

ЭПР, ДЭЯР И СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОРОШКООБРАЗНОМ ФУЛЛЕРИТЕ

© И.М.Зарицкий, С.С.Ищенко, А.А.Кончиц, С.П.Колесник,
 И.П.Ворона, С.М.Окулов, К.И.Походня

Институт полупроводников Академии наук Украины,
 252650 Киев, Украина
 (Поступила в Редакцию 1 июня 1995 г.)

Проведены измерения ЭПР, ДЭЯР и спиновой релаксации в образцах порошкообразного фуллерита (C_{60}), полученного из различных источников. Во всех исследованных образцах обнаружен сигнал ЭПР, состоящий из одиночной симметричной линии с g -фактором $g = 2.0023 \pm 0.0005$. Ширина линии ЭПР ΔH_{pp} и концентрация парамагнитных центров N для разных образцов изменялись в пределах $\Delta H_{pp} \approx 1.0-2.0$ Г и $N \approx 5 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Методом непрерывного насыщения и прямыми импульсными экспериментами по «выжиганию дыры» показано, что линия ЭПР уширена неоднородно и ширина спин-пакета $\Delta H_s \approx 5 \cdot 10^{-3}$ Г. В интервале температур $T = 1.7-300$ К методами импульсного и непрерывного насыщений исследована температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} . Установлено, что $T_1^{-1} = T_0^{-1} + BT^{2.5}$ при $1.7 \leq T \leq 15$ К и $T_1^{-1} \propto T$ при $T > 80$ К. При $T = 4.2$ К в ряде образцов фуллерита обнаружена одиночная бесструктурная линия ДЭЯР на ларморовской частоте ядер атомов водорода ^1H . Анализ представленных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемый сигнал ЭПР обусловлен собственными дефектами, локализованными в приповерхностном слое отдельных частиц в порошке фуллерита. Этот слой близок по свойствам к аморфизированному слою в порошкообразных полупроводниках A^{IV} , а дефекты, вероятнее всего, представляют собой оборванные С-С-связи части приповерхностных молекул C_{60} — парамагнитные радикалы C_{60}^+ . Из экспериментов по ДЭЯР следует, что эти оборванные связи ассоциированы с водородом, который, возможно, является для них стабилизирующим фактором.

Изучение физических свойств недавно открытой новой молекулярной формы углерода — фуллерена C_n ($n \geq 4$), в особенности C_{60} , — находится в центре внимания многих исследований. Большинство из них посвящено твердым веществам на основе фуллеренов, так называемым фуллеритам. Наряду с изучением кристаллической структуры, в частности фазовых переходов, электронной структуры чистого и легированного фуллерита, его металлизации и перехода в сверхпроводящее состояние при легировании [1], особый интерес представляет исследование магнитных и магниторезонансных свойств этого материала. Одной из причин такого интереса является факт обнаружения в номинально чистых порошкообразных образцах C_{60} сигналов ЭПР с g -факторами $g \approx 2.0023$ и/или $g \approx 1.990$ [2-6], природа которых остается дискуссионной. В частности, по поводу сигнала ЭПР с $g \approx 2.0023$

высказаны предположения, что он обусловлен примесной фазой углеродных кластеров с нечетным числом атомов углерода [2]; дырочным состоянием в виде катион-радикала C_{60}^+ [4,6], на котором дырка существенно делокализована; примесью аморфной фазы углерода или недостроенных фрагментов молекул C_{60} (с незамкнутыми C-C-связями) [5]. Сигнал ЭПР с $g \simeq 1.990$ приписан анион-радикалу C_{60}^- [3]. В последнее время появились первые сообщения о наблюдении ЭПР редкоземельных ионов La^{3+} и Sc^{3+} , внедренных внутрь молекулы C_{82} [7]. Это открывает новые возможности для изучения высокосимметричных особенностей молекул фуллеренов с помощью парамагнитных зондов [8].

Основная трудность в надежной идентификации сигналов ЭПР в чистом фуллерите состоит в том, что они представляют собой одиночные бесструктурные линии, единственной характеристикой которых является g -фактор. В связи с этим в настоящей работе для исследования таких сигналов применен более широкий комплекс радиоспектроскопических методик: наряду с обычным измерением ЭПР исследовались двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР), температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации (СРР), а также непрерывное насыщение линии ЭПР. Это дало возможность сделать более определенные выводы о модели парамагнитного центра, ответственного за сигнал ЭПР с $g \simeq 2.0023$ в порошкообразном фуллерите.

1. Эксперимент

ЭПР-исследования в интервале температур $T = 77-300$ К проводились с помощью спектрометров ЭПР модуляционного типа SE/X-2544 «Radioran» и E-12 «Varian» на частоте $\nu \simeq 9.2$ GHz. Последний из этих спектрометров использовался для экспериментов по непрерывному насыщению, поскольку он обладает опорным СВЧ-каналом и обеспечивает линейность отклика в широком интервале СВЧ-мощностей. Измерения ДЭЯР проводились при $T = 4.2$ К на супергетеродинном спектрометре на частоте $\nu \simeq 9.5$ GHz. Скорость СРР измерялась в интервале температур $T = 1.7-15$ К с использованием импульсного релаксометра ЭПР супергетеродинного типа на частоте $\nu \simeq 9.2$ GHz. С помощью этого же релаксометра проводились эксперименты по «выжиганию дыры» — импульсному насыщению узкого участка линии ЭПР с последующим наблюдением картины восстановления намагниченности во времени.

Для измерений использовались образцы порошкообразного фуллерита C_{60} с высокой степенью очистки ($\geq 99.9\%$), полученные из различных источников (Россия (Черноголовка), Финляндия, Япония, США).

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлен типичный вид сигнала ЭПР, наблюдаемого в фуллерите (кривая 1). Сигнал характеризуется g -фактором $g = 2.0023 \pm 0.0005$. Ширина линии ΔH_{pp} (между экстремумами производной сигнала поглощения) и ее интенсивность (концентрация парамагнитных центров N) были различными для разных образцов и изменялись в пределах $\Delta H_{pp} \simeq 1.0-2.0$ G и $N \simeq 5 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$. Было установлено, что величины g -фактора и ΔH_{pp} слабо зависят от

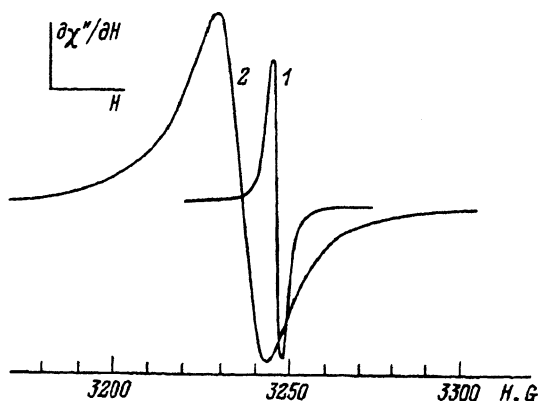


Рис. 1. Вид сигнала ЭПР, наблюдаемого в фуллерите C_{60} (1) и кусочке графитового стержня, используемого для получения фуллеренсодержащего продукта в дуговом разряде (2). $T = 300$ К, $\nu \approx 9.15$ GHz.

температуры в интервале $T = 77-300$ К, а интенсивность сигнала I_{pp} следует закону Кюри ($I_{pp} \propto T^{-1}$). На рис. 1 (кривая 2) для сравнения представлен также вид сигнала ЭПР в кусочке графитового стержня, используемого для получения в дуговом разряде исходного фуллеренсодержащего продукта (сажи). Видно, что этот сигнал по своим параметрам ($g = 2.0116 \pm 0.0005$, $\Delta H_{pp} \approx 18$ G) существенно отличается от наблюдаемого в фуллерите.

Эксперименты по непрерывному насыщению при $T = 77$ и 300 К для образца фуллерита, спектр ЭПР которого представлен на рис. 1, и их обработка в соответствии с [9] показали, что линия ЭПР существенно неоднородна. Параметры, характеризующие насыщение [9], составляют

$$q = H_1^{++}/H_1^+ \approx 140, \quad T_2^*/T_2 = \Delta H_s/\Delta H_{pp} \approx 0.005,$$

где q — отношение напряженностей магнитной компоненты СВЧ поля H_1 , для которых I_{pp} достигает половины своей максимальной величины, на участках спада сигнала (H_1^{++}) и его нарастания (H_1^+), $\Delta H_s = 2/(\gamma T_2 \sqrt{3})$ — ширина спин-пакета, T_2 — время спин-спиновой релаксации, γ — гиромангнитное отношение, $\Delta H_{pp} = 2/(\gamma T_2^* \sqrt{3})$. Для данного образца фуллерита $\Delta H_{pp} \approx 1.0$ G, $\Delta H_s \approx 0.005$ G, $T_2 \approx 1.3 \times 10^{-5}$ s. Пользуясь кривыми насыщения, по методике [9] мы определили значения скоростей СРР T_1^{-1} при 77 и 300 К, которые оказались равными $T_1^{-1}(77 \text{ K}) \approx 0.5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $T_1^{-1}(300 \text{ K}) \approx 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Факт неоднородного уширения линии ЭПР был установлен также прямыми экспериментами при $T = 4.2$ К по наблюдению «выжженной дыры» в линии ЭПР после насыщения ее узкого участка импульсом СВЧ-мощности. При этом мы обнаружили также эффект «дискретного насыщения» [10] — появление двух дополнительных провалов, отстоящих симметрично по обе стороны от основной «дыры» на расстоянии около ± 1 G. Такие провалы обычно обусловлены возбуждением запрещенных переходов с одновременным переворотом спина электрона и спинов окружающих ядер (за счет электронно-ядерного дипольного взаимодействия) и должны быть смещены от основной «дыры» на величину ларморовской частоты ядер ($\pm \nu_I$). Единственным кандидатом для ядерных спинов в случае C_{60} являются ядра ^{13}C (спин $I = 1/2$, распространенность — 1.1%), величина ларморовской частоты кото-

рых в резонансом для ЭПР магнитном поле $H_0 \approx 3250$ G составляет примерно $\nu_I \approx 3.45$ MHz. Это значение соответствует величине магнитного поля около 1.2 G, что хорошо согласуется с экспериментом. С другой стороны, это означает, что сверхтонкое взаимодействие с окружающими ядрами ^{13}C является одним из источников неоднородного уширения наблюдаемой линии ЭПР, и этот вклад оказывается доминирующим при низких концентрациях парамагнитных центров и низких температурах ($T \leq 77$ K). На основе полученных данных удается объяснить не только низкое значение ΔH_{pp} наблюдаемой в фуллерите линии ЭПР из-за низкой естественной распространенности ядер ^{13}C , но и факт практической независимости ΔH_{pp} от температуры в интервале $T = 4.2\text{--}300$ K [4]. Как видно из приведенных выше значений T_1^{-1} при 77 и 300 K, ожидаемое спин-релаксационное уширение линии ЭПР при $T = 300$ K по сравнению с $T = 77$ K составляет примерно 0.1 G (что, кстати, прекрасно согласуется с прямым измерением ΔH_{pp} при этих температурах и подтверждает правильность определения значений T_1^{-1} из данных непрерывного насыщения). Факт неоднородного уширения линии ЭПР свидетельствует также о довольно жесткой локализации спина электрона (или дырки) парамагнитного центра, ответственного за сигнал ЭПР с $g = 2.0023$ в фуллерите. Это находится в противоречии с данными [4,6], где предполагается, что этот сигнал ЭПР обусловлен катион-радикалом C_{60}^+ , на котором дырка существенно делокализована и свободно вращается вокруг молекулярного остова C_{60} в плоскости, перпендикулярной магнитному полю. Очевидно, что такое поведение несовместимо с наблюдаемым экспериментально неоднородным уширением обсуждаемой линии ЭПР из-за двигательного усреднения в этом случае всех статических взаимодействий.

На рис. 2 представлена температурная зависимость T_1^{-1} в интервале температур $T = 1.7\text{--}300$ K с учетом импульсных измерений при $T = 1.7\text{--}15$ K, данных непрерывного насыщения при $T = 77$ и 300 K и плавного сшивания полученных данных во всем интервале температур. Было установлено, что температурная зависимость T_1^{-1} может быть аппроксимирована следующим образом:

$$\begin{aligned} T_1^{-1} &= T_0^{-1} + BT^{2.5}, & 1.7 \leq T \leq 15 \text{ K}, \\ T_1^{-1} &\propto T, & T > 80 \text{ K}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $T_0^{-1} \approx 1.3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$, $B \approx 13.3 \text{ s}^{-1}/\text{K}^{2.5}$.

Обнаруженная температурная зависимость T_1^{-1} является аномальной с точки зрения стандартных механизмов СРР с учетом одно- и двухфононных процессов СРР. Однако подобное «аномальное» поведение T_1^{-1} характерно для СРР оборванных ковалентных связей («dangling bonds») в тетраэдрически координированных аморфных полупроводниках ($\alpha\text{-Si}$ и $\alpha\text{-Ge}$) [11]. Как показано в [11], наблюдаемая температурная зависимость T_1^{-1} обусловлена специфическим механизмом СРР за счет обменного взаимодействия между парамагнитными центрами с учетом комплексов обменно-взаимодействующих центров с числом более двух, что характерно, в частности, для распределения парамагнитных оборванных связей в аморфных Si и Ge. Интересно отметить, что для подобных систем также характерны неоднородное уширение линий ЭПР и слабая зависимость g -фактора и

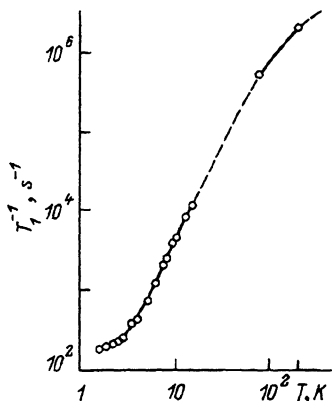


Рис. 2. Температурная зависимость скорости СРР для сигнала ЭПР с $g = 2.0023$ в порошкообразном фуллерите.

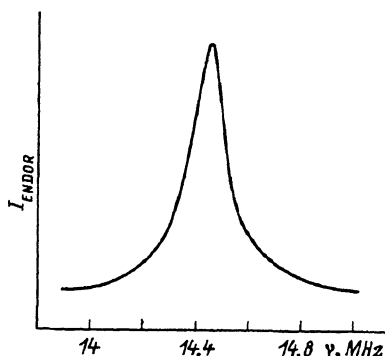


Рис. 3. Спектр ДЭЯР ядер ^1H в отоженном фуллерите, зарегистрированный при насыщении центральной части линии ЭПР с $g = 2.0023$. $T = 4.2$ К.

ΔH_{pp} от температуры [12]. Таким образом, уже на этом этапе можно предположить, что и в случае порошкообразного фуллерита за сигнал ЭПР ответственны оборванные С-С-связи части молекул C_{60} . В пользу этого свидетельствует также тот факт, что наблюдаемые для фуллерита ЭПР-характеристики близки к обнаруженным для сигнала ЭПР в аморфном углероде ($a\text{-C}$): $g = 2.0027$, $\Delta H_{pp} = 1.0\text{--}1.5$ Г, $N \approx 10^{17}\text{--}10^{18}$ см^{-3} [13], где парамагнитными дефектами являются оборванные ковалентные связи атомов углерода. Высказанное предположение не противоречит идентификации обсуждаемого сигнала ЭПР как связанного с катион-радикалом C_{60}^+ [4,6] (с учетом высказанного выше замечания о делокализации дырки), если один из электронов оборванной С-С-связи по той или иной причине покидает молекулу C_{60} .

Для выяснения природы магнитных ядер, попавших наряду с ^{13}C в сферу взаимодействия с исследуемым парамагнитным центром в фуллерите, был использован метод ДЭЯР [14,15]. Зарегистрированный в различных образцах фуллерита при $T = 4.2$ К спектр ДЭЯР представлял собой одиночную бесструктурную линию, максимум которой совпадал с ларморовской частотой ядер атомов водорода ^1H (рис. 3). Попытки зарегистрировать сигнал ДЭЯР от ядер ^{13}C оказались безуспешными. Это, вероятнее всего, связано с низкой естественной распространенностью этих ядер, что снижает возможность их обнаружения методом ДЭЯР [14,15].

Сигнал ДЭЯР от ^1H был максимален при насыщении центра линии ЭПР и спадал на ее крыльях. Было установлено, что зависимость величины сигнала ДЭЯР от положения точки насыщения сигнала ЭПР практически совпадает с контуром линии ЭПР.

Исследования образцов фуллеритов с различной концентрацией парамагнитных центров N показали, что существует корреляция между величиной N , шириной линии ДЭЯР $\Delta\nu$ и оптимальной СВЧ-мощностью $P_{\text{СВЧ}}^*$, необходимой для наблюдения максимального сигнала ДЭЯР. Большим значениям N соответствовали большие величины $\Delta\nu$ и $P_{\text{СВЧ}}^*$. В изученном нами интервале концентраций ($N \approx 5 \cdot 10^{15}$ — $5 \cdot 10^{16}$ см^{-3}) величина $\Delta\nu$ возростала от 200 до 300 kHz. Существен-

ное отличие $\Delta\nu$ от ожидаемой величины $\Delta\nu \approx 1/(2\pi T_2) \approx 10$ kHz и ее зависимость от N указывают на то, что ширина линии ДЭЯР обусловлена кроссрелаксацией между парамагнитными центрами, принадлежащими соседним спиновым пакетам неоднородно уширенной линии ЭПР [16]. Это приводит к эффективному уменьшению T_2 и увеличению $\Delta\nu$. Минимальная ширина $\Delta\nu \approx 140$ kHz была обнаружена в образце фуллерита с исходной концентрацией $N \approx 5 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$, который был отожжен в аргоне при $T = 200^\circ\text{C}$ в течение 8 часов (подобная, однако значительно более длительная процедура отжига в течение семи дней в динамическом вакууме около 10^{-2} Торг применялась в [17] для удаления из порошкообразного фуллерита остатков растворителя, применяемого на различных этапах технологии его получения [1]).

Спектр ДЭЯР, наблюдаемый при $T = 4.2$ К в отожженном образце фуллерита, приведен на рис. 3. Интересно отметить, что после отжига скорость СРР T_1^{-1} при $T = 4.2$ К уменьшилась примерно на порядок, а концентрация парамагнитных центров заметно не изменилась. Уменьшение $\Delta\nu$ и T_1^{-1} при слабом изменении N на первый взгляд противоречит сказанному выше и концентрационно-зависящему механизму СРР, предложенному в [11]. Можно, однако, объяснить эти факты, если предположить, что в процессе отжига в нашем случае изменяется лишь характер локального распределения парамагнитных центров в сторону уменьшения числа обменно-взаимодействующих комплексов частиц, т.е. уменьшается величина N_L , без заметного уменьшения средней концентрации N . Поскольку T_1, T_2 , эффективность электронной кроссрелаксации и связанная с ней величина $\Delta\nu$ фактически зависят от N_L [9,11,16], этот факт и проявился в наших экспериментах с отожженным образцом.

Изучение зависимости сигнала ДЭЯР от места «посадки» на линию ЭПР, а также его динамических закономерностей показало, что в нашем случае, вероятнее всего, не реализуется вариант так называемого «дистант»-ДЭЯР [18] (ДЭЯР от основной массы ядер, достаточно далеко удаленных от парамагнитного центра, к которым спиновая поляризация передается посредством пространственной спиновой диффузии). Можно предположить, что наблюдаемый сигнал представляет собой неразрешенную структуру из двух линий ДЭЯР, обусловленных сверхтонким взаимодействием (СТВ) неспаренного электрона парамагнитного центра с ядром ^1H . Частоты таких линий (их называют суммарной и разностной) описываются выражением

$$\nu_{\pm} = |\nu_I \pm (1/2)A|, \quad (2)$$

где ν_I — ядерная ларморовская частота, A — константа СТВ. Выражение (2) справедливо при $(1/2)A < \nu_I$ [15]. Предполагая далее, что СТВ имеет в основном диполь-дипольный характер и ширина каждой из компонент на частотах ν_{\pm} обусловлена усреднением этого взаимодействия в порошкообразном образце по всем возможным ориентациям осей СТВ по отношению к магнитному полю [18,19] можно оценить нижний предел расстояния r_0 между парамагнитным центром и взаимодействующим с ним ядром атома водорода из соотношения

$$\nu \approx (3-5)A \approx \frac{(3-5)g_I\beta_I g\beta}{hr_0^3}, \quad (3)$$

где $\Delta\nu$ — ширина линии ДЭЯР (на половине высоты), g_I, g — g -факторы протона и парамагнитного центра, β_I, β — ядерный магнетон и магнетон Бора соответственно. Проведенная оценка для $\Delta\nu \simeq 140$ kHz дала значение $r_0 \geq 12 \text{ \AA}$.

Таким образом, из проведенных исследований ДЭЯР можно сделать вывод о том, что вблизи оборванной С-С-связи, обуславливающей сигнал ЭПР в фуллерите, на расстоянии $r_0 \geq 12 \text{ \AA}$ расположен жестко связанный с этой оборванной связью атом (или группа атомов) водорода. С учетом специфики молекулярного кристалла фуллерита, в узлах решетки которого находятся молекулы C_{60} с диаметром $d \simeq 7.1 \text{ \AA}$ [1], величина r_0 не представляется слишком большой. Из нее следует, что ближайший к оборванной связи атом водорода расположен в первой или второй координационных сферах.

Перейдем теперь к обсуждению вопроса о месте локализации парамагнитных дефектов, т.е. молекул C_{60} , содержащих оборванные С-С-связи. Ряд качественных признаков (аналогия спин-релаксационных характеристик с аморфизированными слоями Ge и Si, высокая развитость поверхности порошкообразного фуллерита, практическое отсутствие сигналов ЭПР в монокристаллах C_{60}) указывает на приповерхностную природу ЭПР активного дефектного слоя. В пользу этого говорят и сделанные нами (правда, довольно грубые) количественные оценки. Действительно, из найденной ширины спин-пакета $\Delta H_s \simeq 0.005 \text{ G}$ в предположении ее диполь-дипольной природы может быть определена локальная концентрация парамагнитных дефектов [9]

$$N_L \simeq \Delta H_s / C, \quad (4)$$

где $C = (5.4-8.2) \cdot 10^{-20} \text{ G/cm}^3$. Для $\Delta H_s \simeq 0.005 \text{ G}$, $N_L \simeq (0.6-0.9) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Сравнивая величину средней концентрации $N \simeq 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ для этого образца с найденным значением N_L , можно сделать вывод о том, что лишь малая часть ($N/N_L \simeq 5-8\%$) объема образца, а значит, и отдельных его частичек является ЭПР-активной.

Далее можно оценить среднее расстояние между парамагнитными центрами $\bar{r} \simeq 1/(\alpha N_L)^{1/3}$, где $\alpha \simeq 1-4$ в зависимости от деталей распределения парамагнитных частиц. Такая оценка дает $\bar{r} \simeq 150-240 \text{ \AA}$. Визуально-микроскопические измерения размеров отдельных частиц в наших образцах порошкообразного фуллерита показали, что их линейные размеры находятся в интервале $3-10 \text{ \mu m}$. Если теперь предположить, что все парамагнитные дефекты сосредоточены в приповерхностных слоях частиц с такими размерами, можно, используя значение N , определить среднюю поверхностную концентрацию парамагнитных дефектов как $N_s = \bar{n}/S$, где \bar{n} — среднее число спинов, приходящихся на одну частичку в порошке, S — площадь поверхности частицы. Далее можно оценить среднее расстояние между спинами в приповерхностном слое как $\bar{r}_s \simeq N_s^{-1/2}$. Оказалось, что для указанных выше средних размеров частичек $\bar{r}_s \simeq 140-200 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с величиной \bar{r} , найденной из значения N_L . Таким образом, можно сделать вывод о том, что парамагнитные дефекты с $g = 2.0023$ сосредоточены в приповерхностном ЭПР-активном слое отдельных частиц в порошкообразном фуллерите. Как уже отмечалось выше, по своим ра-

диоспектроскопическим свойствам этот слой весьма близок к аморфизированному (за счет механических повреждений) приповерхностному слою в порошкообразных Si и Ge. Интересно отметить, что в [20] было обнаружено нарушение приповерхностного слоя монокристаллов C_{60} при их экспозиции на воздухе в условиях освещения с помощью прямых наблюдений с использованием оптического микроскопа. При этом образовывался тонкий, высокодефектный приповерхностный слой, который в [20] назван «коконом». Авторы [20] считают, что «кокон» является новым образованием C_{60} ; стабилизированным кислородом на свету. Его можно рассматривать как полимеризованную фазу C_{60} .

Таким образом, на основе радиоспектроскопических исследований порошкообразного фуллерита обнаружена новая аморфизированная (или полимеризованная [20]) фаза C_{60} , занимающая приповерхностный слой отдельных частиц в порошке. Эта фаза является ЭПР-активной и содержит парамагнитные радикалы C_{60}^+ (образующиеся в результате обрыва C-C-связей молекулы C_{60}), ассоциированные с водородом, который может находиться в этой фазе в виде молекул $(OH)^-$, H_2O или других водородсодержащих молекулярных комплексов.

Список литературы

- [1] Локтев В.И. ФНТ **18**, 3, 217 (1992).
- [2] Романюха А.А., Швачко Ю.Р., Перепелкина М.В., Стародуб В.А., Арутюнян А.Р., Бушевский П. СФХТ **5**, 12, 2381 (1992).
- [3] Lane P.A., Swanson L.S., Ni Q.-X., Shinar Y., Engel J.P., Barton T.J., Jones L. Phys. Rev. Lett. **68**, 6, 887 (1992).
- [4] Stankowski J., Byszewski P., Kempinski W., Trybula Z., Zuk T. Phys. Stat. Sol. (b) **178**, 221 (1993).
- [5] Zaritskii I.M., Kolesnik S.P., Pokhodnya K.I., Bulakh B.M. Proc. Int. Workshop «Fullerenes and atomic clusters». St. Petersburg (1993). P. 112.
- [6] Stankowski J., Kempinski W., Martinek J., Czyzak B., Krupski M., Andrzejewski B., Byszewski P. Mol. Phys. Rep. **7**, 6, 79 (1993).
- [7] Bethune D.S., Johnson R.D., Salem J.R. de Vries M.S., Yannoni C.S. Nature. **366**, 123 (1993).
- [8] Ройцин А.Б. ФТТ **35**, 9, 2548 (1993).
- [9] Жидков О.П., Лебедев А.С., Михайлов А.И., Провоторов Б.Н. ТЭХ **111**, 2, 240 (1967).
- [10] Шанина Б.Д., Зарицкий И.М., Кончиц А.А. ФТТ **13**, 10, 2985 (1971).
- [11] Зарицкий И.М., Семенов Ю.Г. ФТП **22**, 3, 402 (1988).
- [12] Бугай А.А., Зарицкий И.М., Кончиц А.А., Лысенко В.С. ФТП **19**, 2, 257 (1985).
- [13] Miller D.J., Kenzic D.R. Thin Solid Films **108**, 257 (1983).
- [14] Feher G. Phys. Rev. **103**, 2, 500 (1956).
- [15] Грачев В.Г., Дейген М.Ф. УФН **125**, 4, 631 (1978).
- [16] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М. (1972). Т. 1. 651 с.
- [17] Kempinski W., Stankowski J., Tribula Z., Los Sz. Abstr. AMPERE Workshop on Magn. Resonances and Microwave Absorption in High- T_c supercond. materials. Poznan (1994). P. 39.
- [18] Lambe J., Laurance N., McIrvin E.C., Terhune R.W. Phys. Rev. **122**, 4, 1161 (1961).
- [19] Vedrine J.C., Hyde J.S., Leniart D.S. J. Phys. Chem. **76**, 15, 2087 (1972).
- [20] Haluska M., Kuzmany H., Vubornov M., Rogl P., Fejdi P. Appl. Phys. **A56**, 161 (1993).