

06,12,10

# Спектры комбинационного рассеяния поликристаллических нанотрубок титаната висмута

© А.С. Анохин<sup>1</sup>, Н.В. Лянгузов<sup>1</sup>, С.Б. Рошаль<sup>1</sup>, Ю.И. Юзюк<sup>1</sup>, Wen Wang<sup>2</sup><sup>1</sup> Южный федеральный университет,  
Ростов-на-Дону, Россия<sup>2</sup> Harbin Institute of Technology,  
Harbin, China

E-mail: yuzuyuk@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 1 марта 2011 г.)

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света нанотрубок титаната висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  синтезированных темплатным методом на мембранах  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Полученные образцы представляли собой массив ориентированных нанотрубок со сросшимися гладкими стенками длиной около  $50\ \mu\text{m}$ . Толщина стенок нанотрубок варьировалась от 20 до 50 nm, а внутренний диаметр составлял около 200 nm. В спектрах комбинационного рассеяния света нанотрубок наблюдалось уширение линий, соответствующих валентным и деформационным колебаниям  $\text{TiO}_6$  октаэдров, а в низкочастотной области спектра, соответствующей колебаниям ионов  $\text{Bi}$  относительно кислородных октаэдров, наблюдалась трансформация, обусловленная сильными механическими напряжениями, возникающими при формировании нанотрубок.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-02-91158-ГФЕН\_а).

## 1. Введение

Размерные эффекты в сегнетоэлектрических пленках приводят к существенному сдвигу температуры Кюри, возникновению новых фаз и изменению последовательности фазовых переходов [1,2], и даже к появлению сегнетоэлектрических свойств у классических антисегнетоэлектриков [3]. Одномерные наноструктуры сегнетоэлектриков, такие как нанотрубки и нанонити, необходимые в качестве функциональных материалов для создания устройств энергонезависимой памяти и микроэлектромеханических систем, стали популярными объектами исследований в последнее десятилетие. Недавно были синтезированы нанонити  $\text{BaTiO}_3$  с диаметрами от 5 до 70 nm и длиной свыше  $10\ \mu\text{m}$  [4,5]. Методами сканирующей зондовой микроскопии наблюдалось воспроизводимое переключение поляризации в нанонитях диаметром всего в 10 nm, что в перспективе позволяет создавать элементы памяти плотностью до  $1\ \text{Tbit} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Создание нанотрубок сегнетоэлектрических материалов открывает возможности существенно расширить спектр функциональных устройств, так как нанотрубки могут заполняться другими материалами в виде нанонитей или нанотрубок меньших диаметров. Создание и исследование одномерных сегнетоэлектрических материалов является весьма актуальной задачей современной физики сегнетоэлектриков [6], поскольку для одномерных объектов можно ожидать кардинальных отличий их свойств от объемных материалов.

Для создания микроэлектромеханических систем и элементов памяти требуются сегнетоэлектрики с высокой температурой Кюри и большой спонтанной поляризацией. К такому классу относятся открытые Аури-

виллиусом [7] более 60 лет назад слоистые структуры, в которых слои перовскитных кислородных октаэдров чередуются со слоями  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . Такие структуры описываются общей формулой  $A_{m-1}\text{Bi}_2B_m\text{O}_{3m+3}$ , где  $A$  — одно-, двух- или трехвалентные ионы, а  $B$  — четырех-, пяти- или шестивалентные ионы. Целое число  $m$  определяет тип структуры Ауривиллиуса и может принимать значения от 1 до 5. Титанат висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  относится к соединению с  $m = 3$  и является прототипом большего класса сегнетоэлектрических материалов [8]. Для монокристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  характерна большая спонтанная поляризация  $\sim 50\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [9,10] и высокая температура Кюри  $T_C = 675^\circ\text{C}$  [11], низкие потери и усталость, что важно для успешного создания элементов памяти, пьезоэлектрических и оптоэлектронных устройств [12].

Выше температуры Кюри симметрия  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  тетрагональная с пр. гр.  $I4/mmm$ , а в сегнетоэлектрической фазе моноклинная с пр. гр.  $B1a1$  и параметрами ячейки  $a = 5.450(1)$ ,  $b = 5.4059(6)$ ,  $c = 32.832(3)\ \text{\AA}$ ,  $\beta = 90.00^\circ$ ,  $Z = 4$  [13]. При переходе в сегнетоэлектрическую фазу октаэдры  $\text{TiO}_6$  практически не искажаются, а переход сопровождается разворотом октаэдров в плоскости  $a-b$  и их отклонением от оси  $c$ . В отличие от перовскита  $\text{BaTiO}_3$ , где сегнетоэлектричество обусловлено смещением ионов  $\text{Ti}$  относительно кислородов, появление спонтанной поляризации в  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  преимущественно обусловлено смещением октаэдров  $\text{TiO}_6$  по отношению к ионам  $\text{Bi}$  вдоль оси  $a$ . В результате такого искажения спонтанная поляризация составляет  $\sim 50\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  вдоль оси  $a$  и всего  $3-5\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  вдоль оси  $c$  [8,9]. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) керамики и монокристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  были исследованы ранее [14-16]. Сегнетоэлектрический

фазовый переход в  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  является переходом типа смещения, и ниже  $T_C$  в спектрах КРС наблюдалась мягкая мода, частота которой достигает  $28\text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре [14].

В настоящей работе исследованы спектры КРС нанотрубок  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  с целью выявления особенностей динамики решетки низкоразмерных сегнетоэлектриков в сравнении с их объемными аналогами.

## 2. Эксперимент

Традиционная золь-гель-технология, с помощью которой ранее были получены порошки и пленки [17,18], была применена для изготовления нанотрубок  $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  которые были синтезированы темплатным методом на мембранах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с порами диаметром 200–250 nm, полученных методом электрохимического травления. Мембраны погружались в предварительно приготовленный золь-гель, а после испарения растворителя и отжига при  $750^\circ\text{C}$  удалялись химическим травлением в растворе  $\text{KOH}$  при комнатной температуре. Полученные нанотрубки представляли собой реплику мембраны и имели длину около  $50\text{ }\mu\text{m}$ , толщину стенок от 20 до 50 nm и внутренний диаметр около 200 nm. На рис. 1 приведены микрофотографии нанотрубок, полученные с помощью растрового электронного микроскопа Zeiss Supra-25. После растворения мембраны образовался массив ориентированных нанотрубок со сросшимися гладкими стенками.

Рентгенографическое исследование порошка и нанотрубок  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  не обнаружило примесных фаз. Все наблюдавшиеся рефлексы (рис. 2) соответствовали стехиометрическому составу поликристаллического  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Фоновые спектры нанотрубок и порошков исследовались методом спектроскопии КРС. Спектры микроКРС возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера ( $\lambda = 514.5\text{ nm}$ ) и регистрировались однопроходным спектрометром Renishaw, оснащенным NExT

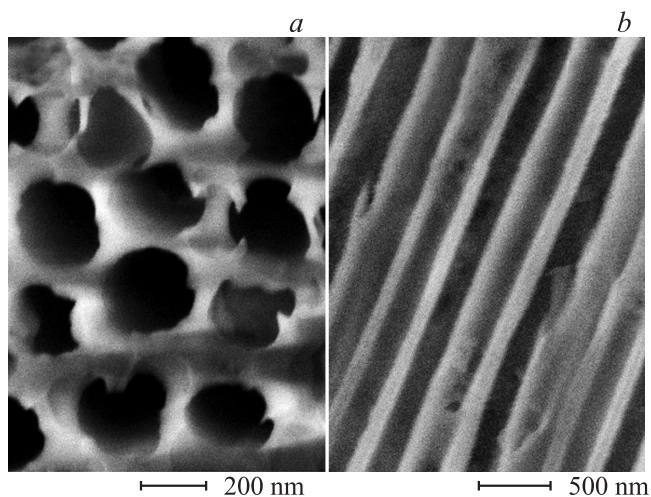


Рис. 1. Массив нанотрубок  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , синтезированных темплатным методом, *a* — вид сверху, *b* — поперечное сечение.

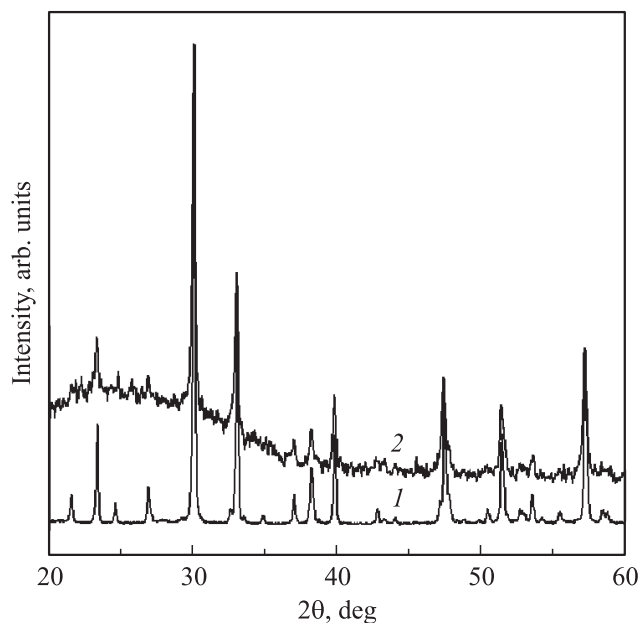


Рис. 2. Рентгенограммы порошка (1) и нанотрубок (2)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

(Near-excitation Tuneable) фильтром для анализа низкочастотной области спектров. Возбуждающее излучение фокусировалось на образец с помощью оптического микроскопа Leica, диаметр сфокусированного пучка на образце составлял  $2\text{ }\mu\text{m}$ .

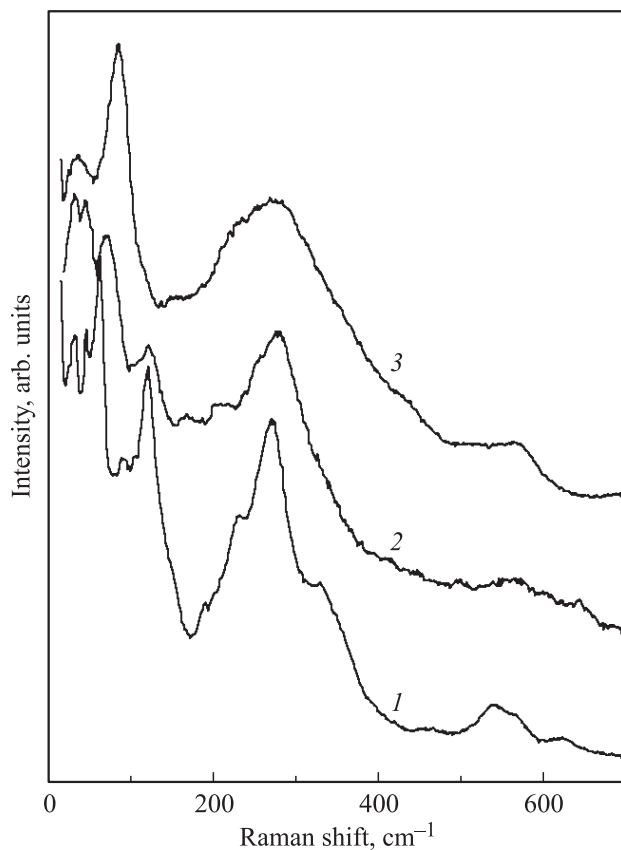
## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Неполяризованные низкочастотные спектры КРС порошка и нанотрубок  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  приведены на рис. 3. Полученные нами спектры порошка хорошо согласуются с опубликованными ранее [15] спектрами порошков и монокристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Согласно теоретико-групповому анализу, в параэлектрической фазе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  с симметрией  $I4/mmm$  следует ожидать 16 мод активных в КРС ( $R$ ) и 20 активных в ИК ( $IR$ ) спектрах:  $6A_{1g}(R) + 2B_{1g}(R) + 8E_g(R) + 8A_{2u}(IR) + 2B_{2u}(IR) + 10E_u(IR)$ . В сегнетоэлектрической фазе все ИК-активные колебания становятся разрешенными правилами отбора в КРС, а двукратно вырожденные моды параэлектрической фазы должны расщепиться на  $A'$  и  $A''$  компоненты, что должно приводить к увеличению числа линий в спектрах КРС. Однако в спектре порошка  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  при комнатной температуре наблюдается всего 18 линий. Это, по-видимому, обусловлено чрезвычайно малыми моноклинными искажениями кристаллической структуры. По данным оптических измерений [9] угол моноклинности составляет  $90^\circ 1' \pm 1'$ , а по рентгеноструктурным данным [13] структура сегнетоэлектрической фазы ближе к орторомбической с близкими параметрами  $a$  и  $b$ , т. е. фактически псевдотет-

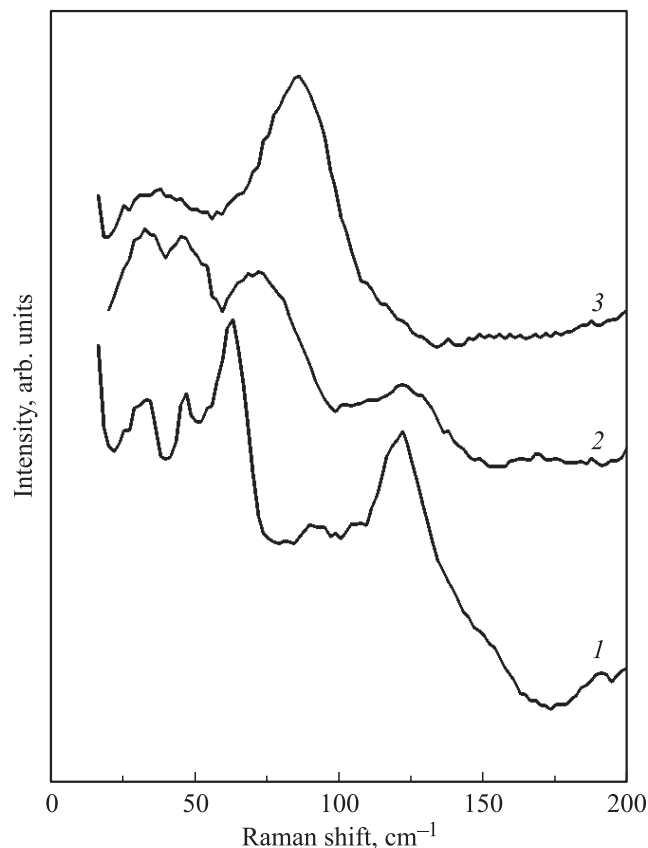
рагональная. В этом случае расщепление вырожденных мод мало и близкие по частотам моды сильно перекрываются, а часть линий, возникающих из ИК-активных мод параэлектрической фазы, не удается наблюдать из-за их малой интенсивности.

Линии в области частот  $50\text{--}150\text{ cm}^{-1}$  соответствуют колебаниям  $\text{Bi}$  относительно кислородных октаэдров, причем, согласно [16], линия  $63\text{ cm}^{-1}$  относится к так называемой жесткослоевой моде, соответствующей движению слоев  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  относительно кислородных октаэдров. Частота этой моды слабо зависит от температуры, а сама линия не исчезает при переходе в параэлектрическую фазу [14]. Напротив, самая низкочастотная линия ( $28\text{ cm}^{-1}$ ) обнаруживает мягкомодовое поведение, квадрат ее частоты линейно уменьшает при приближении к  $T_C$ , а в параэлектрической фазе эта мода перестает быть активной в спектрах КРС [14]. Линии в области частот  $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям  $\text{O-Ti-O}$  связей, а высокочастотные линии в области  $500\text{--}850\text{ cm}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям. Соответствующая полностью симметричному валентному колебанию  $\text{O-Ti-O}$  связей октаэдров линия с частотой  $843\text{ cm}^{-1}$  на рис. 3 не показана.

В спектре нанотрубок линии, соответствующие деформационным и валентным колебаниям  $\text{O-Ti-O}$  связей,



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния света исходного порошка (1), измельченных нанотрубок после отжига при  $1050^\circ\text{C}$  (2) и свежеприготовленных нанотрубок (3).



**Рис. 4.** Низкочастотная область спектров комбинационного рассеяния света исходного порошка (1), измельченных нанотрубок после отжига при  $1050^\circ\text{C}$  (2) и свежеприготовленных нанотрубок (3).

практически не сдвигаются по частоте, а уширяются, еще больше перекрываются и образуют широкие бесструктурные полосы. Низкочастотные линии (рис. 4) заметно смещаются и тоже сильно перекрываются, образуя две широкие полосы с максимумами при  $36$  и  $85\text{ cm}^{-1}$ . Отметим, что возникновение большой спонтанной поляризации в направлении, перпендикулярном оси  $c$ , связано со смещениями ионов  $\text{Bi}$  относительно кислородных октаэдров, и именно колебаниями этих подрешеток и обусловлены линии в спектре КРС ниже  $150\text{ cm}^{-1}$ .

Стенки нанотрубок  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  по своей структуре представляют собой деформированную поликристаллическую пленку, способ изготовления которой предполагает, что кристаллиты находятся в поле сильных механических напряжений. По сравнению с обычной поликристаллической пленкой или объемной керамикой число кристаллитов, образующих стенки нанотрубок, мало. Можно предположить, что поле тензора напряжений, в котором находится каждый из кристаллитов, не является абсолютно случайным, а распределяется по некоторому закону, определяемому способом изготовления трубки в протяженных порах мембраны. В результате возникших механических напряжений спектр КРС нанотрубок раз-

мыт по сравнению с исходным порошком; кроме того, некоторые из частот закономерно сдвинуты.

Мы предполагаем, что изменение спектра КРС нанотрубок по сравнению с объемным материалом обусловлено билинейным взаимодействием между компонентами тензора напряжений. Напряжения возникают при формировании нанотрубок с поляризацией (поляризация является параметром порядка сегнетоэлектрического перехода в  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  из тетрагональной фазы в моноклинную). Для проверки этой гипотезы была проведена серия экспериментов, направленных на исследование изменений в спектре КРС нанотрубок при различных внешних воздействиях. Нанотрубки отжигались при температурах 300, 500, 750 и 1050°C в течение 20 h, после каждого отжига образец охлаждался до комнатной температуры, и регистрировались спектры КРС. Изменений в спектрах обнаружено не было. Нанотрубки не разрушались при переходе из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую и обратно, признаков их деградации обнаружено не было. На следующем этапе мы измельчили трубки, так что размер зерен порошка составлял величину, соизмеримую с толщиной стенок нанотрубок. Такое измельчение не изменило напряжения в кристаллитах, и спектр КРС остался практически без изменений. Далее мы провели отжиг порошка, полученного из нанотрубок, с целью уменьшить механические напряжения. Порошок последовательно отжигали при температурах 300, 500, 750 и 1050°C в течение 20 h, и после каждого отжига образец охлаждался до комнатной температуры и регистрировались спектры КРС. Отжиг измельченных нанотрубок при 300, 500, 750°C не повлиял на спектр, и только после отжига при 1050°C были обнаружены изменения, указывающие на то, что спектр стал приближаться к спектру исходного порошка. Как показано на рис. 3, в спектре порошка, полученного измельчением нанотрубок и отожженного при 1050°C, появляется тонкая структура полосы в области частот 200–400  $\text{cm}^{-1}$ , снова появляется линия 120  $\text{cm}^{-1}$ , хотя и несколько уширенная. Кроме того, полоса 36  $\text{cm}^{-1}$  расщепляется на две компоненты с частотами, близкими к спектру исходного порошка  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Вид спектра КРС порошка, полученного измельчением нанотрубок и отожженного при 1050°C, является как бы промежуточным между спектром исходного порошка и спектром нанотрубок. По-видимому, возникающие в нанотрубках напряжения приводят к повышению частоты жесткослоевой моды и низкочастотному сдвигу линии 120  $\text{cm}^{-1}$ , так что в спектре нанотрубок эти линии образуют широкую полосу с максимумом 85  $\text{cm}^{-1}$ . Частичное устранение механических напряжений при отжиге измельченных нанотрубок изменяет спектр так, что прослеживается тенденция его трансформации к виду, характерному для исходного порошка.

Очевидно, что измельчение нанотрубок резко увеличивает площадь внешней поверхности, облегчая таким образом выход дислокаций на поверхность частиц, что

в свою очередь приводит к сбросу механических напряжений при высоких температурах. Это происходит в параэлектрической фазе, где исчезает поляризация, причем существенно выше  $T_C$ . Отметим, что отжиг при температуре 750°C, которая превышает  $T_C$  объемного  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , не повлиял на вид спектра. Это может быть обусловлено тем фактом, что механические напряжения могут существенно повысить температуру перехода в параэлектрическую фазу в низкоразмерных системах. Для тонких пленок сегнетоэлектриков такой сдвиг предсказывался теоретически [19,20] и наблюдался экспериментально [21–24].

Следует отметить, что низкочастотные моды, сдвигающиеся в спектре нанотрубок, происходят из мод, которые были антисимметричными относительно инверсии в параэлектрической фазе  $I4/mmm$ . В [16] Kojima с соавторами показали, что при переходе в параэлектрическую фазу в низкочастотных ( $< 150 \text{ cm}^{-1}$ ) спектрах КРС  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  все моды, за исключением жесткослоевой, исчезают выше  $T_C$ , т. е. в соответствии с правилами отбора для параэлектрической фазы являются антисимметричными относительно инверсии. Далее несложно заметить, что билинейное взаимодействие параметра порядка сегнетоэлектрического перехода — поляризации — с компонентами поля напряжений, возможное потому, что для данной группы симметрии компоненты тензора напряжений преобразуются по одному представлению, должно приводить к линейному смещению положений равновесия именно тех мод, которые были антисимметричными относительно инверсии в высокосимметричной структуре. Под смещением положения равновесия моды мы понимаем смещения положений равновесия атомов, участвующих в моде в направлении, задаваемом данной нормальной координатой. Необходимым условием такого смещения является то, чтобы представление, по которому преобразуется данная мода, вошло в состав прямого произведения векторного представления группы  $I4/mmm$  на его симметрический квадрат. Поляризация преобразуется по векторному представлению, а компоненты тензора напряжения — по его симметрическому квадрату. Все ИК-активные моды этому условию удовлетворяют, поэтому моды, возникшие в спектре КРС из полярных мод параэлектрической фазы, таким механизмом в принципе могут смещаться. Наибольшему сдвигу подвержены моды, непосредственно относящиеся к смещениям ионов  $\text{Bi}$  относительно кислородных октаэдров, т. е. именно те, которые обуславливают наибольший вклад в поляризацию, возникающую ниже  $T_C$ .

## 4. Заключение

Образцы  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , синтезированные темплатным методом на мембранах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с порами диаметром 200–250 nm, представляли собой массивы ориентированных нанотрубок со сросшимися гладкими стенками, толщина которых варьировалась от 20 до 50 nm,

а внутренний диаметр составлял около 200 nm. Рентгенографическое исследование порошка и нанотрубок  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  не обнаружило примесных фаз, и все наблюдавшиеся рефлексы соответствовали стехиометрическому составу поликристаллического  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . При сравнительном анализе спектров КРС порошка и массива нанотрубок обнаружена трансформация низкочастотной области спектра, соответствующей колебаниям ионов Bi относительно кислородных октаэдров, что обусловлено сильными механическими напряжениями, возникающими при формировании нанотрубок. Синтезированный массив ориентированных нанотрубок  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  представлял собой довольно стабильную систему, колебательный спектр которой не изменялся при длительном отжиге. Показано, что частичное устранение механических напряжений происходит только при полном разрушении нанотрубок и отжиге полученного порошка при температуре, существенно превышающей температуру  $T_C$  объемного материала. Нанотрубки сегнетоэлектрических оксидов стали весьма популярными объектами исследований в связи с перспективами создания функциональных устройств на их основе. Наши исследования показали, что взаимодействием между компонентами упругих напряжений, возникающих при формировании нанотрубок, и поляризацией, являющейся параметром порядка сегнетоэлектрического перехода, может быть очень важным фактором, влияющим на функциональные свойства таких нанотрубок.

## Список литературы

- [1] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [2] V.B. Shirokov, Yu.I. Yuzyuk, B. Dkhil, V.V. Lemanov. *Phys. Rev. B* **79**, 144 118 (2009).
- [3] Yu.I. Yuzyuk, R.A. Shakhovoy, S.I. Raevskaya, I.P. Raevski, M.El Marssi, M.G. Karkut, P. Simon. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 222 904 (2010).
- [4] J.J. Urban, J.E. Spanier, L. Ouyang, W.S. Yun, H. Park. *Adv. Mater.* **15**, 423 (2003).
- [5] J.E. Spanier, A.M. Kolpak, J.J. Urban, I. Grinberg, L. Ouyang, W.S. Yun, A.M. Rappe, H. Park. *Nano Lett.* **6**, 735 (2006).
- [6] F.D. Morrison, Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagrajan, R.B. Wehrshohn, M. Steinhart, J.H. Wendorff, N.D. Zakharov, E.D. Mishina, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, S. Nakabayashi, M. Alexe, R. Ramesh, J.F. Scott. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **4**, 114 (2003).
- [7] B. Aurivillius. *Arkiv. Kemi.* **1**, 499 (1949).
- [8] E.C. Subbarao. *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 665 (1962).
- [9] S.E. Cummins, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **39**, 2268 (1968).
- [10] H. Irie, M. Miyayama, T. Kudo. *J. Appl. Phys.* **90**, 4089 (2001).
- [11] E.C. Subbarao. *Phys. Rev.* **122**, 804 (1961).
- [12] P.C. Joshi, A. Mansingh, M.N. Kamalasanan, S. Chandra. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2389 (1991).
- [13] A.D. Rae, J.G. Thompson, R.L. Withers, A.C. Willis. *Acta Cryst. Sec B* **46**, 474 (1990).
- [14] S. Kojima, S. Shimada. *Physica B* **219–220**, 617 (1996).

- [15] P.R. Graves, G. Hua, S. Myhra, J.G. Thompson. *J. Solid State Chem.* **114**, 112 (1995).
- [16] S. Kojima, R. Imaizumi, S. Hamazaki, M. Takashige. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5559 (1994).
- [17] Y. Zhou, W. Wang, D.C. Jia, F. Ye. *Mater. Chem. Phys.* **77**, 60 (2002).
- [18] M. Feng, W. Wang, Y. Zhou. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **52**, 120 (2009).
- [19] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1988 (1998).
- [20] V.B. Shirokov, Yu.I. Yuzyuk, B. Dkhil, V.V. Lemanov. *Phys. Rev. B* **75**, 224 116 (2007).
- [21] Yu.I. Yuzyuk, P. Simon, I.N. Zakharchenko, V.A. Alyoshin, E.V. Sviridov. *Phys. Rev. B* **66**, 052 103 (2002).
- [22] Ю.И. Юзюк, И.Н. Захарченко, В.А. Алешин, И.Н. Леонтьев, Л.М. Рабкин, В.М. Мухортов, P. Simon. *ФТТ* **49**, 1676 (2007).
- [23] Ю.И. Головкин, В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк, P.E. Janolin, B. Dkhil. *ФТТ* **50**, 467 (2008).
- [24] С.Т. Давитадзе, Б.А. Струков, Д.В. Высоцкий, В.В. Леманов, С.Г. Шульман, Y. Uesu, S. Asanuma. *ФТТ* **50**, 2206 (2008).