

## 고온 초전도체 $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 의 적외선 투과율과

### 자기적 성질에 관한 연구

## A Study on the Infrared Transmittance and Magnetic Properties of High $T_c$ Superconductor $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$

김재옥\*, 김재욱\*, 김의훈\*  
(Chae-Ok Kim, Jae-Wook Kim, Eui-Hoon Kim)

#### 요 약

고온 초전도체  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 에서 Y를 Sm으로 치환시켰을 때의 자기 임계 전류밀도와 저항은 각각 30K와 80~160K의 온도에서 측정되었다. 그리고 X-선 회절분석 및 적외선 투과율 측정은 실온에서 수행되었으며 시료들은 고상 반응법에 의해서 제조되었다. 93K 근처의 값을 갖는 초전도 전이온도  $T_c$ 는 치환양에 따라 거의 변하지 않았다. 시료들의 결정구조는 X-선 회절무늬로부터 모두 직방정계임이 판명되었다. 적외선 투과율 측정에서 날카로운 peak들은 472, 78-618, 53 $cm^{-1}$  범위에 있었다. 이것은 특이할 정도로의 low-lying plasmalike edge와 낮은 에너지의 전자적인 여기가 존재함을 나타내는 것이다. 자기 임계 전류밀도는  $10^3 \sim 10^4 A/cm^2$  범위에 있었다. 전이온도  $T_c$ 에 상자성 불순물의 영향이 거의 없는 것으로 보아 123phase에서 Y가 고온 초전도성에 주된 역할을 하지 않음을 알 수 있었다.

#### Abstract

The measurements of the magnetic critical current density and resistivity of high  $T_c$  superconductor  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  were made at 30K and in the range of 80-160K, respectively. X-ray pellet diffraction and IR transmittance measurements were carried out at room temperature. The samples in which Y is replaced by Sm were prepared by solid state reaction. The superconducting transition temperature  $T_c$  near 93K did not change significantly with the substitution content. The X-ray diffraction analysis indicates that the samples have a single orthorhombic phase. From the infrared transmittance measurements many sharp peaks were observed in the range of 472, 78-618, 53 $cm^{-1}$ . It indicates that unusual low-lying plasmalike edge and low energy electronic excitation exist. The values of magnetic critical current densities were in the range of  $10^3 \sim 10^4 A/cm^2$ . From the observation of no significant change in  $T_c$  with magnetic rare earth impurities, it could be concluded that Y plays no crucial role in the high  $T_c$  superconducting mechanisms in the 123 phase.

\* 한양대학교 자연과학대학 물리학과

### 1. 서론

1987년 초 미국의 Chu등에 의해 세라믹인 Y-Ba-Cu-O계의 정상상태에서 초전도체로 전이되는 온도  $T_c$ 가 90K 이상이 된다고 발표된<sup>[1]</sup> 이후로 고온초전도체는 많은 학자들의 관심을 불러일으켰다. 이와같은 높은  $T_c$ 는 지금까지 초전도체의 기본작용이라고 제시된 electron-phonon 상호작용으로는 설명할 수 없기 때문에 고온 초전도체에 대해서 새로운 메커니즘이 필요하게 되어 이것의 해결을 위한 이론적인 설명들<sup>[2]</sup>과 새로운 이론을 뒷받침 하기 위한 많은 실험들이 행하여졌다<sup>[3]</sup>.

현재까지 제시된  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 는 내부구조에서 Cu와 O로 이루어진 면이 고온 초전도 현상에 결정적인 역할을 하고 있는 것으로 알려졌다. 또한 Y이온 대신에 lanthanide 원자들의 이온반경이 큰 물질들이 대체되는 것이 이온반경이 적은 것들보다 전이온도  $T_c$ 가 높은 것으로 발표되었다<sup>[4]</sup>. 한편 전자상태가 한 방향에서 강하게 국소화 된다면 정상상태와 초전도상태에 있는 많은 물질의 성질에 변화를 줄 것이며, 이것은 CuO층과 최외곽 원소층 사이에 강한 decoupling으로 인한 것으로 보고된바 있으며<sup>[5]</sup>, 자성불순물의 주입으로 인한 자기적 연구를 통하여 전자상태를 알아볼 수가 있다.

고온 초전도체에서 적외선 흡수가 일어나는 것은 강한 광학적 phonon으로 인한 공명 현상에 의한 것이라는 발표가 있었고<sup>[6]</sup> 이 적외선 현상은 산화물 초전도체에서 매우 특이하고 low-lying electronic mode를 나타낼 수 있으리라 생각된다. 본 연구에서는 Y 이온에 Sm이온이 치환됨에 따른 XRD와 적외선 투과율 측정을 통하여 구조적 변화를 알아 보았으며 전이온도  $T_c$ , 자화율, 수송 임계전류밀도 ( $J_c$ ) 그리고 자기임계전류밀도 ( $J_c$ ) 측정으로부터 전자기적 성질의 변화등을 알아 봄으로써 초전도성의 원리를 연구하는데 도움이 되는 증거를 마련하고자 하였다.

### 2. 실험

실험에 사용한 시료는 고상반응법으로 제조하였다.  $Y_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $BaCO_3$  그리고 CuO powder를 평량한후 두께 1.2mm, 직경 15mm인 pe-

llet 형태로 압축했다. Pellet은 분당 600cc의 산소분위기속에서 930°C로 15시간 동안 소결 시켰고, 분당 650cc의 산소분위기속에서 12시간동안 서냉시켰다. X-선 회절 pattern 측정은 실온에서  $Cu_{k\alpha_1}$  X-선을 사용하여 행하였고, 전기저항은 표준 4단자 low frequency a. c. (80Hz) 방법<sup>[7]</sup>을 이용하여 측정하였다. 적외선 투과율 측정은 KBr 방법으로 하였고 실온에서 파수범위를 400~1000 $cm^{-1}$ 로 scanning 하였다. 수송 임계전류밀도 ( $J_c$ )는 4단자 방법을 이용하여 측정하였고, 1 $\mu V$ 의 전위차가 발생하는 전류를 임계전류 ( $I_c$ )로 정하여 수송 임계전류밀도를 결정하였다. 또한 자기장 값은 Helmholtz coil을 이용하여 전류를 환산한 값이다. 자화율 측정은 SQUID magnetometer를 이용하였다. 30K의 온도에서 자기장을 1.6T까지 변화시켜가면서 측정하였고, 자기 임계전류밀도 ( $J_c$ )는 자기이력곡선의 폭으로부터 Bean의 임계상태 모델<sup>[8]</sup>을 이용하여 구했다.

### 3. 결과 및 논의

#### 3.1. 열중량 및 열시차 분석

열처리의 최적온도를 알아보기 위하여 열 분석 실험을 하였다. 각 시약들은  $Sm_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  되게 평량하였다. 혼합분쇄한 분말 20mg을 사용하여 10°C/min의 속도로 온도를 상승시키면서 TG(Thermo-Gravimetry)와 DTA(Differential Thermal Analysis)의 신호를

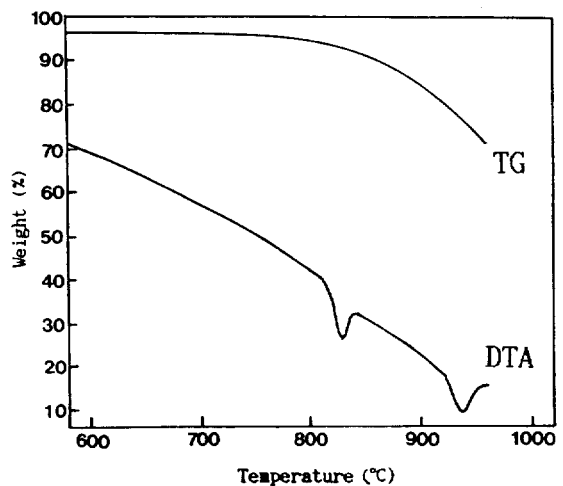


Fig. 1. TG and DTA signals of  $Sm_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ .

일었다. 그림1은  $\text{Sm}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  분말에서 시차 주사 열분석을 한 결과를 나타내었다.

835°C 근처에서 흡열 피크 (endo-thermic deflection)를 볼 수 있었다. 약 800°C 이상에서부터 분말의 무게가 감소하는 것은  $\text{CO}_2$ 가 발생하기 때문이며, 세 종류의 시약분말이 반응하기 시작하는 것으로 생각된다. DTA의 흡열피크가 835°C 근방에서 나타난 것은  $\text{BaCO}_3$ 가  $\text{BaO}$ 와  $\text{CO}_2$ 로 분해되면서 생긴 것이며, 여기서 발생한  $\text{CO}_2$ 가 증발하면서 무게 감소가 일어났음을 볼 수 있다.  $\text{Sm}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  분말에서 935°C 근방에서 나타나는 흡열피크는 용융에 의해서 발생한 것으로 생각된다.

### 3.2. X-선 회절 분석

$\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  계의 X-선 회절무늬변화를 그림2에 나타내었다.  $\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  계에 대한 결과는 잘 알려져 있는 바와 같이<sup>[9,10]</sup>, 직방정계(orthorhombic) 구조의 대표적인 peak들이 명확하게 나타나 있다. Peak

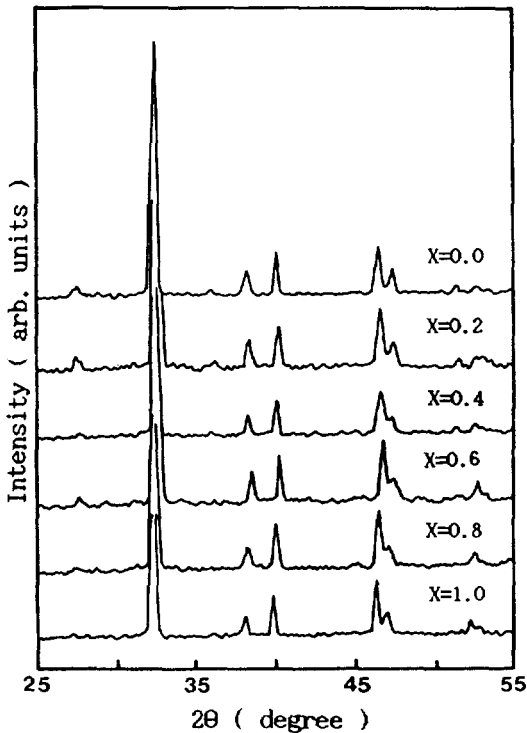


Fig.2. X-ray diffraction patterns of  $\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

들로 부터 계산된 격자상수 변화와 cell의 변화가 그림3에 나타나 있다. Y이온에 Sm이온이 치환되는 동안에 격자상수의 변화는 거의 선형적으로 증가했고 unit cell volume의 변화 역시 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 격자상수의 변화와 unit cell volume의 증가가 이렇게 나타나는 이유는 Y이온의 이온반경에 비해 Sm의 이온반경이 크기 때문에 Y대신 Sm이 대체되는 경우 이와같은 선형적인 증가가 이루어지는 것으로 보인다.

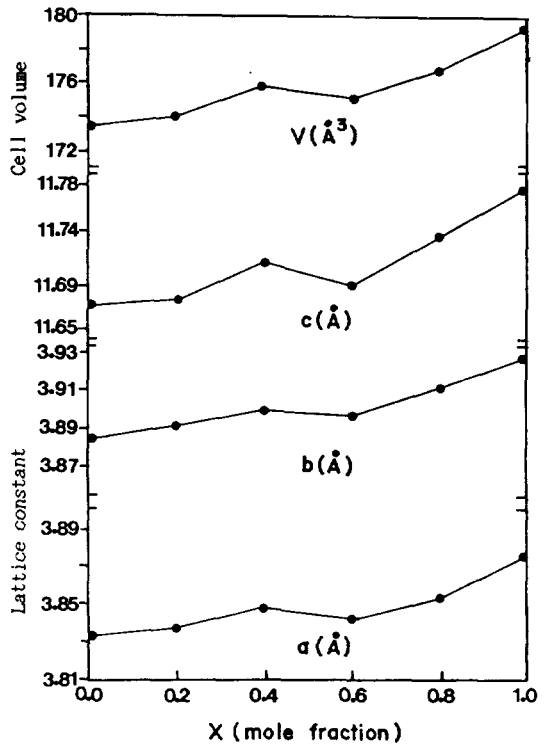


Fig. 3. Lattice constants and unit cell volume versus Sm concentration.

### 3.3. 저항의 변화

$\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  계에서  $x$ 가 [0.0-1.0]으로 변했을 때의 저항 측정 결과는 그림4에 볼 수 있는 것과 같이 매우 체계적인 모습을 보여 주고 있다. 온도에 따른 저항의 변화는 Sm의 양이 증가할수록 전이온도  $T_c$ 가 조금씩 증가하는 경향을 보였으며, 모든 시료들에 대해서 전이온도  $T_c$ 는 90-93K 범위에 있었다. Y이

온보다 이온반경이 큰 희토류 원소들이 치환 경우에 있어서의 전이온도  $T_c$ 와 잘 일치했다<sup>[11]</sup>.

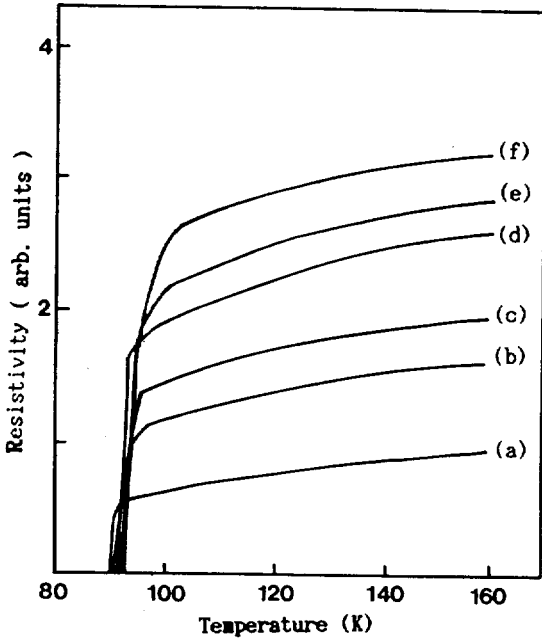


Fig. 4. Electrical resistivity versus temperature as a function of Sm content  $X$  in  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  samples.  
(a)  $x=0.0$ , (b)  $x=0.2$ , (c)  $x=0.4$ ,  
(d)  $x=0.6$ , (e)  $x=0.8$ , (f)  $x=1.0$

### 3. 4. 적외선 투과율 분석

그림5는  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 계에서의 치환양에 따른 적외선 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 치환양에 따른 Cu(1)-O(4) stretching mode 범위는  $472.78-478.98cm^{-1}$ 에 있었고  $x$ 의 양이 증가함에 따라 Cu(1)-O(4) stretching mode값들은 감소하다가 Y가 Sm으로 완전 대치된 경우에 다시 증가하는 경향을 보였다. 이것은 Cu원자와 O 원자로 이루어진 면의 decoupling으로 인하여 결합력이 약해지므로 원자간 거리가 대체로 짧아지는 것이다. 결과적으로 Cu원자와 O 원자간의 진동이 약해지는 것으로 생각해 볼 수 있다. 또한 결정 구조에 있어서 비등방성을 갖는 X-선 회절 결과와 잘 일치했다.  $x=0.0-x=1.0$ 인 시료들의 경우  $427.78-618.53cm^{-1}$ 범위에서 적외

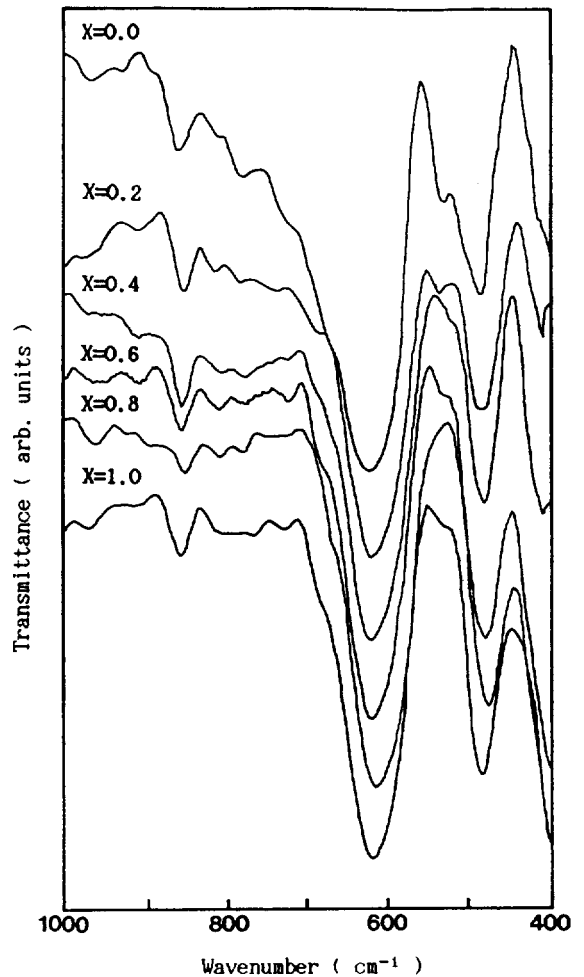


Fig. 5. IR transmittance spectra of  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  with varying concentration  $X$ .

선 흡수 peak가 컸다. 이렇게 적외선 흡수 peak들의 흡수가 크게 나타나는 현상은 특이할 정도로의 low-lying plasmlike edge와 낮은 에너지의 전자적인 여기가 존재함을 나타내고<sup>[12]</sup>이런 전자적인 특징으로 resonance는 강한 광학적 phonon에 의한 것이다. 그림6은  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 계에서의 치환양 변화에 따른 Cu(1)-(4) stretching mode에 대한 흡수값이다. 치환양의 변화에 따른 Cu(1)-O(4) stretching mode의 투과값으로부터 Beer-Lambert 공식<sup>[13]</sup>을 이용하여 구한 흡수값은 치환양이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 이 값들은 표1에 나타내었다.

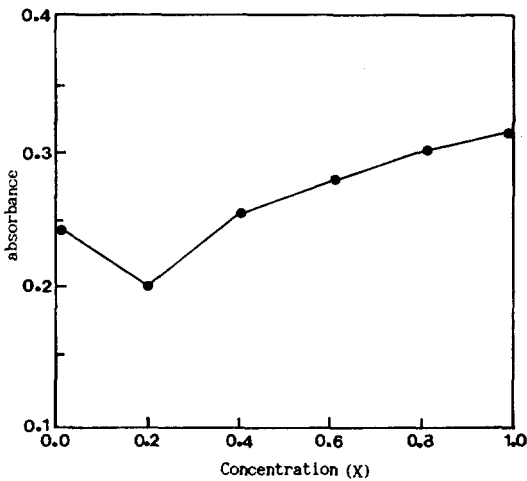


Fig. 6. Infrared absorbance of  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  with the Y/Sm ratio(X).

Table 1. Infrared absorbance of samples as a function of their Cu(1)-O(4) stretching mode.

X	$T_r(A)^*$	$T_b(A)^{**}$	$Cal(A)^{***}$
0.0	0.257	0.014	0.243
0.2	0.250	0.047	0.203
0.4	0.262	0.007	0.255
0.6	0.398	0.118	0.280
0.8	0.412	0.111	0.301
1.0	0.407	0.093	0.314

\*  $T_r(A)$ : 실제 투과에 대한 흡수값.

\*\*  $T_b(A)$ : baseline 투과에 대한 흡수값.

\*\*\*  $Cal(A)$ : 보정해 준 흡수값.

### 3.5. 수송 임계전류밀도 분석

수송 임계전류 밀도  $J_c$ 는 ZFC(Zero Field Cooling) 하에서 4단자방법을 이용하여 측정하였고, 1mV의 전위차가 발생하는 전류를 임계전류( $I_c$ )로 정하여 수송 임계 전류밀도를 결정하였다. 그림7은 77K의 온도에서 Sm농도에 따른 수송 임계전류 밀도의 변화를 나타내었다. 수송 임계전류 밀도  $J_c$ 는 치환량의 변화에 따라 43.3~123.9A/cm<sup>2</sup>범위에 있었다. 그림8은 77K의 온도에서 자기장의 변화에 따른 수송 임계전류밀도의 변화를 나타내었

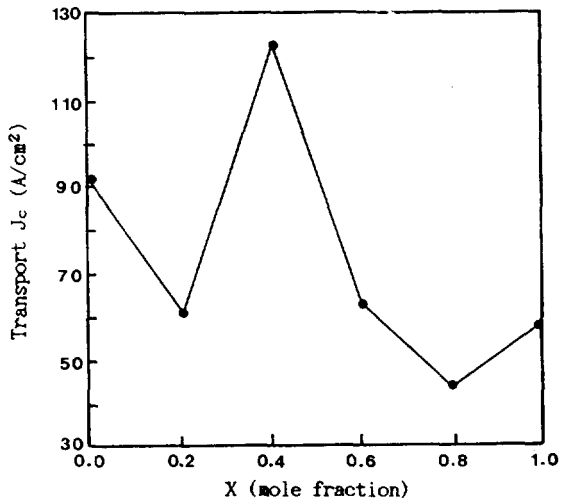


Fig. 7. The variation of transport critical current densities at 77K as a function of Sm concentration x in  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ .

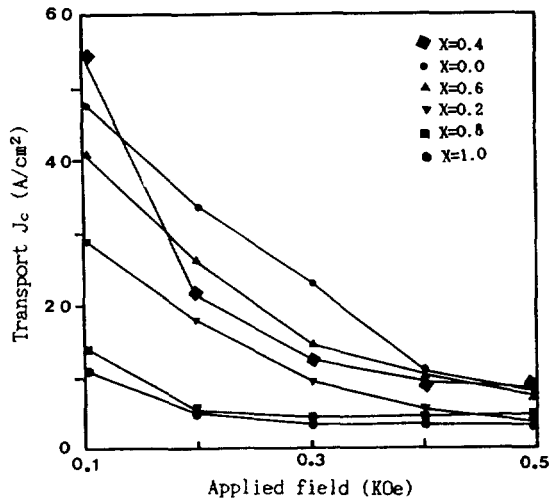


Fig. 8. Transport  $J_c$  at 77K versus applied magnetic field for  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ .

다. 여기서 자기장은 Helmholtz coil을 이용하여 가한 전류를 환산한 값이다. 자기장을 증가시키면 따라 수송 임계전류밀도의 값은 대체로 급격히 감소하였다. 이와같이 수송 임계전류밀도가 감소하는 이유는 임계전류가 임계면에서 작아지면 임계전류가 입자내에서 아무리 높다 하더라도 수송 임계전류는

낮아질 수 밖에 없는 것이다. 또한 입제면이 초전도체가 아니기 때문에 bulk형 고온 초전도체는 수많은 조셉슨 접합을 직렬 및 병렬로 연결한 형태가 되므로 전류밀도가 낮고 작은 자기장에서도 민감하게 변하는 것이다. 고온 초전도체가 갖고있는 높은 이방성(anisotropy) 과 간섭성길이(coherence length)가 짧은 것도 입제전류 밀도를 낮추는 요인이 된다. 저하 요인을 없애기 위해서는 전기적, 자기적 또는 열적 방법을 사용하여 다결정 고온 초전도체를 방향성을 갖게 하고 grain을 크게 할 필요가 있다고 생각한다.

### 3.6. 자화율과 입제전류밀도 분석

그림9는 10 Oe의 자기장하에서 온도에 따

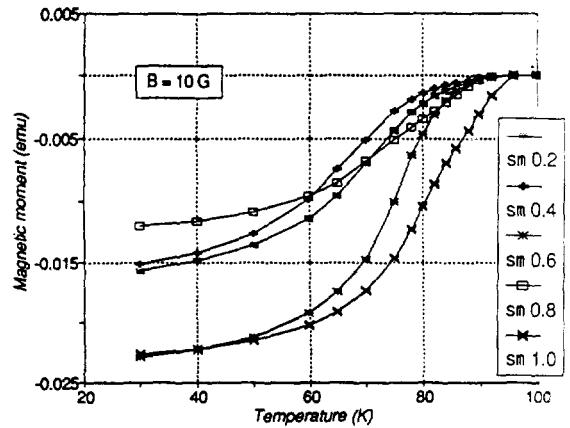


Fig. 9. Magnetic moment as a function of the temperature at 10 Oe.

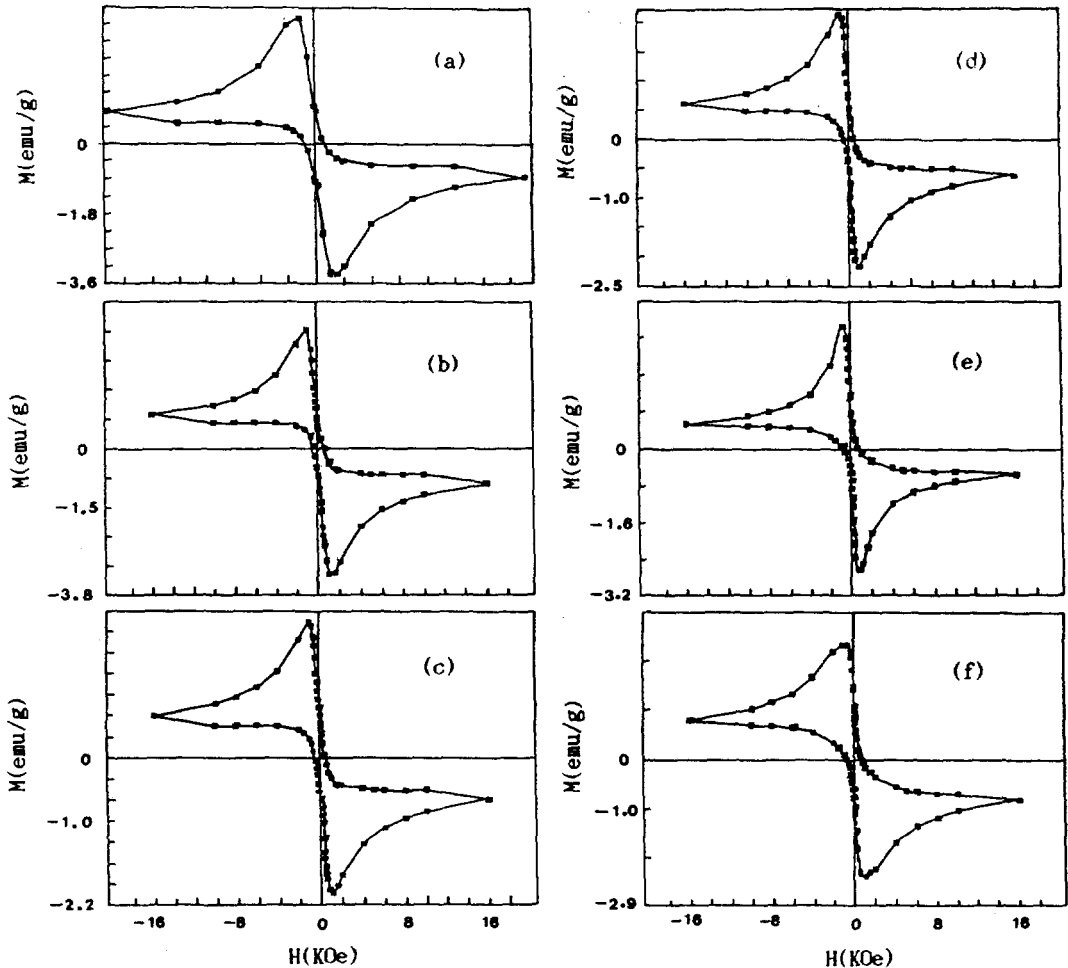


Fig.10. Magnetic hysteresis curves at 30K up to the maximum external field of 16KOe for  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ . ((a)x=0.0, (b)x=0.2, (c)x=0.4, (d)x=0.6, (e)x=0.8, (f)x=1.0).

른 자기 모우먼트 곡선이다. 이로부터 얻은 전이온도  $T_c$ 는 그림4에서 얻은 것과 거의 합일됨을 알 수 있었다. 그림10은  $\pm 1.6T$ 의 자기장 영역에서의 자기이력 곡선으로 flux pinning에 의한 irreversible한 특성을 잘 보여주고 있다. 이 곡선의 선형적인 구간이 끝나는 지점의 자기장을  $H_{c1}$ 으로 가정하였을 때 구한  $H_{c1}$ 은 치환양의 변화에 따라 260~825 Oe범위에 있었고, 반자성적인 자화율은  $-0.03907 \sim -0.01170 \text{ emu/cm}^3 \text{ Oe}$  범위에 있었다.  $-4\pi M/H$ 에 의해서 결정되는 고온초전도상의 양은 완전 반자성으로 부터 기대되는 양의 14.7~49.1%에 있었다. 이상의 값들은 표2에 나타내었다.

Table 2. Magnetic parameters in  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$

X	$H_{c1}$ (Oe)	$-M$ (emu/g)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	$-X$ (emu/cm <sup>3</sup> Oe)	$X \times p. d$
0.0	750	3.44329	3.9026	0.01792	22.5
0.2	825	2.73825	3.8873	0.01290	16.2
0.4	651	1.86813	4.0780	0.01170	14.7
0.6	607	2.05150	4.3311	0.01463	18.4
0.8	499	2.35570	4.5415	0.02144	26.9
1.0	260	2.07797	4.8891	0.03907	49.1

그림11은 온도에 따른 높은 임계자기장 ( $H_{c2}$ )을 보여주고 있다. 여기서 구한 온도에 따른  $H_{c2}$ 의 기울기는  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 와  $Sm_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 인 시료에서 각각  $-16.7 \text{ kOe/K}$ 와  $-15 \text{ kOe/K}$ 이었으며, 이로부터 절대영도에서의  $H_{c2}$ 를  $WHH^{(14)}$ 공식을 이용하여 구했다. 또한 이러한 결과들을 이용하여 침투깊이 (penetration depth:  $\lambda$ ), 간섭성길이 (coherence length:  $\xi$ ) 그리고 Ginzburg-Landau parameter 등을 구하였다. 이상의 값들은 표3에 나타내었으며 침투깊이가 간섭성 길이보다 대략 90배 정도 큼을 알 수 있었다. 이것은 type II 초전도체가 갖고 있는 특징이다.

Bean에 의해 제시된 임계상태 모델 (the critical state model)을 이용하여 임계전류 밀도  $J_c$ 를 얻을 수 있는데 다음과 같은 간단한 식을 따른다<sup>(8)</sup>.

$$J_c = -30 \Delta M/d$$

위 식에서  $d$ 는 시료내에 형성된 grain들의 평균 크기이며, 본 연구에서는 주사 전자 현미경 사진에서 전체 grain을 평균한 값이며

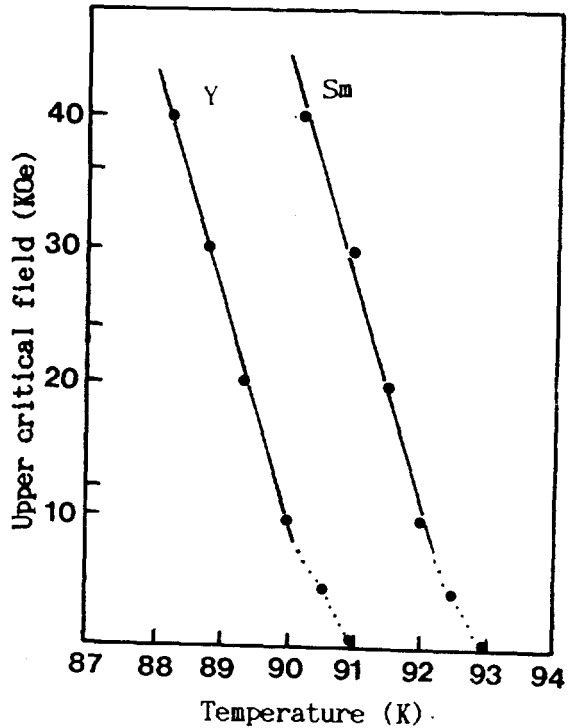


Fig. 11. Temperature dependence of the upper critical field for  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ .

Table 3. Values of the experimentally determined superconducting properties and derived GL-parameters for  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  and  $Sm_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ .

SE	$H_{c1}$ (Oe)	$T_c$ (K)	$H_{c2}$ (kOe)	$-(dH_{c2}/dT)_{T_c}$	$H_c$ (kOe)	GL $\xi$ (Å)	GL $\lambda$ (Å)	GL $\kappa$ (Å)
Y	750	91	1050	16.7	8.4	17	1577	88.4
Sm	260	93	960	15	6.93	18	1830	98.2

$\Delta M$ 은 자화폭이다. Bean 모델을 이용하여 구한 외부자기장에 따른 임계전류밀도는 그림 12에 나타내었다. 외부 자기방이 증가함에 따라 감소하였으며 0.2~1.4T 범위의 자기장에서 임계전류밀도는  $10^3 \sim 10^4 \text{ A/cm}^2$ 이었다. 이러한 결과들로 부터 임계전류 밀도는 grain의 크기와 자화폭에 따라 변함을 알 수 있었다.

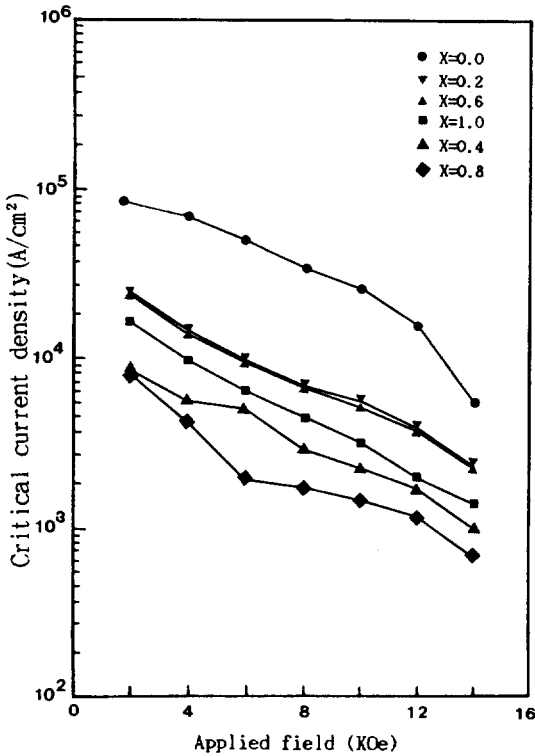


Fig. 12. Field dependence of the critical current densities at 30K for  $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ .

#### 4. 결론

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 에서 Y를 Sm으로 치환시켜서 만든 시료들은 고상반응법으로 제조하였고 치환된 함수로서의 초전도성을 연구하였다. 시료들의 결정구조는 X-선 회절무늬로부터 모두 직방정계임이 판명되었다. 초전도 전이 온도  $T_c$ 는 x에 따라서 거의 변하지 않았다. 적외선 투과율 측정에서 치환량의 변화에 따른 Cu(1)-O(4) stretching mode의 값들은 대체로 감소하는 경향을 보였으며, 이것은 Cu원자와 O원자로 이루어진 면의 decoupling으로 인해 결합력이 약해지기 때문이다. 또한 날카로운 peak들은 472, 78-618, 53cm<sup>-1</sup> 범위에 있었다. 이것은 특이할 정도로 low-lying plasmlike edge와 낮은 에너지의 전자적인 여기가 존재함을 나타내는 것이다. 수송 임계전류밀도는 43, 3~123, 9A/cm<sup>2</sup> 범위에 있었다. 30K의 온도에서 측정한 자화율 결과로부터  $H_{c1}$ 은 260-825 Oe 범위에 있

었고 반자성적인 자화율은 -0.03907~-0.01170 emu/cm<sup>3</sup>Oe에 있었으며 반자성 정도는 16.2~49.1% 이었다. 높은 임계장  $H_{c2}$ 는  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 와  $SmBa_2Cu_3O_{7-y}$ 인 시료에서 각각 1050kOe와 960kOe이었다. 또한 침투깊이는 간섭성길이 보다 대략 90배 정도를 알 수 있었다. 자기임계전류밀도의 범위는 치환량의 변화에 따라 10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>A/cm<sup>3</sup>이었다.

#### 참고 문헌

- [1] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Throng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett., **58**, 908(1987).
- [2] S. Tsurumi, T. Iwata, Y. Tajima and M. Hikita: Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L1865(1987).
- [3] J. D. Jorgensen, et al: Phys. Rev., **B36**, 3608 (1987).
- [4] T. Iwata, M. Hikita, Y. Tajima and S. Tsurumi: Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L2049(1987).
- [5] B. T. Matthias, H. Shul, E. Coreuzwit: Phys. Rev. Lett., **1**, 92(1959).
- [6] P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang and J. Bechtold: Phys. Rev. Lett., **58**, 1891(1987).
- [7] K. Nahm, W. H. Kettler, M. Rosenberg and R. Wernhardt: J. Phys. F. Met. Phys., **17**, 2085 (1987).
- [8] C. P. Bean: Phys. Rev. Lett., **8**, 250(1962).
- [9] T. Siegrist, S. Sunshine, D. W. Murphy, R. J. Cava and S. M. Zahurak: Phys. Rev., **B35**, 7137(1987).
- [10] S. Sato, I. Nakada, T. Kohara and Y. Oda: Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L663(1987).
- [11] H. X. Lu, X. Y. Zhang, X. K. Gao, J. Wu and X. Y. Mao: I. J. Mod. Phys B., **1**, 461(1987).
- [12] Z. Schlesinger, R. T. Collins and M. W. Shafev: Phys. Rev., **35**, 7232(1987).