

УДК 537.311.33 : 531.3

НЕСОРАЗМЕРНАЯ ФАЗА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ СИСТЕМЫ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ В МОДЕЛИ ЖЕСТКИХ ИОНОВ

B. M. Ризак, Ю. M. Высочанский, A. A. Грабар, B. Ю. Сливка

В рамках модели жестких ионов объяснены изменения температур фазовых переходов и возникновение несоразмерной фазы при замещении серы на селен в смешанных кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, а также при гидростатическом сжатии $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Использовался межатомный потенциал, включающий кулоновскую и короткодействующую типа Борна—Майера части. Параметры потенциала определялись посредством сравнения результатов расчета динамики решетки парапазы с экспериментальными данными. Показано, что наблюдаемая экспериментально решеточная неустойчивость может быть достигнута путем варьирования эффективных зарядов ионов. При этом структура $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в большей мере предрасположена к конденсации связанных оптической и поперечной акустической ветвей вне центра зоны Бриллюэна. Рост короткодействующего отталкивания между атомами олова и халькогена при замещении S на Se или при сжатии обуславливает понижение температур переходов, а происходящая при этом перенормировка короткодействующего взаимодействия в подрешетке анионов $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$ является основной причиной возникновения несоразмерной фазы.

В ряду твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с замещением серы на селен при $x \approx 0.28$ происходит расщепление сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП) второго рода на переходы второго и первого рода, ограничивающие несоразмерную фазу [1]. Несоразмерная фаза (НС) появляется и при гидростатическом сжатии $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [2]. Особенности фазовой диаграммы данных материалов анализировались в рамках феноменологической теории [3], одноионной модели [4] и модели ANNNI [5]. Были качественно объяснены концентрационные зависимости температур ФП, установлены корреляции изменений аномалий термодинамических функций с особенностями колебательных спектров. Однако микроскопические механизмы возникновения НС фазы при замещении атомов или при сжатии не выяснены. Решение этого вопроса возможно путем выполнения модельных расчетов для конкретных систем. Результаты расчетов динамики решетки кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ приведены в [6], однако они проделаны лишь для сегнетофазы.

Целью настоящей работы является выяснение микроскопических причин возникновения НС фазы при изоморфном замещении в ряду $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ или при гидростатическом сжатии и объяснение вида диаграммы состояний исследуемых сегнетоэлектриков. Для этого проведены динамические расчеты с использованием структурных данных, результатов спектроскопических и ультразвуковых исследований параполаритической фазы кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Определены параметры потенциала межатомных взаимодействий, установлена роль изменений состава кристаллов.

В парапазе кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ имеют моноклинную структуру с двумя формульными единицами в элементарной ячейке, пространственная группа $P\bar{1}/c$. Постоянные решетки кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при 358 K равны: $a = 9.318 \text{ \AA}$, $b = 7.463 \text{ \AA}$, $c = 6.518 \text{ \AA}$, $\beta = 91.15^\circ$, а для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при комнатной температуре $a = 9.652 \text{ \AA}$, $b = 7.679 \text{ \AA}$, $c = 6.810 \text{ \AA}$, $\beta = 91.10^\circ$ [7].

Динамика решетки кристаллов обычно рассчитывается в модели жестких ионов или в различных вариантах оболочечной. Низкая симметрия и сложная структура исследуемых кристаллов приводят к большому числу подгоночных параметров в модели поляризумых ионов, что в свою очередь усложняет понимание результатов счета. Мы использовали модель, которая реализована в вычислительной программе DISPR [8]. Она позволяет рассчитать дисперсию внешних колебаний сложных кристаллических решеток в приближении неполяризумых ионов и недеформируемых ионных комплексов. Трансформация колебательного спектра кристаллов системы $\text{Sn}(\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ при анионном и катионном замещениях [9], а также при гидростатическом сжатии [10] свидетельствует о более высокой жесткости ковалентных $P-S$, $P-P$ связей по сравнению с ионными. Это позволяет считать комплекс $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$ недеформируемым и рассматривать его как колебательную единицу с шестью степенями свободы — три трансляционные и три либрационные.

Использовавшийся атом-атомный потенциал включает дальнодействующую кулоновскую и короткодействующую типа Борна—Майера отталкивающую части взаимодействия. Потенциальная энергия взаимодействия между атомами (Kk) и $(K'k')$ имеет вид

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z(Kk)Z(K'k')}{r} + A \exp\left(-\frac{Br}{R(Kk)+R(K'k')}\right), \quad (1)$$

где r — расстояние между атомами; $A = 1822$ эВ; $B = 12.364$; $R(Kk)$, $Z(Kk)$ — эффективные радиус и заряд атома K , относящегося к k -й ячейке. Динамическая матрица для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ представляет собой комплексную матрицу размером 24×24 . Короткодействующие силы, сильно убывающие с расстоянием, рассчитывались для $r < 6.4 \text{ \AA}$, согласно критерию [8]. Кулоновская часть матрицы определялась как сумма взаимодействий каждого атома со всеми атомами на расстояниях до трех элементарных ячеек в направлении Z и до двух в направлениях X и Y . Ячейка выбиралась согласно [11]: ось X совмещена с кристаллографическим направлением [100], а ось Y — с [010]. Относительная точность вычисления элементов динамической матрицы не ниже 10^{-4} . Расчет проводился для волновых векторов, не меньших 10^{-3} q_{\max} . Симметрия рассчитанных колебаний определялась путем анализа их собственных векторов. Для изучаемых кристаллов при варьировании параметров потенциала оказалось затруднительным одновременно получить удовлетворение условиям отсутствия внутренних напряжений и положительности собственных значений динамической матрицы. Однако значения короткодействующих и кулоновских сил, действующих на отдельные атомы, одного порядка по величине и противоположного знака. Более точного выполнения условия стабильности можно, по-видимому, достичь усложнением потенциала или увеличением числа независимых параметров потенциала.

Окончательный набор параметров был подобран по наилучшему согласию результатов счета с экспериментальными значениями частот решеточных колебаний в центре ЗБ и скорости звука. Использованные при расчетах значения Z и R равны 1.2, 0.6, —0.6 и —0.6 для эффективных зарядов и 2.45, 1.08, 1.40 и 1.55 для эффективных радиусов Sn, P, S и Se соответственно. Полученные при таком наборе дисперсионные кривые представлены на рис. 1, a, б. Важно отметить, что значения параметров для параэлектрической фазы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ близки к полученным при расчете динамики сегнетофазы этого кристалла [6].

Согласно результатам исследований спектров комбинационного рассеяния света кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ и твердых растворов на их основе, частоты внешних колебаний решетки находятся в интервале 30—140 и 25—120 cm^{-1} для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ соответственно [9, 12]. Полученные в расчете значения частот при $\text{q} \approx 0$ (рис. 1, 2) хорошо согласуются с экспериментальными данными. Распределение внешних оптических колебаний по типам симметрии точечной группы параэлектрической фазы следующие:

$4Bu + 6Ag + 6Bg + 5Au$. Анализ в центре зоны Бриллюэна собственных векторов рассчитанных колебаний подтверждает такое их симметрийное разделение. При удалении от центра ЗБ в плоскости симметрии XZ колебания разделяются на $10A' + 11A''$. В направлении $q \parallel Y$ дисперсионные ветви приобретают симметрию $11A + 10B$.

Обращает на себя внимание несовпадение частот при подходе к центру ЗБ по разным направлениям. Оно обусловлено продольно-поперечным ($LO - TO$) расщеплением колебаний. Из рис. 1, а, б видно, что неполярные ветви Ag и Bg такого расщепления не обнаруживают. Моды Bu и Au поляризованы в направлениях X , Z и Y соответственно. Анализ частот и поляризаций этих колебаний по различным направлениям вблизи центра ЗБ свидетельствует о выполнении условия $\nu_{LO} > \nu_{TO}$. Вырождение ветвей

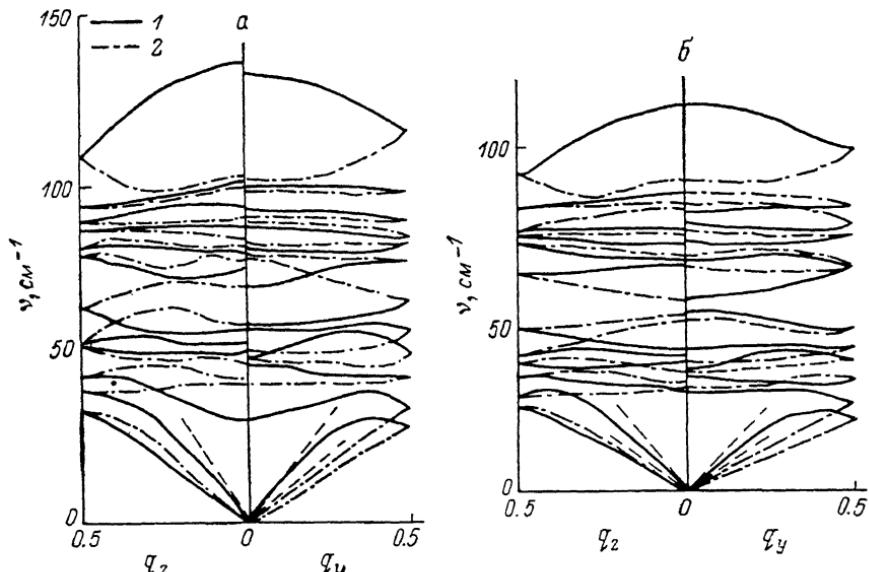


Рис. 1. Дисперсия фононов паразелектрической фазы кристаллов $Sn_2P_2S_6$ (а) и $Sn_2P_2Se_6$ (б) в модели жестких ионов.

1 — дисперсионные ветви симметричных мод (A для q_x и A' для q_z), 2 — несимметричных мод (B для q_y и A'' для q_z). Наклон штриховых линий соответствует определенным экспериментально [15] скоростям ультразвуковых волн.

на границе ЗБ в направлениях q_x и q_y при нашем выборе ячейки согласуется с результатами симметрийного анализа [13].

В работах [14, 15] приведены результаты измерений скорости продольных и поперечных упругих волн в направлениях X , Y , и Z для кристаллов $Sn_2P_2S_6$ и $Sn_2P_2Se_6$. Величины и соотношения скоростей удовлетворительно согласуются с рассчитанными (пунктирные линии на рис. 1, а, б).

Как известно [16], с собственным сегнетоэлектрическим ФП в кристаллах типа $Sn_2P_2S_6$ связана конденсация мягкой оптической моды симметрии Bu в центре ЗБ. При моделировании такой неустойчивости наилучшее согласие с экспериментально наблюдаемой ситуацией достигалось изменением эффективных зарядов ионов олова и фосфора. Лишь в этом случае частота наиболее низкоэнергетичной полярной моды, обладающей симметрией Bu при $q=0$, понижается при стабильности остальных оптических ветвей. Наряду с этим происходит конденсация поперечной акустической ветви вне центра ЗБ. На рис. 2 показана такая нестабильность смешанных оптической и акустической ветвей, полученная в расчете при $Z_{Sn}=0.95$, $Z_P=0.85$ и $Z_{Sn}=0.985$, $Z_P=0.815$ для кристаллов $Sn_2P_2S_6$ и $Sn_2P_2Se_6$ соответственно. Кристалл $Sn_2P_2Se_6$ более предрасположен к решеточной нестабильности при $q \neq 0$ и возникновению НС фазы. На рис. 2 показана пунктиром наиболее низкоэнергетическая ветвь при одинаковых (в долях

по отношению к исходным значениям) изменениях параметров в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ для $\mathbf{q} \parallel Y$.

Учитывая, что в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с $x \geq 0.28$ волновой вектор модуляции лежит в плоскости XZ вблизи оси Z [17], нами была рассчитана ориентационная зависимость частот акустических колебаний в этой плоскости при фиксированном расстоянии ($\mathbf{q}=0.05 \mathbf{q}_{\max}$) от центра ЗБ (рис. 3). Видно,

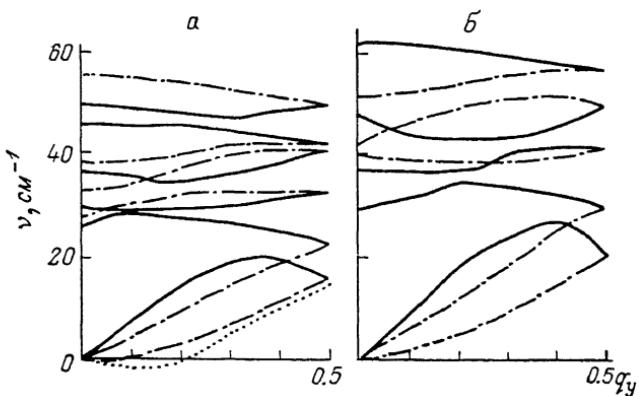


Рис. 2. Низкочастотный участок дисперсии фононов кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (а) и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (б), демонстрирующий различный характер возникающей решеточной неустойчивости при изменении эффективных зарядов.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

что в этой плоскости имеются два направления с сильным смягчением по-перечной акустической ветви. При этом нужно отметить, что такая анизотропия возникает лишь при параметрах, отвечающих возникновению нестабильности по $\mathbf{q} \parallel Y$. Одно из этих двух направлений близко к ориентации волнового вектора модуляции НС фазы в исследуемых кристаллах.

Итак, динамические расчеты показывают, что в модели жестких ионов с потенциалом вида (1) для кристаллов системы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6-\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ может быть получена решеточная нестабильность с образованием модулированной фазы. Рассмотрим более подробно механизмы влияния изменений химического состава и гидростатического сжатия на фазовые переходы в исследуемых кристаллах с помощью определенных выше параметров потен-

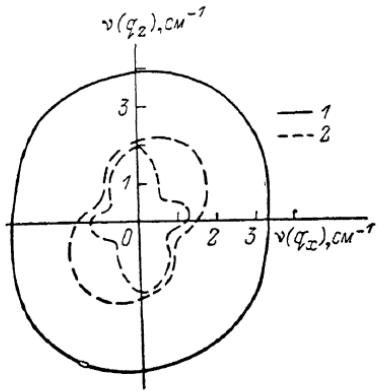


Рис. 3. Ориентационная зависимость частот акустических колебаний $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $|\mathbf{q}|=0.5_{\max}$. 1 — квазипродольные моды, 2 — поперечная и квазипоперечная (наиболее низкочастотная) моды.

циала межатомных взаимодействий. Как принято считать [18], частота мягкой моды определяется балансом короткодействующей v_{SR}^2 и диполь-дипольной v_D^2 составляющей $v_{T0}^2 = v_{SR}^2 - v_D^2$. Величины этих составляющих в использованном приближении заданы соответствующими членами в (1). При изменении объема элементарной ячейки кристалла расчетная частота v_{T0}^2 повышается в соответствии с тем экспериментальным фактом, что сжатие кристалла стабилизирует паразелектрическую фазу, понижая температуру ФП. При этом основная роль принадлежит росту энергии короткодействующего отталкивания. Подобные изменения происходят и при замещении S на Se.

Как следует из структурных данных [7], объемы первых координационных многогранников Sn в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ равны 191.3 и

252.0 \AA^3 соответственно. Наряду с этим отношения сумм эффективных радиусов атомов олова R_{Sn} и халькогена $R_{\text{S/Se}}$, к расстояниям между ними равны $\chi_{\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6}=1.255$ и $\chi_{\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6}=1.262$, т. е. в селенидной структуре «перекрытие» атомов халькогена с атомами металла больше, чем в сульфидной. Замена S на Se понижает T_0 на 120 К, следовательно, относительное изменение температуры ФП за счет изменения отмеченного «перекрытия» $(T_0^{\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6} - T_0^{\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6}) / (\chi_{\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6} - \chi_{\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6}) = -1.7 \cdot 10^4 \text{ K}$. Сравним эту величину с результатами аналогичной оценки по данным изменениям T_0 при гидростатическом сжатии. Полагаем, что сжатие кристалла изменяет лишь расстояние между атомами Sn и S, т. е. анион $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ не деформируется. Так как скимаемость $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ неизвестна, используем для оценки значение, характерное для большинства ионных кристаллов $\alpha \approx 20 \times 10^{-4} \text{ кбар}^{-1}$ [19]. Учитывая, что в нашем случае $dT_0/dP = -24 \text{ K/кбар}$ [2], получаем $(dT_0/dP)/\alpha \approx -1.1 \cdot 10^4 \text{ K}$. Такая величина удовлетворительно

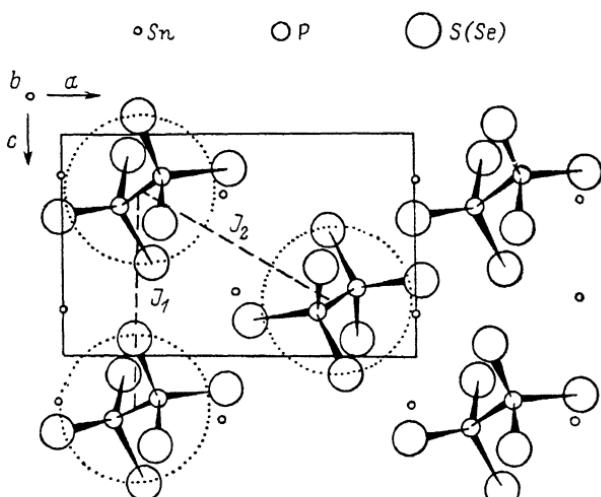


Рис. 4. Схема расположения структурных элементов параграфы кристаллов типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

согласуется с предыдущей оценкой. Следовательно, изоморфное замещение $S \rightarrow Se$ в ряду твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{x}\text{S}_{1-x})_6$ действует на T_0 подобно гидростатическому сжатию кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Рассмотрим возможную роль кулоновского дальнодействия в изменении формы мягкой ветви, приводящей к реализации НС фазы. В работе [20] вычислена энергия диполь-дипольного взаимодействия в орторомбических решетках для различных соотношений постоянных элементарной ячейки и получено необходимое условие для минимума мягкой ветви вне центра ЗБ. Из этого условия следует, что волновой вектор модуляции НС фазы может быть ориентирован лишь параллельно одному из компонент вектора смещения подрешеток кристаллической структуры ΔR . К тому же его возникновение вдоль оси спонтанной поляризации энергетически невыгодно. Учитывая малую величину отклонения угла моноклинности в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ от 90° , применим критерий [21] к этим кристаллам. Их элементарная ячейка включает две формулярные единицы, образующие две подрешетки (рис. 4). Одна подрешетка смешена относительно другой в направлении объемной диагонали: $\Delta R = 1/2 \Delta X + 1/2 \Delta Y + 1/2 \Delta Z$. Ось спонтанной поляризации совмещена с направлением X . Согласно необходимому условию реализации НС фазы в таком случае, вектор модуляции \mathbf{q}_0 может иметь направление вдоль Y или Z . Так как в кристаллах типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ $b > c$, то для них в НС фазе при учете лишь диполь-дипольного взаимодействия \mathbf{q}_0 может быть ориентирован по Z . Но в связи с одинаковыми для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ значениями отношений $b/a = 0.8$ и $c/a = 0.7$ на основе модели [21] не находит объяснения факт возникновения НС фазы

при замещении серы на селен. Это указывает на важность учета изменений короткодействующих сил отталкивания.

Такую задачу можно рассматривать с помощью модели ANNNI [20], в которой мягкая нормальная координата отождествляется с эффективным спином. Вдоль направления модуляции спин обладает положительным взаимодействием J_1 с ближайшими соседями и отрицательным J_2 — со вторыми соседями. От соотношения $\lambda = -J_2/J_1$ зависят температурная ширина НС фазы и величина q_0 . В структуре исследуемых кристаллов эффективному спину соответствуют анион $[P_2S(Se)_6]^{4-}$ с двумя катионами Sn^{2+} . Результаты расчетов с использованием потенциала (1) показали, что короткодействующие силы между катионами почти на два порядка меньше, чем между анионами. Следовательно, связь между эффективными спинами в основном определяется короткодействующими взаимодействиями между анионами. Если за радиус эффективной частицы взять среднее расстояние между центром масс аниона и атомами халькогена, чему соответствует пунктирная окружность на рис. 4, то при замене S на Se перенормировка параметра λ составляет около 20 %. Из выполненного ранее [5] анализа вида фазовой диаграммы смешанных кристаллов $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$, предполагающего линейное изменение параметра λ замещением $S \rightarrow Se$ и при учете значений $x = 0.28$ и $q_0 = 0.09q_{max}$ для $Sn_2P_2Se_6$, следует, что при изменении x от 0 до 1 величина λ изменяется приблизительно от 0.23 до 0.30. Согласно такой оценке, изменение химического состава анионной подрешетки приблизительно на 25 % перенормирует баланс соревнующихся взаимодействий вдоль близкого к кристаллографической оси [001] направления волнового вектора сверхструктуры. Близость оценок изменения λ подтверждает, что главной причиной возникновения НС фазы при замещении S на Se является усиление короткодействующего взаимодействия между анионами. Тем же объясняется и возникновение НС фазы при гидростатическом сжатии кристаллов.

Таким образом, в работе показано, что наблюдаемая экспериментально решеточная нестабильность исследуемых сегнетоэлектриков моделируется изменением дальнодействующей части межатомного потенциала путем варьирования эффективных зарядов; понижение температуры фазового перехода при замещении S на Se или гидростатическом сжатии обусловлено — усилением короткодействующего отталкивания между атомами металла и халькогенидными атомами; возникновение несоразмерной фазы при изменении химического состава от $Sn_2P_2S_6$ к $Sn_2P_2Se_6$ или при сжатии $Sn_2P_2S_6$ является следствием усиления короткодействующего взаимодействия между анионными комплексами.

Авторы благодарны А. П. Леванюку за полезное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Гомонный А. В., Грабар А. А., Высочанский Ю. М., Беляев А. Д., Мачулин В. Ф., Гурзан М. И., Сливка В. Ю. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 12. С. 3602—3607.
- [2] Сливка А. Г., Герзанц Е. И., Тягур Ю. И., Яцкович И. И. // Укр. физ. журн. 1986. Т. 31. № 9. С. 1372—1374.
- [3] Хома М. М., Майор М. М., Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 6. С. 1045—1050.
- [4] Высочанский Ю. М., Гурзан М. И., Майор М. М., Мотря С. Ф., Перечинский С. И., Поторий М. В., Сало Л. А., Хома М. М., Сливка В. Ю., Ворошилов Ю. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 3. С. 858—864.
- [5] Высочанский Ю. М., Гурзан М. И., Ризак В. М., Сейковская Л. А., Сливка В. Ю., Фурцев В. Г., Хома М. М. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 530—534.
- [6] Грабар А. А., Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 10. С. 3086—3093.
- [7] Ворошилов Ю. В., Поторий М. В., Сейковская Л. А., Приц И. П. // Деп. в Укр. НИИНТИ 19.01.1988, № 256-К88; Ворошилов Ю. В., Поторий М. В., Сейковская Л. А., Яценко А. В., Приц И. П. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 5. С. 1282—1283.
- [8] Chaplot S. L. // Govt. India Atom Energy Commis. (Rept). 1978. N 972. P. 1—62.
- [9] Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю., Ворошилов Ю. В., Гурзан М. И., Чепур Д. В. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 8. С. 2402—2408.

- [10] Грабар А. А., Высочанский Ю. М., Мельник Н. Н., Субботин С. И., Панфилов В. В., Сливка В. Ю. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 1. С. 65—68.
- [11] Dittmar G., Schafer H. // Naturforsch. 1974. V. 296. N 5—6. P. 312—317.
- [12] Гомоннай А. В., Высочанский Ю. М., Гурзан М. И., Сливка В. Ю. // ФТТ. 1983. Т. 23. № 5. С. 1454—1458.
- [13] Ковалев О. В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев, 1961. 154 с.
- [14] Ритус А. И., Рослик Н. С., Высочанский Ю. М., Грабар А. А., Сливка В. Ю. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2225—2228.
- [15] Валявичюс В. Д., Самуленис В. И. // Тез. докл. XI Всес. конф. по физике сегнетоэлектриков. Черновцы, 1986. С. 44.
- [16] Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю., Бутурлакин А. П., Гурзан М. И., Чепур Д. В. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 1. С. 90—93.
- [17] Парсамян Т. К., Хасанов С. С., Шехтман В. Ш., Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3327—3331.
- [18] Квятковский О. Е., Максимов Е. Г. // Усп. физ. наук. 1988. Т. 154. № 1. С. 3—48.
- [19] Samara G. A., Peercy R. S. // Sol. St. Phys. 1981. V. 36. N 7. P. 1—118.
- [20] Bak P., von Boehm J. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 11. P. 5297—5308.
- [21] Tokunaga M. // J. Physical Society of Jap. 1982. V. 51. N 8. P. 2545—2553.

Ужгородский
государственный университет
Ужгород

Поступило в Редакцию
26 сентября 1988 г.
В окончательной редакции
16 февраля 1989 г.
