

03,05

## Электрические и магнитные свойства дисульфида гафния, интеркалированного атомами железа

© В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева

Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: v.g.pleshchev@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 3 июля 2017 г.)

Впервые проведено совместное исследование зависимостей структурных параметров, электрических и магнитных свойств дисульфида гафния, интеркалированного атомами железа, в зависимости от концентрации интеркалянта и температуры. Показано, что температурные зависимости электросопротивления имеют активационный характер с энергиями активации, характерными для примесной проводимости. Обнаружено, что эффективные магнитные моменты ионов железа в  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$  оказываются значительно меньшими, чем значения для свободных ионов железа, и уменьшаются при возрастании содержания железа. Характер температурных зависимостей эффективных магнитных моментов и отрицательные значения парамагнитных температур Кюри указывают на возможные взаимодействия антиферромагнитного типа между интеркалированными атомами. Однако зависимости намагниченности от поля для  $\text{Fe}_{0,33}\text{HfS}_2$  и  $\text{Fe}_{0,5}\text{HfS}_2$ , полученных при  $T = 2\text{ K}$ , демонстрируют гистерезисные явления, свойственные ферромагнитному состоянию. Полученные результаты обсуждаются в предположении о наличии гибридизации  $3d$ -электронных состояний интеркалированных атомов железа с электронными состояниями матриц  $\text{HfS}_2$  и конкуренции обменных взаимодействий разного типа.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.2916.2017/4.6).

DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45375.219

### 1. Введение

Дихалькогениды гафния  $\text{HfX}_2$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) принадлежат к достаточно обширному классу соединений с квазидвумерной кристаллической структурой, относящейся к структурному типу  $\text{CdI}_2$  [1,2]. Особенностью такой структуры является наличие слабой ван-дер-ваальсовой связи между  $X\text{--Hf--}X$  трехслойными блоками, что позволяет внедрять в межслоевое пространство атомы других элементов. Внедрение (интеркаляция) в незанятые позиции между слоями атомов  $3d$ -переходных элементов, обладающих незаполненными электронными оболочками, позволяет получать структуры с чередующимися слоями „магнитных“ и немагнитных атомов. Изменяя концентрацию интеркалированных магнитных атомов разного сорта, можно в широких пределах варьировать обменные взаимодействия внутри слоя и между слоями и формировать магнитные упорядочения различного типа. Среди подобных соединений наиболее изученными являются дихалькогениды титана и материалы на их основе. В них выявлен широкий спектр магнитных состояний в зависимости от концентрации и сорта внедренных атомов, а также от типа халькогена в  $\text{TiX}_2$  [3,4]. Возникновение магнитного упорядочения в подобных соединениях со слоистой структурой обусловлено комбинацией двух типов обменных взаимодействий между  $3d$ -электронами внедренных атомов: косвенное взаимодействие через электроны проводимости внутри

слоя по механизму РККИ и сверхобменное взаимодействие между слоями через атомы халькогена [5].

Хотя  $\text{HfS}_2$  является химическим и структурным аналогом дисульфида титана, однако существенно отличается своими кристаллографическими характеристиками и электронным строением. Вследствие увеличения параметров элементарной ячейки у дисульфида гафния по сравнению с  $\text{TiS}_2$  взаимодействие между слоями  $\text{HfS}_2$  должно быть еще более ослабленным, а двумерный характер его структуры проявляться в большей степени. В работах, посвященных анализу электронной структуры дихалькогенидов гафния, сообщается, что дисульфид гафния обладает значительной величиной запрещенной зоны, величина которой составляет около 1.9 eV [1,6].

При исследовании электрических свойств дисульфида гафния было обнаружено, что в зависимости от электрической предыстории (при возрастании или уменьшении напряженности электрического поля) этот материал характеризовался различными значениями электросопротивления и даже проявлял отрицательную вольтамперную характеристику [7]. Подобные эффекты, зависящие от времени, были также получены в соединениях  $\text{Cu}_x\text{HfSe}_2$  [8].

Электрические свойства образцов дисульфида гафния, интеркалированных атомами серебра, нами ранее исследовались в постоянных и переменных электрических полях [9]. Полученные результаты указывают на то, что проводимость на переменном токе испытывает частотную дисперсию, которая описывается „универсальным

динамическим откликом“ (UDR) [10]. При этом было показано, что релаксационные процессы в переменном поле ускоряются при возрастании содержания серебра в образцах и при увеличении температуры.

Сведения о магнитных свойствах соединений на основе дисульфида гафния в литературе практически отсутствуют. Вместе с тем известно, что в подобных соединениях  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  для состава  $x = 0.5$  при  $T = 2\text{ K}$  была обнаружена высокая коэрцитивная сила  $25\text{ kOe}$  [11], а при  $x = 2/3$  до  $40\text{ kOe}$  [12]. Вследствие увеличения расстояния между интеркалированными атомами, введенными между слоями  $\text{HfS}_2$ , интенсивность сверхобменных взаимодействий, имеющих, как правило, антиферромагнитный характер, будет уменьшаться. В этом случае более значительную роль может играть обмен через электроны проводимости по механизму РККИ, носящий знакопеременный характер и при определенных условиях способный обеспечить магнитоупорядоченное состояние. В этом случае важную роль приобретают характеристики электронного переноса данной системы, ответственные за природу взаимодействия между магнитоактивными ионами.

Таким образом, имеющиеся немногочисленные данные свидетельствуют о том, что соединения на основе дихалькогенидов гафния представляют не только научный, но и практический интерес. В связи с этим настоящая работа посвящена исследованию электрических и магнитных свойств интеркалированных соединений в системе  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$ .

## 2. Эксперимент

Синтез исходного диселенида гафния и интеркалированных образцов  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) производился методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах, который ранее применялся для получения интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов титана [13]. В качестве исходных материалов были использованы металлический гафний, полученный иодидным способом, карбонильное металлическое железо и сера марки ОСЧ.

Аттестация полученных материалов производилась рентгенографически на дифрактометре Bruker D8 Advance. В результате многократной гомогенизации, которая проводилась при температуре  $800^\circ\text{C}$ , удалось добиться практически однофазного состояния. Лишь небольшое количество двуокиси гафния (не более 5%) было обнаружено в полученных образцах. В табл. 1 содержатся данные о параметрах элементарной ячейки основной фазы, соответствующей структуре  $1T\text{-HfS}_2$ , в синтезированных образцах. Значения параметров для  $\text{HfS}_2$  находятся в хорошем согласии с имеющимися данными [1,6]. Сравнительно небольшое уменьшение параметров при возрастании содержания интеркалированных атомов может быть связано с взаимодействием между атомами железа и слоями матрицы.

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$  образцов  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$

Образец	$a$ , nm	$c$ , nm
$\text{HfS}_2$	0.3627(2)	0.5842(2)
$\text{Fe}_{0.2}\text{HfS}_2$	0.3621(1)	0.5842(2)
$\text{Fe}_{0.25}\text{HfS}_2$	0.3620(8)	0.5840(5)
$\text{Fe}_{0.5}\text{HfS}_2$	0.3615(2)	0.5832(3)

Измерения физических свойств проводились на поликристаллических образцах после дополнительного пресования и спекания. Магнитные характеристики определялись методом Фарадея в интервале  $80\text{--}298\text{ K}$  и с помощью СКВИД-магнитометра (MPMS) в области температур  $2\text{--}350\text{ K}$  и в магнитных полях до  $70\text{ kOe}$ . Измерения электросопротивления производилось в интервале температур  $150\text{--}350\text{ K}$  на поликристаллических образцах в форме параллелепипеда. Предварительная оценка электрических характеристик полученных образцов показала их высокое электросопротивление, что не позволяло обеспечить хорошее качество потенциальных контактов при использовании стандартного двухзондового метода. В связи с этим для измерений электросопротивления был использован метод амперметра-вольтметра. На торцовые поверхности образцов наносилась проводящая паста, что обеспечивало их эквипотенциальность и одинаковость значений тока по сечению образцов.

## 3. Результаты

В работе были впервые получены результаты по температурной зависимости электросопротивления дисульфида гафния, интеркалированного железом. При использовании метода амперметра-вольтметра, где измеряемая разность потенциалов включает и падение напряжения на токовых контактах, важным является установление омического характера используемых контактов. С этой целью нами были проведены измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) образцов различного состава при циклическом ( $0 \rightarrow U_{\text{max}} \rightarrow 0 \rightarrow -U_{\text{max}} \rightarrow 0$ ) изменении приложенной разности потенциалов. Данные, полученные при комнатной температуре, представлены на рис. 1. Как видно, эти характеристики являются линейными в широкой области приложенных напряжений, величины которых были использованы для измерений температурных зависимостей электросопротивления. Изменение резистивного состояния исследуемых материалов по мере понижения температуры также может оказывать влияние на состояние контактов. В связи с этим нами были измерены ВАХ образцов при различных температурах. На рис. 2 в качестве примера показаны вольтамперные характеристики образца  $\text{Fe}_{0.2}\text{HfS}_2$ , измеренные при более низких температурах, которые также свидетельствуют об отсутствии каких-либо нелинейных

эффектов на границах электрод–образец. Таким образом, линейный и обратимый характер ВАХ свидетельствуют о хорошем качестве используемых контактов и делают полученные в дальнейшем результаты достоверными.

Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов, представленные на рис. 3, демонстрируют активационный характер проводимости. Можно также видеть, что при возрастании содержания железа величина электросопротивления уменьшается, что возможно связано с увеличением концентрации свободных носителей заряда за счет дополнительного внедрения атомов железа. По-видимому, этот фактор преобладает над увеличением рассеяния носителей заряда на внедренных атомах, вносящих искажения в кристаллическую структуру исходной матрицы. В результате обработки экспериментальных данных было показано, что логарифмические зависимости удельного электросопротивления от обратной температуры имели линейный характер, что соответствует постоянной энергии активации ( $\Delta E$ ) в исследованной области темпера-

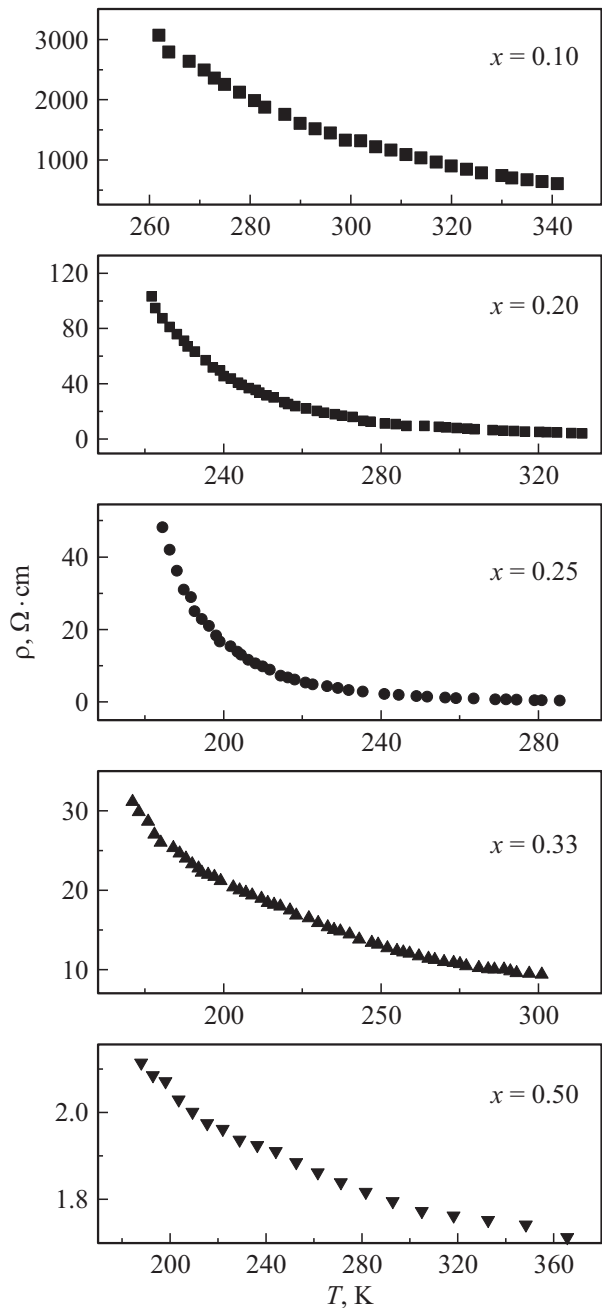


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$ .

тур. Значения  $\Delta E$ , приведенные в табл. 2, для образцов с  $x \leq 0.25$  имеют один порядок величины, но существенно уменьшаются по мере увеличения содержания железа. Учитывая высокие значения ширины запрещенной зоны в  $\text{HfS}_2$ , наблюдаемые значения следует отождествить с примесным характером проводимости.

Исследование магнитных свойств соединений  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$  показало, что магнитная восприимчивость ( $\chi$ ) у всех образцов монотонно уменьшается при повышении температуры, как это характерно для парамагнитного состояния. Тем не менее, концентрационные зависимости  $\chi$

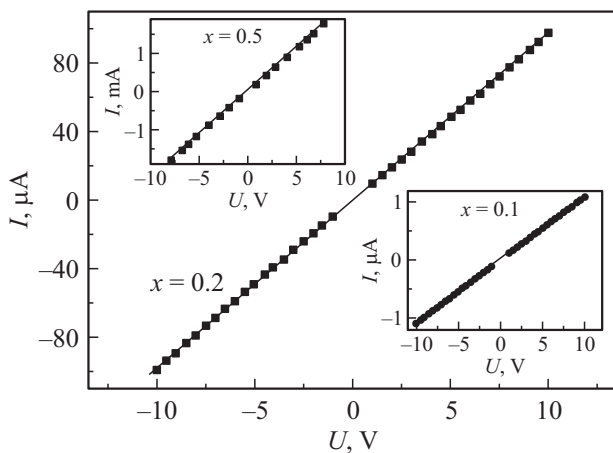


Рис. 1. Вольтамперные характеристики образцов  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$  при комнатной температуре.

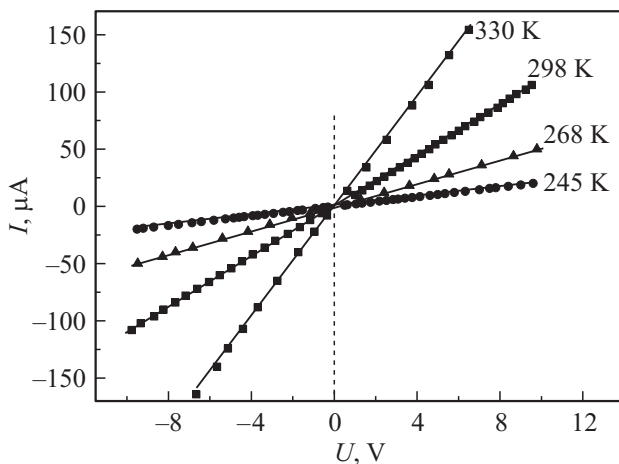


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики  $\text{Fe}_{0.2}\text{HfS}_2$  при различных температурах.

**Таблица 2.** Значения температурно-независимого вклада в магнитную восприимчивость  $\chi_0$ , парамагнитных температур Кюри  $\Theta_p$ , эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эфф}}$ , энергии активации проводимости  $\Delta E$  образцов  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$

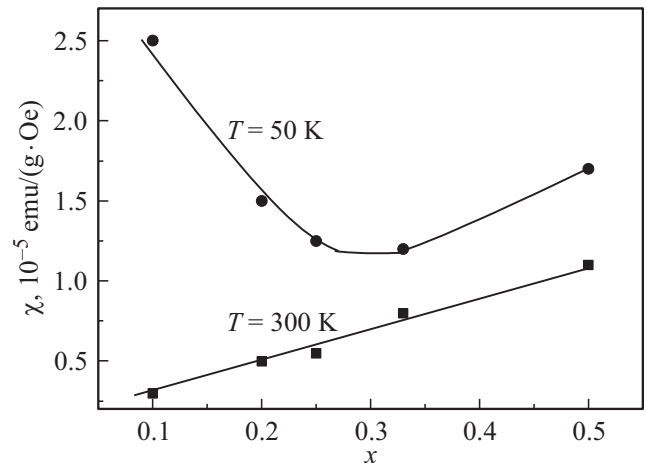
$x$	$\chi_0, 10^{-5} \text{ emu/g} \cdot \text{Oe}$	$\Theta_p, \text{ K}$	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$	$\Delta E, \text{ eV}$
0.1	0.02	-32	3.12	0.16
0.2	0.10	-20	2.74	0.18
0.25	0.32	-11	1.9	0.2
0.33	1.0	-6	1.94	0.04
0.5	0.58	-7	1.51	0.007

при различных температурах не являются однозначными (рис. 4). В то время как при  $T = 300 \text{ K}$  величина  $\chi$  возрастает, что следовало ожидать при увеличении содержания железа, при  $T = 50 \text{ K}$  наблюдается противоположная и даже немонотонная зависимость. Последнее может свидетельствовать о том, что магнитное состояние при низких температурах не может быть описано с позиций классического парамагнетизма. Кроме того, температурные зависимости обратной восприимчивости, как это демонстрируется на рис. 5, носят существенно нелинейный характер. Подобная особенность может быть обусловлена несколькими причинами. Одна из них заключается в значительном вкладе в измеряемую величину  $\chi$ , наряду с кюри-вейссовской составляющей, некоторого дополнительного вклада. В качестве второй причины можно указать наличие взаимодействия между ионами железа, как это ранее сообщалось для других подобных систем на основе дихалькогенидов титана [11,14]. Полученные зависимости  $\chi(T)$  обрабатывались в соответствии с выражением:

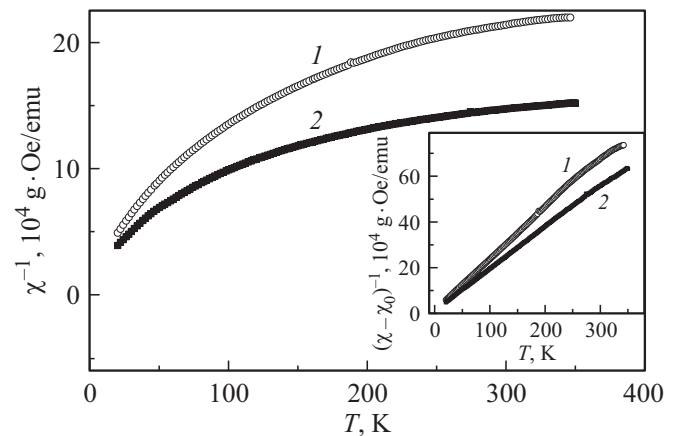
$$\chi(T) = \chi_0 + C(T - \Theta_p)^{-1}, \quad (1)$$

где  $\chi_0 = \chi_p + \chi_d$  — член, обусловленный паулиевским парамагнетизмом электронов проводимости ( $\chi_p$ ) и диамагнитным вкладом ( $\chi_d$ );  $C$  — постоянная Кюри;  $\Theta_p$  — парамагнитная температура Кюри, знак и величина которой отражают характер возможных взаимодействий в подсистеме магнитно-активных ионов. В данной аппроксимации величина  $\chi_0$  считалась независимой от температуры.

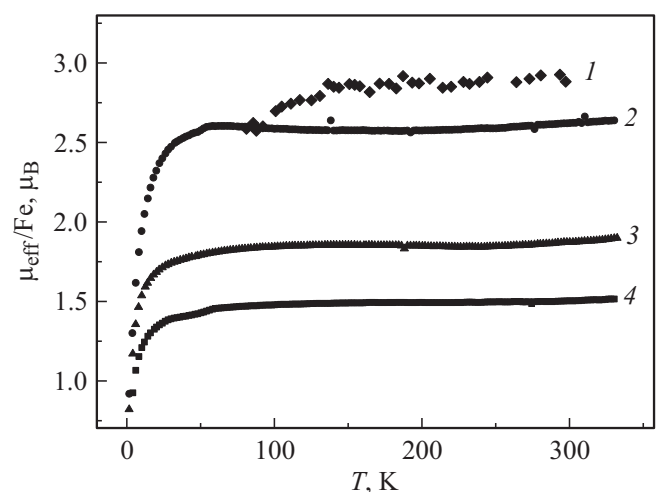
Значения параметра  $\chi_0$  в уравнении (1), определенные в результате аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\chi(T)$ , представлены в табл. 2. Они далее были использованы в качестве поправки для выделения из общей величины измеренной восприимчивости кюри-вейссовского вклада (второе слагаемое в уравнении (1)). После подобного расчета были получены линейные зависимости величины  $(\chi - \chi_0)^{-1}$  от температуры (рис. 5) и проведено уточнение параметров  $C$  и  $\Theta_p$  в (1). Данные, представленные в табл. 2, показывают, что в образцах  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$  при увеличении  $x$  происходит возрастание  $\chi_0$ , где основным вкладом является паулиевская восприимчивость, определяемая свободными носителями заряда.



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$  при различных температурах.



**Рис. 5.** Температурные зависимости величин  $\chi^{-1}$  и  $(\chi - \chi_0)^{-1}$  для  $\text{Fe}_{0.25}\text{HfS}_2$  (1) и  $\text{Fe}_{0.5}\text{HfS}_2$  (2).



**Рис. 6.** Температурные зависимости эффективного магнитного момента иона железа в  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$ :  $x = 0.1$  (1), 0.2 (2), 0.25 (3), 0.5 (4).

В этой связи можно отметить качественную корреляцию между возрастанием  $\chi_0$  и уменьшением величины электросопротивления исследованных соединений. Эффективные магнитные моменты на ион железа в целом оказываются существенно меньшими по сравнению с величинами для высокоспиновых состояний свободных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  ( $4.9\mu_B$ ) и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $5.92\mu_B$ ) и уменьшаются при увеличении содержания железа. Парамагнитные температуры Кюри имеют отрицательный знак, указывая на возможность существования в подсистеме магнитных ионов взаимодействий антиферромагнитного типа. Уменьшение  $\Theta_p$  по абсолютной величине может быть связано с изменением баланса между ферро- и антиферромагнитными взаимодействиями. Это обстоятельство также может оказывать влияние на формирование магнитного момента. Дополнительные данные о возможности обменной связи при низких температурах могут быть получены из анализа температурных зависимостей эффективного магнитного момента на ионах железа, рассчитанного в соответствии с выражением

$$\mu_{\text{eff}}^2 = 8\chi_{\text{mol}}T/x, \quad (2)$$

где  $\chi_{\text{mol}}$  — молярная восприимчивость соединений,  $T$  — температура,  $x$  — содержание железа в  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$ . Результаты расчетов для образцов различного состава представлены на рис. 6. Видно, что по мере увеличения температуры значения  $\mu_{\text{eff}}$  для каждого образца возрастают, асимптотически стремясь к некоторым постоянным значениям, совпадающим по величине с теми, которые представлены в табл. 2. Такой вид зависимости характерен для систем, обнаруживающих при понижении температуры антиферромагнитный характер взаимодействия между магнитоактивными ионами. Однако, на полевых зависимостях удельной намагниченности соединений с  $x = 0.33$  и  $0.5$ , полученных при  $T = 2\text{ K}$  в полях до  $70\text{ kOe}$  (рис. 7), обнаруживаются петли магнитного гистерезиса, являющиеся признаком ферромагнитного состояния. Учитывая характер концентрационной зависимости парамагнитной температуры Кюри, наличие гистерезиса может быть связано с перестройкой магнитной структуры под действием приложенного магнитного поля. Значения коэрцитивных сил для этих образцов невелики и составляют в среднем  $2\text{ kOe}$  для  $\text{Fe}_{0.33}\text{HfS}_2$  и  $1.5\text{ kOe}$  для  $\text{Fe}_{0.5}\text{HfS}_2$ . Характерным для представленных зависимостей является очень сильный парапроцесс, так что при указанных значениях коэрцитивных сил намагниченность не достигает насыщения вплоть до значений напряженности внешнего поля  $70\text{ kOe}$ . При этом зависимости  $M(H)$  в интервале полей от  $45$  до  $70\text{ kOe}$  являются линейными. Экстраполяцией намагниченности из области высоких полей к нулевому полю были оценены значения локализованного магнитного момента на ионах железа ( $\mu_s$ ), равные  $0.14\mu_B$  для  $\text{Fe}_{0.33}\text{HfS}_2$  и  $0.09\mu_B$  для  $\text{Fe}_{0.5}\text{HfS}_2$ , что значительно меньше величин  $\mu_{\text{eff}}$  (табл. 2). Подобные результаты были ранее получены для систем  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  [15] и  $\text{Cr}_x\text{TiTe}_2$  [16]. Это

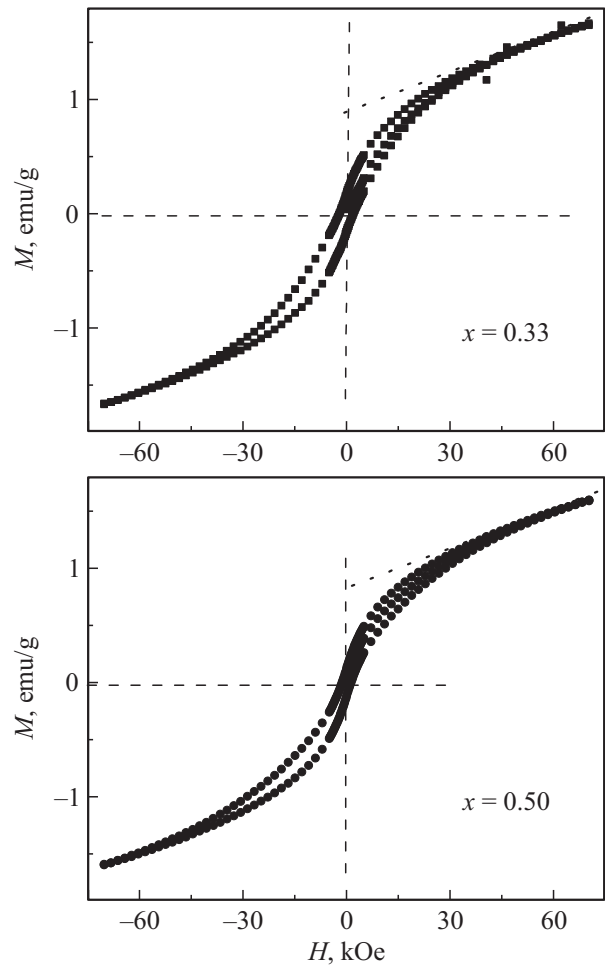


Рис. 7. Полевые зависимости удельной намагниченности  $\text{Fe}_{0.33}\text{HfS}_2$  и  $\text{Fe}_{0.5}\text{HfS}_2$  при  $T = 2\text{ K}$ .

различие свидетельствует о значительной делокализации  $3d$ -электронов ионов железа и показывает, что магнитное состояние соединений  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$  не может быть описано только лишь в модели локализованных моментов. Можно также отметить качественное согласие между изменениями локализованного и эффективного магнитных моментов при возрастании содержания железа в исследованных материалах.

#### 4. Заключение

Исследование влияния интеркаляции атомов железа на электрические и магнитные свойства соединений  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$ , проведенное в настоящей работе, показало активационный характер проводимости для образцов различного состава. Уменьшение величины электросопротивления при увеличении содержания железа связывается с возрастанием концентрации носителей заряда, вносимых с ионами интеркаланта. Это может происходить и при частичной делокализации  $3d$ -электронов железа.

Магнитная восприимчивость соединений  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$  возрастает при увеличении содержания интеркалированных атомов. Путем аппроксимации экспериментальных данных показано, что температурно-независимый член  $\chi_0$ , определяемый главным образом паулиевским вкладом, увеличивается с ростом  $x$ . Учет величины  $\chi_0$  позволил выделить величину кюри-весовского вклада и определить значения парамагнитной температуры Кюри и эффективные моменты на ионах железа в соединениях  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$ . Значения  $\Theta_p$  имеют отрицательный знак и уменьшаются по абсолютной величине по мере возрастания концентрации интеркалированного железа от  $\Theta_p = -32$  К для образца с  $x = 0.1$  до  $\Theta_p = -7$  К для образца с  $x = 0.5$ . Это может указывать на то, что по мере повышения концентрации железа в дисульфиде гафния происходит постепенное изменение баланса между антиферромагнитными и ферромагнитными взаимодействиями. Полученные данные также показывают, что эффективные магнитные моменты на ионе железа для всех составов существенно меньше спиновых значений для свободных ионов и уменьшаются по мере возрастания содержания интеркаланта. Уменьшение величины момента может быть связано с уменьшением электросопротивления образцов при увеличении содержания железа и указывают на значительную гибридизацию  $3d$ -электронов. Дополнительные данные, указывающие на характер возможных взаимодействий между ионами железа, были получены из температурных зависимостей эффективного магнитного момента. Значения  $\mu_{\text{eff}}$  возрастали по мере повышения температуры асимптотически достигая постоянных значений. Подобный вид зависимостей  $\mu_{\text{eff}}(T)$  характеризуют возможность антиферромагнитных взаимодействий. В то же время полевые зависимости намагниченности, измеренные при  $T = 2$  К в магнитных полях до 70 кОе, обнаруживают гистерезис с достаточно малыми значениями коэрцитивных сил не превышающими 2 кОе и линейную зависимость  $M(T)$  в области больших полей. Из этих зависимостей путем экстраполяции к нулевому полю определены значения локализованных магнитных моментов на ионах железа в  $\text{Fe}_{0.33}\text{HfS}_2$  и  $\text{Fe}_{0.5}\text{HfS}_2$ . Их изменения при увеличении содержания железа коррелируют с концентрационными изменениями эффективного магнитного момента в соединениях  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$ . Такие результаты могут быть связаны с изменением магнитного состояния под действием сильного магнитного поля.

## Список литературы

- [1] A.H. Rehak, S. Auluk. *Physica B* **363**, 25 (2005).
- [2] C. Kreis, S. Werth, R. Adelung, L. Kipp, M. Skibowski, E.E. Krasovskii, W. Schattke. *Phys. Rev. B* **68**, 235331 (2003).
- [3] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **38**, 565 (1989).
- [4] Y. Tazuke, T. Takeyama. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 827 (1997).
- [5] Y. Tazuke, S. Shibata, K. Nakamura, H. Yano. *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 242 (1995).
- [6] D.L. Greenaway, R. Nitsche. *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1445(1965).
- [7] S. Ahmed, P.A. Lee. *J. Phys. D* **6**, 593 (1973).
- [8] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. *ФТТ* **54**, 673 (2012).
- [9] В.Г. Плещев, Н.В. Мельникова. *ФТТ* **56**, 1702 (2014).
- [10] P. Lunkenheimer, A. Loidl. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 207601 (2003).
- [11] Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, Е.М. Шерокалова, Н.В. Селезнева, А.С. Волегов. *ФТТ* **53**, 654 (2011).
- [12] H. Negishi, A. Shoube, H. Takahashi, Y. Ueda, M. Sasaki, M. Inoue. *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 179 (1987).
- [13] Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, Н.В. Мушников, В.И. Максимов. *ФТТ* **58**, 269 (2011).
- [14] Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, В.И. Максимов, Н.В. Селезнева, Е.М. Шерокалова. *Нанотехника* **3**, 15 (2008).
- [15] V.G. Pleschov, N.V. Baranov, A.N. Titov, K. Inoue, M.I. Bartashevich, T. Goto. *J. Alloys Comp.* **320**, 13 (2001).
- [16] В.Г. Плещев, А.В. Королев, Ю.А. Дорофеев. *ФТТ* **46**, 282 (2004).