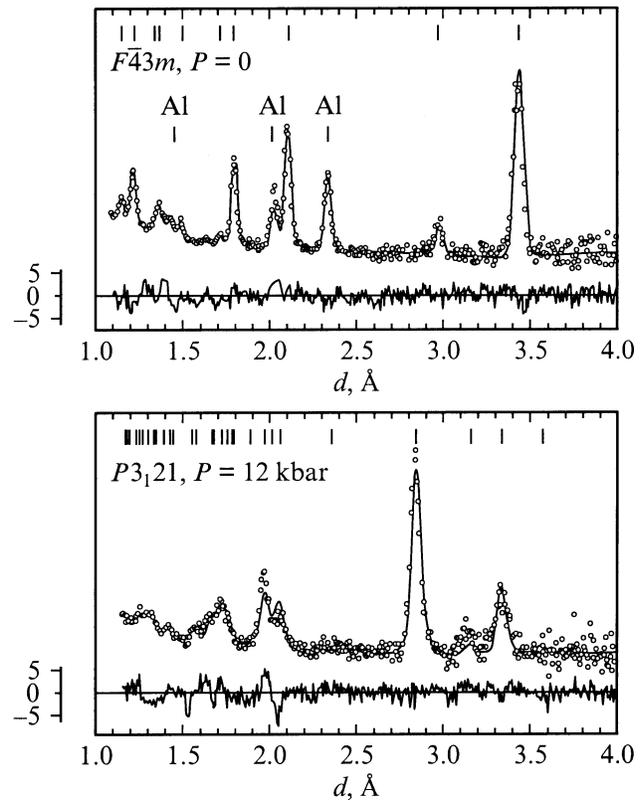
**Рис. 3.** Фрагменты нейтронограмм соединения  $\text{HgSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ , полученные при давлениях 3 (a), 6 (b) и 8 kbar (c) на стационарном реакторе ИВВ-2М на дифрактометре ДЗ6 с использованием титан-циркониевой камеры высокого давления типа поршень-цилиндр. Показаны экспериментальные точки и профиль, рассчитанный по методу Ритвелда (сплошная кривая). Штриховой и пунктирной линиями показаны вклад в общий профиль от кубической фазы сфалерита и гексагональной фазы киновари соответственно.

что новые пики соответствуют гексагональной структуре киновари. При давлениях выше 8 kbar дифрактограммы соответствовали однофазному состоянию со структурой киновари. Присутствие фазы со структурой кристобалита, наблюдавшейся вблизи структурного перехода типа сфалерит-киноварь в бинарных соединениях  $\text{HgSe}$  и  $\text{HgTe}$  [7], нами не было обнаружено.

Таким образом, в интервале давлений от 6 до 8 kbar в  $\text{HgSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$  обнаружено существование двухфазного состояния (рис. 3), причем концентрация фазы киновари

увеличивается, а концентрация исходной фазы сфалерита уменьшается с ростом давления. В исследованиях электрических свойств соединения  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  [11–14] при давлениях 6–8 kbar наблюдались метастабильные состояния с высоким удельным сопротивлением, но с положительным температурным коэффициентом сопротивления и высокой подвижностью электронов. Было высказано предположение, что это явление связано с наличием в системе двух фаз: полуметаллической со структурой типа сфалерита и полупроводниковой со структурой типа киновари, что согласуется с результатами настоящей работы. Ранее в [7] отмечалось сохранение включений исходной фазы сфалерита у бинарных соединений  $\text{HgSe}$  и  $\text{HgTe}$  при давлениях до 20 kbar.

В соединениях  $\text{HgSe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$  и  $\text{HgSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$  при повышении давления также наблюдался структурный переход в фазу киновари. Участки дифракционных спектров  $\text{HgSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ , измеренных при давлениях  $P = 0$  и 12 kbar на спектрометре ДН-12, показаны на рис. 4.



**Рис. 4.** Фрагменты дифракционных спектров  $\text{HgSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ , измеренных по методу времени пролета на спектрометре ДН-12 (импульсный реактор ИБР-2) при нормальном давлении (вверху) и  $P = 12$  kbar (внизу) с использованием камеры высокого давления с сапфировыми наковальнями. Угол рассеяния  $2\theta = 90^\circ$ . Показаны экспериментальные точки, профиль, рассчитанный по методу Ритвелда (сплошная линия), и разностная кривая, нормированная на среднее квадратичное отклонение в точке. При обработке спектра, измеренного в нормальных условиях, также учитывался вклад от Al фольги, которая использовалась в качестве контейнера.

Структурные параметры соединений  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  при нормальном и высоких давлениях для фаз сфалерита (параметр элементарной ячейки  $a_c$  и межатомное расстояние  $\text{Hg}-X$ ) и киновари (параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $c$  и ближайшие межатомные расстояния  $\text{Hg}1-X$ ,  $\text{Hg}2-X$ ,  $\text{Hg}3-X$ )

	$\text{HgSe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$	$\text{HgSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$			$\text{HgSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$	
<i>Кубическая фаза (структурный тип сфалерита)</i>						
$P$ , kbar	0	0	6	8	0	
$a_c$ , Å	6.012(5)	5.963(5)	5.945(5)	5.943(5)	5.947(5)	
$\text{Hg}-X$ , Å	2.603(5)	2.582(5)	2.574(5)	2.573(5)	2.576(5)	
<i>Гексагональная фаза (структурный тип киновари)</i>						
$P$ , kbar	17	6	8	17	12	32
$a$ , Å	4.164(5)	4.174(5)	4.158(5)	4.142(5)	4.118(5)	4.069(5)
$c$ , Å	9.513(5)	9.571(5)	9.534(5)	9.470(5)	9.465(5)	9.353(5)
$c/a$	2.285	2.29	2.29	2.286	2.298	2.299
$u$	0.642(8)	—	—	0.652(8)	0.663(8)	0.663(8)
$v$	0.523(8)	—	—	0.512(8)	0.514(8)	0.506(8)
$\text{Hg}1-X$ , Å	2.52(2)	—	—	2.45(2)	2.44(2)	2.39(2)
$\text{Hg}2-X$ , Å	2.82(2)	—	—	2.90(2)	2.91(2)	2.89(2)
$\text{Hg}3-X$ , Å	3.44(2)	—	—	3.40(2)	3.35(2)	3.33(2)

Примечание. В фазе киновари атомы  $\text{Hg}$  занимают положения типа  $(u, 0, 1/3)$ , а атомы  $X = \text{Se/S}$  — положения типа  $(v, 0, 5/6)$ .

При обработке дифракционных данных по методу Ритвельда с помощью программ MR1A [18] (спектры ДН-12) и Fullprof [19] (спектры Д3б и Д7а) использовались известные структурные модели [7] — пр. гр.  $F\bar{4}3m$  для исходной кубической фазы сфалерита и пр. гр.  $P3_121$  для фазы высокого давления с гексагональной структурой киновари. В соответствии с результатами исследований бинарных систем халькогенидов ртути  $\text{HgSe}$ ,  $\text{HgTe}$ ,  $\text{HgS}$  [6–9] предполагалось, что в структуре киновари атомы  $\text{Hg}$  находятся в позициях (3а)  $(u, 0, 1/3)$ , а атомы  $\text{Se/S}$  — в позициях (3б)  $(v, 0, 5/6)$ . Параметры  $u$  и  $v$  для гексагональных модификаций киновари  $\text{HgSe}$  и  $\text{HgS}$  имеют близкие значения:  $u \sim 0.7$ ,  $v \sim 0.5$  [7].

Полученные в результате обработки дифракционных данных по методу Ритвельда структурные параметры соединений  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.6$ ) при различных давлениях представлены в таблице. Характерные значения  $R$ -факторов для дифракционного спектра  $\text{HgSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ , измеренного при  $P = 12$  kbar и соответствующего фазе киновари (рис. 4), составили  $R_p = 9.37\%$ ,  $R_{wp} = 7.24\%$ .

Сжимаемость соединений  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  показывает анизотропный характер. С повышением давления происходит более заметное уменьшение параметра  $c$  элементарной ячейки по сравнению с параметром  $a$  (рис. 5), при этом отношение  $c/a$  слабо меняется с давлением (см. таблицу).

Переход из кубической в гексагональную фазу сопровождается скачком объема элементарной ячейки (рис. 6)  $\Delta V/V \approx 8\%$ , как и в бинарных соединениях  $\text{HgSe}$ ,  $\text{HgTe}$  [1–7, 20]. Давление, соответствующее началу фазового перехода в  $\text{HgSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ , хорошо согласуется с величиной  $P \approx 5$  kbar, определенной ранее из измерений электросопротивления [12]. Линейная интер-

поляция экспериментальных данных  $V(P)$  (рис. 6) дает следующие оценки модуля всестороннего сжатия  $B_0 = V/dP/dV|_{V=V_0}$  в гексагональной фазе киновари:  $B_0 = 480$  для  $\text{HgSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$  и 590 kbar для  $\text{HgSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$  соответственно. При расчетах использовались значения объема элементарной ячейки, приходящегося на одну молекулярную единицу, экстраполированные к  $P = 0$ :

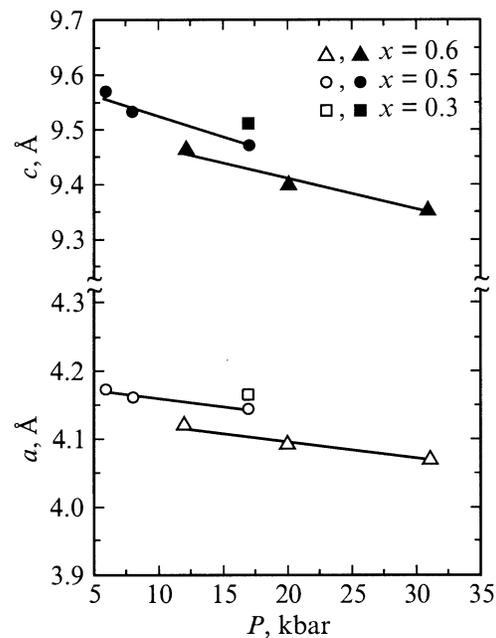
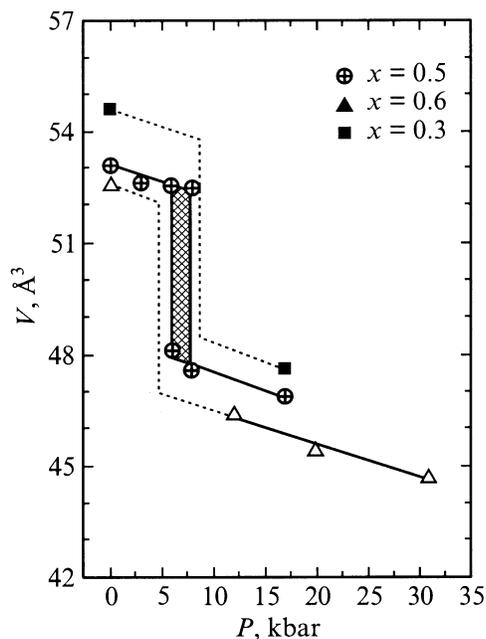


Рис. 5. Зависимости параметров решетки  $a$  (светлые символы) и  $c$  (темные символы) гексагональной фазы киновари в соединениях  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  от давления. Сплошные линии — линейная интерполяция экспериментальных данных.



**Рис. 6.** Зависимости объема элементарной ячейки, приходящегося на одну молекулярную единицу в соединениях  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ , от давления. Сплошные линии — линейная интерполяция экспериментальных данных. Серым цветом выделена область существования двухфазного состояния в  $\text{HgSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ . Штриховой и пунктирной линиями показаны предполагаемые зависимости  $V(P)$  для  $\text{HgSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$  и  $\text{HgSe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$  соответственно вблизи фазового перехода сфалерит–киноварь. Значения давлений фазового перехода взяты из [12].

$V_0 = 48.58$  для  $\text{HgSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$  и  $47.18 \text{ \AA}^3$  для  $\text{HgSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ . Полученные значения  $B_0$  имеют порядок величины, сравнимый с соответствующими значениями для фаз со структурой кинновари других халькогенидов ртути:  $B_0 = 410$  для  $\text{HgTe}$  и  $320 \text{ kbar}$  для  $\text{CdTe}$  [21].

Как видно из таблицы, в гексагональной фазе кинновари соединений  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  с ростом концентрации атомов серы  $S$  от  $x = 0.3$  до  $0.6$  значение позиционного параметра  $u$  атомов  $\text{Hg}$  увеличивается от  $u = 0.642(8)$  до  $0.663(8)$ , а значение позиционного параметра  $v$  атомов  $\text{Se/S}$  уменьшается от  $v = 0.523(8)$  до  $0.509(8)$ . Подобная тенденция поведения позиционных параметров в зависимости от размера ионов халькогена наблюдается и для бинарных соединений. Для  $\text{HgS}$  при  $P = 0$  они имеют значения  $u = 0.72$ ,  $v = 0.48$  [9], а для  $\text{HgSe}$  при  $P = 23 \text{ kbar}$  —  $u = 0.666$ ,  $v = 0.540$  [22]. Согласно [9], фаза кинновари характеризуется координационными числами  $2+4$  для  $\text{HgS}$  и  $4+2$  для  $\text{HgTe}$ . Координация соединений  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  имеет другой характер (см. таблицу), подобный координационному типу  $\text{HgSe}$  ( $2+2+2$ ) [22].

Результаты настоящей работы показывают, что в тройных системах халькогенидов ртути  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $0.3 \leq x \leq 0.6$ ), как и в бинарных системах  $\text{HgSe}$ ,  $\text{HgTe}$ , с повышением давления происходит фазовый переход из кубической структуры типа сфалерита в гексагональную структуру типа кинновари, которая характеризуется

координационным числом  $2+2+2$ , как и фаза кинновари  $\text{HgSe}$  [22] (соответствующее значение для  $\text{HgS}$  —  $2+4$ ). В области фазового превращения обнаружено существование метастабильного двухфазного состояния, что согласуется с результатами исследования электрических свойств соединений  $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$  [12]. Двухфазное состояние в области перехода сфалерит–киноварь ранее наблюдалось в бинарных системах халькогенидов ртути  $\text{HgTe}$  и  $\text{HgSe}$ . Предполагается, что его возникновение связано с замедленным протеканием этого фазового превращения [22].

Авторы благодарны В.М. Фрасуняку и Н.П. Гавалешке за предоставленные образцы.

## Список литературы

- [1] P.W. Bridgman. Proc. Amer. Acad. Arts. Sci. **74**, 3, 21 (1940).
- [2] J.A. Kafalas, H.G. Gatos, M.C. Lavine, M.D. Banus. J. Phys. Chem. Solids **23**, 11, 1541 (1962).
- [3] A.N. Mariano, E.P. Warekois. Science **142**, 672 (1963).
- [4] S. Narita, M. Egawa, K. Suizu, M. Katayama, S. Mizukami. Appl. Phys. **2**, 3, 151 (1973).
- [5] A. Werner, H.D. Hochheimer, K. Strössner, A. Jayaraman. Phys. Rev. **B28**, 6, 3330 (1983).
- [6] A. San Miguel, A. Polian, J.P. Itié. J. Phys. Chem. Solids **56**, 3/4, 555 (1995).
- [7] M.I. McMahon, R.J. Nelmes. Phys. Stat. Sol. (b) **198**, 1, 389 (1996).
- [8] T.L. Huang, A.L. Ruoff. Phys. Rev. **B31**, 5976 (1985).
- [9] N.G. Wright, M.I. McMahon, R.J. Nelmes, A. San-Miguel. Phys. Rev. **B48**, 13 111 (1993).
- [10] И.М. Цидильковский, В.В. Щенников, Н.Г. Глузман. ФТТ **24**, 2658 (1982).
- [11] В.В. Щенников, Н.П. Гавалешко, В.М. Фрасуняк. ФТТ **35**, 389 (1993).
- [12] В.В. Щенников, Н.П. Гавалешко, В.М. Фрасуняк, В.И. Осотов. ФТТ **37**, 8, 2398 (1995).
- [13] В.В. Щенников. ФТТ **37**, 4, 1015 (1995).
- [14] V.V. Shchennikov. In: Process, Equipment and Materials Control in Integrated Circuit Manufacturing IV/Ed. by A.J. Toprac, Kim Dang. Proceedings of SPIE **3507**, 254 (1998).
- [15] A.N. Ivanov, D.F. Litvin, B.N. Savenko, L.S. Smirnov, V.I. Voronin, A.E. Teplykh, High Press. Res. **14**, 209 (1995).
- [16] В.П. Глазков, И.Н. Гончаренко. Физика и техника высоких давлений **1**, 56 (1991).
- [17] V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, I.V. Naumov, B.N. Savenko, D.V. Steptyakov, V.A. Somenkov et al. Physica **B265**, 258 (1999).
- [18] V.B. Zlokazov, V.V. Chernyshev. J. Appl. Cryst. **25**, 447 (1992).
- [19] J. Rodriguez-Carvajal. Physica **B192**, 55 (1993).
- [20] P.J. Ford, A.J. Miller, G.A. Saunders, Y.K. Yorgurtcu, J.M. Furdyna. J. Phys. C; Solid State **15**, 657 (1982).
- [21] A. San-Miguel, N.G. Wright, M.I. McMahon, R.J. Nelmes. Phys. Rev. **B51**, 14, 8731 (1995).
- [22] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, H. Liu, S.A. Belmonte. Phys. Rev. Lett. **77**, 1781 (1996).