

Электронная структура примесных центров Yb^{3+} во флюоритах

© В.А. Чернышев, А.Е. Никифоров, В.П. Володин, Г.С. Слепухин

Уральский государственный университет,
Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.chernyshev@usu.ru

(Поступила в Редакцию 7 декабря 2009 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2010 г.)

В модели обменных зарядов рассчитана электронная структура и g -факторы простых примесных центров и гексамерных кластеров иттербия во флюоритах. Предварительно проведен расчет их локальной кристаллической структуры в рамках оболочечной модели с учетом искажений решетки вблизи примеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 07-02-91683-РА_а, Госконтракта № П1462 от 04.09.09 с Федеральным агентством по образованию.

1. Введение

Флюориты MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), допированные иттербием Yb^{3+} , привлекают внимание исследователей в течение нескольких десятилетий, что обусловлено их практическим применением в качестве лазерных сред, сцинтилляционных материалов, фосфоров. Например, в последнее время разрабатываются фосфоры, излучающие белый свет при возбуждении диодным лазером благодаря механизму ап-конверсии [1]. В то же время флюориты обладают высокосимметричной кубической структурой, сохраняемой даже при значительном допировании [1], что делает их удобными для исследований.

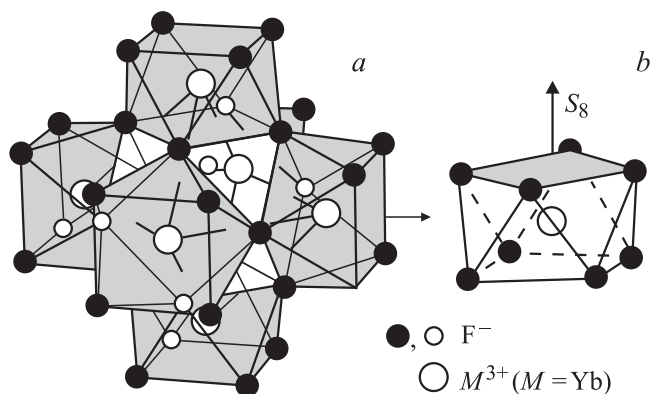
При малых концентрациях примеси (порядка 0.1 at.%) в MeF_2 образуются одиночные центры, в которых Yb^{3+} замещает катион Me^{2+} . Компенсация избыточного заряда может быть нелокальной (кубический центр) или локальной, например междоузельным ионом фтора F^- , расположенным в междоузлии фторовой подрешетки на оси C_3 или C_4 (тригональный или тетрагональный центр). При концентрациях примеси порядка 1 at.% и более образуются кластеры из ионов Yb^{3+} и F^- .

Для исследования спектров одиночных центров и кластеров использовались различные методы: ЭПР, ДЭЯР [2–6], лазерное селективное возбуждение [7], оптическое детектирование ЭПР [8,9], однако штарковская структура даже одиночных примесных центров Yb^{3+} во многом остается неопределенной. Только недавно появилась надежная интерпретация спектра наиболее простых — кубических — центров Yb^{3+} в CaF_2 и CdF_2 [8]. В интерпретации спектров тетрагональных центров до сих пор встречаются разногласия, например, в классификации уровней по представлениям [7,10].

В последнее время экспериментально исследуются оптические спектры $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ при концентрациях примеси порядка 0.1 at.% и более, до нескольких процентов [7,11,12], когда возможно образование наноразмерных кластеров, содержащих несколько ионов Yb^{3+} . Экспериментально определены только основные типы нанокластеров, образующихся во флюоритовом мотиве, их симметрия и максимальное число редкоземельных

ионов, образующих кластер [13]. Поэтому для интерпретации спектров при больших концентрациях примеси необходим последовательный расчет кристаллической структуры и электронного спектра кластера. Такое моделирование и интерпретация спектра были выполнены для гексамерных кластеров M_6F_{36} (M — трехвалентный редкоземельный ион) во флюоритах [14]. В работе [14] кристаллическая структура была рассчитана в рамках оболочечной модели, приближении парных потенциалов. При этом учитывалась релаксация кристаллической решетки вблизи кластера. В качестве параметров парных взаимодействий между редкоземельным ионом и ионами кристалла были взяты параметры для Gd^{3+} , расположенного в середине редкоземельного ряда. Эти параметры были определены из условия воспроизведения искажений фторовой подрешетки в примесных центрах $\text{MeF}_2:\text{Gd}^{3+}$, исследованных методом ДЭЯР [15]. Такой подход позволяет адекватно воспроизвести искажения кристаллической решетки вблизи примеси, дающей основной вклад в параметры кристаллического поля. Электронный спектр в [14] был рассчитан в рамках модели обменных зарядов, разработанной Малкиным [16–18], учитывающей при расчете параметров кристаллического поля (КП) эффекты ковалентности, перекрытия, переноса электронной плотности между редкоземельным ионом и лигандами. В этой модели успешно были описаны спектры фактически всех одиночных центров редкоземельных ионов во флюоритах. В работе [14] были рассчитаны g -факторы и показано, что каждый редкоземельный ион в гексакластере M_6F_{36} находится в тетрагональном КП с большой аксиальной компонентой, созданной антипризмой из восьми ионов фтора (см. рисунок).

Появление работы [8], где все уровни кубических центров $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ и $\text{CdF}_2:\text{Yb}^{3+}$ были классифицированы по представлениям, позволяет определить параметры модели обменных зарядов для Yb^{3+} и использовать их при расчете спектра одиночных центров, а также спектров наноразмерных кластеров. Ранее нами была рассчитана кристаллическая структура примесных центров (ПЦ) $\text{MeF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [19], при



Гексамерный кластер (а) и локальное окружение редкоземельного иона (b).

этом параметры парных взаимодействий $\text{Yb}^{3+}-\text{F}$ были определены из условия воспроизведения искажений во фторовой подрешетке этих центров, исследованных методом ДЭЯР.

Таким образом, можно провести последовательное моделирование штарковской структуры Yb^{3+} в различных центрах: в оболочечной модели, с параметрами межионных взаимодействий $\text{Yb}^{3+}-\text{F}$, едиными для всех флюоритов $\text{MeF}_2:\text{Yb}^{3+}$, рассчитать кристаллическую структуру одиночных примесных центров, а также наноразмерных кластеров итербия, при этом учесть релаксацию решетки вблизи примеси. Затем, имея рассчитанную структуру, определить параметры модели обменных зарядов по интерпретированным спектрам кубических центров [8] и использовать их для расчета электронной структуры тетрагональных примесных центров и нанокластеров.

2. Расчет кристаллической структуры

Выражение для энергии кристаллической решетки, параметры парных межионных взаимодействий и способы их получения приведены в предыдущих работах [15,19]. Постоянные решетки MeF_2 , рассчитанные с этими параметрами, находятся в хорошем согласии с экспериментом (табл. 1).

Для расчетов была использована программа GULP [21]. Структура кристаллической решетки вблизи примеси в этой программе рассчитывается методом Мотта–Литтлтона, в рамках которого в кристалле выделяется сферическая область, содержащая дефект и примыкающий к ней сферический слой. Ионы в области, содержащей дефект, могут смещаться в рамках его симметрии, в примыкающем слое допускается поляризация. Размеры области и слоя выбирались так, чтобы адекватно описать искажение решетки, т.е. увеличивались до тех пор, пока координаты ионов вблизи дефекта, определяемые из минимума энергии, не переставали меняться. Для контроля рассчитывались параметры кристаллического поля. В некубических ПЦ и кластерах для этих целей удобно использовать параметр B_{20} , вклад в

который дает только искаженная область решетки вблизи дефекта. Например, в тетрагональных ПЦ $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ необходимо учесть релаксацию решетки (включая слой поляризации) в радиусе 17 \AA , что соответствует 1500 ионов. При расчете структуры гексамерного кластера M_6F_{36} (см. рисунок), который вписывается в элементарную ячейку, релаксация решетки учитывалась в радиусе 25 \AA , что соответствует примерно 10^4 ионов. В такой же области учитывалась релаксация при расчете структуры кластера M_6F_{37} , который отличается от предыдущего M_6F_{36} только наличием дополнительного междоузельного иона F в центре кластера.

Мы проверили, насколько существенно учитывать искажения решетки вблизи кластера при расчете параметров КП. Для сравнения в кластере M_6F_{36} были рассчитаны параметры КП без учета релаксации, т.е. координаты ионов вблизи кластера считались равными координатам чистой решетки. Параметры КП, рассчитанные без учета релаксации, значительно различаются. Например, B_{20} , B_{60} , B_{64} имеют другой знак и различие в 3–4 раза по абсолютной величине.

При этом заметим, что искажения решетки вблизи кластера затухают достаточно быстро. Увеличение первой области в методе Мотта–Литтлтона, где позволены смещения ионов, с 10 до 18 \AA , т.е. соответственно с 328 до 1822 ионов, фактически не влияет на величины параметров КП — штарковские уровни в результате смещаются на $5-7 \text{ cm}^{-1}$.

Таблица 1. Постоянные решетки кристаллов (pm)

Кристалл	Эксперимент [20]	Расчет
CaF	544.3	544.7
SrF	578.0	579.3
BaF	617.8	623.2

Таблица 2. Координаты ионов в кластере M_6F_{36} (\AA)

Ион	До релаксации			После релаксации		
	x	y	z	x	y	z
F(12)	0.0000	-1.3619	-1.3619	0.0000	-2.0909	-2.0909
Yb(6)	2.7238	0.0000	0.0000	3.0673	0.0000	0.0000
F(24)	-1.3619	-1.3619	4.0858	-1.4038	-1.4038	4.2843

Таблица 3. Радиальные и угловые координаты ионов в кластере M_6F_{36}

Ион	До релаксации		После релаксации	
	R, \AA	Θ , deg	R, \AA	Θ , deg
F(12)	1.926	45	2.957	45
Yb(6)	2.724	0	3.067	0
F(24)	4.517	25.24	4.722	24.86

Координаты ионов в кластере M_6F_{36} приведены в табл. 2, 3, начало координат помещено в центр кластера. Кластер удобно представить как три координационные сферы: F(12), Yb(6), F(24). Каждую из этих сфер можно характеризовать одним ионом (табл. 2, 3). При релаксации сильно смещаются первые две сферы: F(12) и Yb(6). После релаксации атомы фтора F(12) имеют фактически такое же радиальное расстояние, как Yb(6), т.е. лежат с ними на одной сферической поверхности (табл. 3). Образующие наружную часть кластера 24 атома фтора — F(24) — мало смещаются относительно их позиций в чистом кристалле (табл. 3).

3. Модель обменных зарядов

Параметры кристаллического поля в модели обменных зарядов [16,17] записываются в виде суммы электростатического и обменного вкладов

$$B_p^q = B_p^q + B_{p_s}^q. \quad (1)$$

Электростатический вклад

$$B_p^q = K_p^q (1 - \sigma_p) e^2 \langle r^p \rangle \sum_{i=1}^N (-Z_i) P_p^q(x_i, y_i, z_i, r_i) r_i^{-(2p+1)}, \quad (2)$$

где $P_p^q(x_i, y_i, z_i, r_i)$ — полиномы [22], K_p^q — численные множители [23], $\langle r^p \rangle$ — среднее значение r^p $4f$ -электрона [24], σ_p — параметр экранирования $4f$ -оболочки внешними $5s$ - и $5p$ -оболочками [25], x_i, y_i, z_i — координаты ионов, r_i — расстояние от начала координат до иона. Выражение (2) записано в системе единиц Хартри. При суммировании i пробегает по всем ионам решетки, а поскольку в оболочечной модели ион представляется в виде суммы двух точечных зарядов — „остова“ и „оболочки“, суммирование проводится и по остовам, и по оболочкам; таким образом, учитывается вклад от поляризации решетки. Обменный вклад имеет вид

$$B_{p_s}^q = K_p^q \frac{2(2p+1)}{(2l+1)} e^2 \sum_{i=1}^M S_p r_i^{-(p+1)} P_p^q(x_i, y_i, z_i, r_i). \quad (3)$$

Здесь при суммировании i пробегает только по остовам лигандов, l — орбитальный момент, S_p — комбинация квадратов интегралов перекрытия $4f$ -функций итербия с $2s$ - и $2p$ -функциями фтора

$$S_p = G_s S_s^2 + G_\sigma S_\sigma^2 + G_\pi k_p S_\pi^2. \quad (4)$$

Численные коэффициенты k_p получены при выводе общего выражения (4) в работе [16]

$$k_2 = -k_6 = \frac{3}{2}, \quad k_4 = \frac{1}{3}.$$

Интегралы перекрытия S_s, S_σ, S_π рассчитаны по формулам, приведенным в работе [26], на волновых функциях [26,27]. Зависимость интегралов перекрытия от

расстояния редкоземельный ион–лиганд была аппроксимирована экспоненциальной функцией

$$S_s(r) = 0.2373 \cdot \exp(-0.9286r^{1.6183}),$$

$$S_\sigma(r) = 0.1317 \cdot \exp(-0.6699r^{1.593}),$$

$$S_\pi(r) = 2.0152 \cdot \exp(-2.7567r^{0.8927}).$$

Здесь r выражено в ангстремах, интервал аппроксимации 1.8–3.2 Å соответствует расстоянию Yb–F в примесных центрах и кластерах.

В выражении (4) G_s, G_σ, G_π — безразмерные параметры модели — „обменные заряды“. В данном случае они определяются из условия наилучшего воспроизведения спектра кубических центров $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ и $\text{CdF}_2:\text{Yb}^{3+}$ [8].

Электронная структура Yb^{3+} при известных параметрах КП была рассчитана с помощью программы Рида (Dr M.F. Reid, University of Canterbury), полученной от автора. В данной программе учитывается J – J -смешивание, используется эффективный гамильтониан для $4f$ -электронов редких земель [28]. Параметры гамильтониана для Yb^{3+} были взяты из работы [29].

4. Электронная структура Yb^{3+} в одиночных примесных центрах и нанокластерах

Параметры модели обменных зарядов ($G_s = 11, G_\sigma = 30, G_\pi = 38$) были определены из условия наилучшего воспроизведения уровней и g -факторов кубических центров Yb^{3+} в CaF_2 и CdF_2 . Согласие с экспериментом хорошее (табл. 4). Таким образом, для определения трех эмпирических параметров было использовано более десяти экспериментальных величин. Для дополнительной проверки параметров G_i с ними были рассчитаны кубические центры Yb^{3+} в SrF_2 и BaF_2 . Также было получено хорошее согласие с экспериментом [30] (табл. 5) как в значениях уровней энергии, так и в классификации их по представлениям. Был рассчитан спектр тетрагонального

Таблица 4. Уровни энергии (cm^{-1}) и g -факторы кубических центров Yb^{3+} в CaF_2 и CdF_2

J	Симметрия уровней	CaF_2		CdF_2	
		Расчет	Эксперимент [8]	Расчет	Эксперимент [8]
5/2	$^2\Gamma_8$	10867	10840	10880	10867
	$^2\Gamma_7$	10384	10381	10389	10392
7/2	$^1\Gamma_6$	717	778	731	755
	$^1\Gamma_8$	660	644	671	676
	$^1\Gamma_7$	0	0	0	0
	$^2\Gamma_7$	$g = -1.41$	$g = -1.414$	$g = -1.41$	$g = -1.411$
	$^1\Gamma_7$	$g = 3.37$	$g = 3.438$	$g = 3.37$	$g = 3.429$

центра Yb^{3+} в CaF_2 (табл. 6). В классификации уровней по представлениям результаты расчета согласуются с работой [7]. Таким образом, с данными тремя параметрами G_s , G_σ , G_π удалось описать электронные уровни и g -факторы кубических и тетрагонального центров, в сумме около тридцати экспериментальных значений. Это позволяет в дальнейшем использовать их для расчета электронного спектра нанокластеров.

Энергетический спектр кластера формируется кристаллическим полем, обменным и резонансным взаимодействиями [31]. В случае редкоземельного иона спин-орбитальное взаимодействие и КП для одного иона много больше обменного, магнитного диполь-дипольного и резонансного взаимодействий, поэтому можно рассматривать штарковские уровни в одном редкоземельном ионе. Таким образом, после расчета кристаллической структуры мы рассчитали КП на отдельном ионе Yb^{3+} , расположенном на оси C_4 . При этом использовались те же параметры G_i „обменных зарядов“, что и в одиночных центрах. Электронная структура уровней и g -факторы были рассчитаны для гексамерных кластеров Yb_6F_{36} и Yb_6F_{37} .

Результаты расчета в сравнении с экспериментальными данными приведены в табл. 7. Экспериментальные

Таблица 5. Уровни энергии (cm^{-1}) и g -факторы кубических центров Yb^{3+} в SrF_2 и BaF_2

J	Симметрия уровней	SrF_2		BaF_2	
		Расчет	Эксперимент [30]	Расчет	Эксперимент [30]
5/2	$^2\Gamma_8$	10785	10783	10715	10739
	$^2\Gamma_7$	10356	10358	10333	10339
7/2	$^1\Gamma_6$	629	600	556	542
	$^1\Gamma_8$	581	586	514	535
	$^1\Gamma_7$	0	0	0	0
	$^2\Gamma_7$	$g = -1.41$	—	$g = -1.41$	—
	$^1\Gamma_7$	$g = 3.47$	$g = 3.441$	$g = 3.47$	$g = 3.422$

Таблица 6. Уровни энергии (cm^{-1}) и g -факторы тетрагонального центра Yb^{3+} в CaF_2

J	Симметрия уровней	$\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$	
		Расчет	Эксперимент [7]
5/2	Γ_7	10725	10766
	Γ_6	10472	10410
	Γ_7	10308	10322
7/2	Γ_7	510	588
	Γ_6	498	520
	Γ_6	240	456
	Γ_7	0	0
	Γ_7	$g_{\parallel} = 2.29$ $g_{\perp} = 3.81$	$g_{\parallel} = 2.414$ $g_{\perp} = 3.801$

Таблица 7. Уровни энергии (cm^{-1}) и g -факторы гексамерных кластеров Yb^{3+} в CaF_2

J	Симметрия уровней	Расчет		Эксперимент	
		Yb_6F_{36}	Yb_6F_{37}	[11]	[12]
5/2	Γ_6	10865	10916	10870	10887
	Γ_7	10399	10653	10384	10400
	Γ_7	10261	10183	10204	10209
7/2	Γ_6	677	766	675	686
	Γ_7	495	643	518	531
	Γ_6	108	172	103	110
	Γ_7	0	0	0	0
	Γ_7	$g_{\parallel} = 5.7$ $g_{\perp} = 0$	$g_{\parallel} = 7.63$ $g_{\perp} = 0$	$g_{\parallel} = 6.8$ $g_{\perp} = 0$ [14]	

значения g -факторов взяты из работы [14]. Ближайшее окружение иона Yb^{3+} в гексакластере представляет собой искаженную антипризму [32].

Экспериментальные уровни энергии хорошо согласуются с рассчитанными уровнями гексакластера Yb_6F_{36} и значительно хуже с уровнями Yb_6F_{37} .

Сравнение рассчитанных уровней с другим экспериментом [12], где спектр $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$ также был измерен при значительных концентрациях примеси — до 30 at.%, как и в предыдущем случае, дает хорошее согласие для кластера Yb_6F_{36} .

5. Заключение

Параметры модели обменных зарядов G_s , G_σ , G_π , определенные из оптического спектра кубических центров Yb^{3+} в CaF_2 и CdF_2 , позволяют успешно описать спектры других одиночных центров иттербия. Расчеты предсказывают, что спектр $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$ при концентрациях примеси порядка 1 at.% и более обусловлен гексамерными кластерами Yb_6F_{36} .

Учет релаксации кристаллической решетки при образовании гексамерного кластера показывает, что внутри кластера решетка сильно искажена, ионы Yb^{3+} (6) и F(12) лежат практически на одной сфере. Однако искажения быстро затухают, и атомы фтора F(24), образующие наружную часть кластера, смещаются только на 0.2 Å. Таким образом, внешние размеры кластера (9.4 Å) мало отличаются от соответствующего расстояния между ионами в чистой решетке (9 Å).

Список литературы

- [1] C. Cao, W. Qin, J. Zhang, Y. Wang, G. Wang, G. Wei, P. Zhu, L. Wang, L. Jin. Opt. Commun. **281**, 1716 (2008).
- [2] C.A. Ramos, C. Fainstein, M. Tovar. Phys. Rev. B **32**, 1, 64 (1985).
- [3] J.M. Baker, E.R. Davies, J.P. Hurrell. Proc. Roy. Soc. A **308**, 403 (1968).

- [4] D. Kiro, W. Low. Phys. Rev. Lett. **20**, 18, 1010 (1968).
- [5] О.В. Назарова, Т.И. Санадзе. Сообщ. АН ГССР **87**, 2, 329 (1977).
- [6] Б.Г. Берулава, Р.И. Мирианшвили, О.В. Назарова, Т.И. Санадзе. ФТТ **19**, 6, 1771 (1977).
- [7] V. Petit, P. Camy, J.-J. Doualan, X. Portier, R. Moncorgé. Phys. Rev. B **78**, 085 131 (2008).
- [8] К.И. Герасимов, М.Л. Фалин. ФТТ **51**, 4, 681 (2009).
- [9] С.А. Казанский, А.И. Рыскин. ФТТ **44**, 8, 1356 (2002).
- [10] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, V.A. Latypov, A.M. Leushin. Appl. Magn. Res. **26**, 617 (2004).
- [11] M. Ito, C. Gontaudier, Y. Guyot, K. Lebbou, T. Fukuda, G. Boulon. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 1501 (2004).
- [12] G. Leniec, S.M. Kaczmarek, G. Boulon. Proc. SPIE **5958**, 595 825 (2005).
- [13] Е.А. Рыжова, В.Н. Молчанов, А.А. Артюхов, В.И. Симоненков, Б.П. Соболев. Кристаллография **49**, 4, 1 (2004).
- [14] S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, A.E. Nikiforov, A.Yu. Zaharov, A.Yu. Ougrumov, G.S. Shakurov. Phys. Rev. B **72**, 014 127 (2005).
- [15] V.A. Chernyshev, A.D. Gorlov, A.A. Mekhonoshin, A.E. Nikiforov, A.I. Rokeakh, S.Yu. Shashkin, A.Yu. Zaharov. Appl. Magn. Res. **14**, 37 (1998).
- [16] B.Z. Malkin. Spectroscopy of solids containing rare-earth ions / Eds A.A. Kaplyanskii, R.M. Macfarlane. North-Holland, Amsterdam (1987). P. 13.
- [17] А.Л. Ларионов, Б.З. Малкин. Опт. и спектр. **39**, 6, 1109 (1975).
- [18] R. Hull, J. Parisi, R.M. Osgood, H. Warlimont, G. Liu, B. Jacquier. Spectroscopic properties of rare-earths in optical materials. Springer, Berlin–Hedelberg (2005). 566 p.
- [19] А.Д. Горлов, В.А. Чернышев, М.Ю. Угрюмов, А.В. Абросимов. ФТТ **47**, 8, 1389 (2005).
- [20] J.D. Axe. Phys. Rev. **139**, 4A, 1215 (1965).
- [21] J.D. Gale. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93**, 629 (1997).
- [22] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [23] Л.А. Бумагина, Б.Н. Казаков, Б.З. Малкин, А.Л. Столов. ФТТ **19**, 1073 (1977).
- [24] M.F. Reid, L. van Pieterse, A. Meijerink. J. Alloys Comp. **34**, 240 (2002).
- [25] R.M. Sternheimer, M. Blume, R.F. Peierls. Phys. Rev. **173**, 2, 376 (1968).
- [26] М.В. Еремин. В сб.: Спектроскопия кристаллов / Под ред. А.А. Каплянского. Наука, Л. (1989). С. 30.
- [27] Н.В. Старостин. В сб.: Спектроскопия кристаллов / Под ред. А.А. Каплянского. Наука, М. (1975). С. 12.
- [28] D.J. Newman, B. Ng. Crystal field handbook. Cambridge University Press, Cambridge (2000). 290 p.
- [29] L. van Pieterse, M.F. Reid, R.T. Wegh, S. Soverna, A. Meijerink. Phys. Rev. B **65**, 045 114 (2002).
- [30] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, V.A. Latypov, A.M. Leushin. J. Phys.: Cond. Matter **15**, 2833 (2003).
- [31] В.Я. Митрофанов, А.Е. Никифоров, В.И. Черепанов. Спектроскопия обменно-связанных комплексов в ионных кристаллах. Наука, М. (1985). 144 с.
- [32] А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, М.Ю. Угрюмов, С.А. Казанский, А.И. Рыскин, Г.С. Шакуров. ФТТ **47**, 8, 1381 (2005).