

Ядерный квадрупольный резонанс ^{121}Sb и ^{123}Sb и гетерофазная структура в сегнетоэлектрике SbSI

© С.Н. Попов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Root@prf.shuv.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 1 декабря 1998 г.)

Исследовались температурные зависимости частот и ширины линий ЯКР ^{121}Sb (для перехода $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$) и ^{123}Sb (для переходов $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ и $\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2$), а также температурные зависимости главных компонент и параметра асимметрии тензора градиента электрического поля на ядре ^{123}Sb в кристалле SbSI в интервале температур 115–325 К. Обсуждаются динамические и статические факторы, определяющие характер этих зависимостей. Линия ($\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$) в спектре ЯКР ^{121}Sb в узком температурном интервале (0.5 К) вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_c = 293$ К) наблюдается в виде дублета, что связано с возникновением в кристалле макроскопической гетерофазной структуры.

Возникновение гетерофазных макроскопических структур при фазовых переходах в ряде кристаллов продолжает привлекать к себе повышенное внимание. Особый интерес в этой связи представляет исследование критического поведения ядерных квадрупольных взаимодействий вблизи фазовых переходов в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках. В настоящей работе проведено исследование ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) ^{121}Sb и ^{123}Sb в сегнетоэлектрическом кристалле сульфоиодида сурьмы. Ранее сообщалось о проявлении в ЯКР эффекта сегнетоэлектрического фазового перехода в SbSI [1]. Настоящая работа посвящена более детальному исследованию ЯКР сурьмы в SbSI .

Кристаллы SbSI имеют структуру, состоящую из параллельных молекулярных цепочек. Кристаллическая решетка имеет ромбическую симметрию. При $T_c = 293$ К в SbSI происходит структурный фазовый переход первого рода $D_{2h}^{16} \rightarrow C_{2v}^9$, с возникновением при $T \leq T_c$ спонтанной поляризации [2–4]. Элементарная ячейка SbSI содержит четыре формульных единицы. Двойные цепи $(\text{Sb}_2\text{S}_2\text{I}_2)_n$ располагаются вдоль кристаллографической оси c , которая в сегнетофазе совпадает с сегнетоэлектрической осью. Структура SbSI может быть описана с помощью модели ионного кристалла $\text{Sb}^{3+}\text{S}^{2-}\text{I}^-$ [5], однако допускается возможность частично ковалентной связи. В [6] предложена следующая модель внешних электронных оболочек: $\text{Sb}^+ - (5p)^2$; $\text{S}^- - (3p)^4$; $\text{I}^- - (5p)^6$. Таким образом, йод может находиться в чисто ионном состоянии, а сурьма и сера в цепочках могут быть связаны ковалентно. Результаты исследования методом Мессбауэра [7] также свидетельствуют о наличии преимущественно ионных связей галогена и существенной ковалентности связей $\text{Sb}-\text{S}$.

В настоящей работе эксперимент выполнен с помощью импульсного радиоспектрометра ИС-2. Методика эксперимента описана в работе [8]. Измерения проводились на образце SbSI , имевшем цилиндрическую форму диаметром 9 и длиной 45 мм. При этом кристаллографическая ось c была направлена вдоль оси цилиндра.

Статическая или неоднородная ширина линий определялась по ширине сигнала двухимпульсного спинового эха: $\Delta\nu_{1/2} = 0.88/\Delta t_{1/2}$ (здесь $\Delta\nu_{1/2}$ — ширина линии на половине высоты, $\Delta t_{1/2}$ — ширина эха на половине высоты) [8]. Четкое изображение формы эха получалось в результате многоканального накопления сигнала. Для подавления сигнала электроакустического (фононного) эха [9] и пьезоэлектрического звона при $T < T_c$ образец помещался в полиэтиленовый контейнер, наполненный силиконовым маслом.

1. Результаты эксперимента

Были исследованы температурные зависимости трех резонансных частот, $\nu_1(\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2)$ и $\nu_2(\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2)$ для ^{123}Sb (спин $I = 7/2$) и $\nu_3(\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2)$ для ^{121}Sb ($I = 5/2$), а также температурные зависимости ширины соответствующих линий, $\Delta\nu_{1/2}^{(1)}$, $\Delta\nu_{1/2}^{(2)}$ и $\Delta\nu_{1/2}^{(3)}$, включая область фазового перехода при $T_c = 293$ К. С помощью экспериментальных значений частот ν_1 и ν_2 были вычислены значения главных компонент тензора градиента электрического поля (ГЭП), V_{ZZ} , V_{YY} , V_{XX} и параметра асимметрии ГЭП, η , для ^{123}Sb путем решения секулярного уравнения для уровней энергии квадрупольного взаимодействия для спина $I = 7/2$. Сделана серия записей линии ($\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$) ЯКР ^{121}Sb при различных температурах вблизи фазового перехода. Были получены следующие результаты.

1) Экспериментальные зависимости $\nu(T)$ выше T_c линейны для всех трех частот, имеют четкую аномалию при $T = T_c$ и нелинейный ход ниже T_c .

2) Экспериментальные зависимости $\Delta\nu_{1/2}^{(1)}(T)$, $\Delta\nu_{1/2}^{(2)}(T)$ и $\Delta\nu_{1/2}^{(3)}(T)$, так же как и $\nu_1(T)$, $\nu_2(T)$ и $\nu_3(T)$, практически линейны выше T_c в исследованном интервале температур; при $T = T_c$ они испытывают резкую аномалию и имеют нелинейный ход ниже T_c .

3) Температурные зависимости η , V_{ZZ} , V_{YY} и V_{XX} в параэлектрической области линейны, имеют резкую

аномалию в области фазового перехода и нелинейный ход в сегнетоэлектрической области.

4) В узком температурном интервале ($\sim 0.5\text{ K}$) вблизи T_c линия ($\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$) ЯКР ^{121}Sb наблюдается в виде дублета, компоненты которого разнесены более чем на 1 MHz .

2. Обсуждение результатов

В эксперименте ось c кристалла SbSI была направлена вдоль оси катушки, т. е. параллельно полю H_1 , а переходы $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ могут индуцироваться только составляющими радиочастотного поля H_1 , перпендикулярными главной оси Z тензора градиента электрического поля. Следовательно, главная компонента ГЭП V_{ZZ} перпендикулярна оси c и направлена вдоль самой короткой химической связи между ионами сурьмы и серы (2.49 \AA , рис. 1), внешние $5p$ - и $3p$ -электроны которых вносят основной вклад в величину ГЭП и определяют ковалентный характер связи.

Гамильтониан квадрупольного взаимодействия в системе главных осей тензора градиента электрического поля X, Y, Z имеет вид

$$H_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left\{ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right\}. \quad (1)$$

Здесь $eq \equiv V_{ZZ}$, $\eta \equiv (V_{XX} - V_{YY})/V_{XX}$ — параметр асимметрии ГЭП, Q — квадрупольный момент ядра, $I^2 = I_x^2 + I_y^2 + I_z^2$ и $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ — операторы спина ядра в системе осей X, Y, Z . Главные компоненты ГЭП удовлетворяют соотношениям:

$$\begin{aligned} |V_{ZZ}| > |V_{YY}| > |V_{XX}|, \\ V_{ZZ} + V_{YY} + V_{XX} = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Из (1) очевидно, что изменение двух параметров ГЭП, V_{ZZ} и η , полностью определяет изменение частот ЯКР при изменении температуры кристалла.

Экспериментальные зависимости $\nu_1(T)$, $\nu_2(T)$ и $\nu_3(T)$ в параэлектрической фазе SbSI (рис. 2–4) обусловлены анизотропией теплового расширения кристаллической решетки [10]. Роль динамического байеровского усреднения ГЭП под воздействием тепловых колебаний кристаллической решетки, эффективного главным образом для качательно-вращательных движений молекул, в случае SbSI , по-видимому, менее значительна. Четкие аномалии $\nu(T)$ вблизи T_c , очевидно, связаны с фазовым переходом. По нашему предположению, эти аномалии вызваны статическим искажением ромбической решетки SbSI при $T \leq T_c$ ($D_{2h}^{16} \rightarrow C_{2v}^9$). Это статическое искажение, зависящее от $|T_c - T|$, воздействует на величину главных компонент ГЭП, а следовательно, и на параметр асимметрии η . Обращает на себя внимание большое различие аномалий $\nu_1(T)$ и $\nu_2(T)$ вблизи T_c , а также их неодинаковое поведение ниже T_c (рис. 2). Это можно объяснить резким увеличением параметра асимметрии η

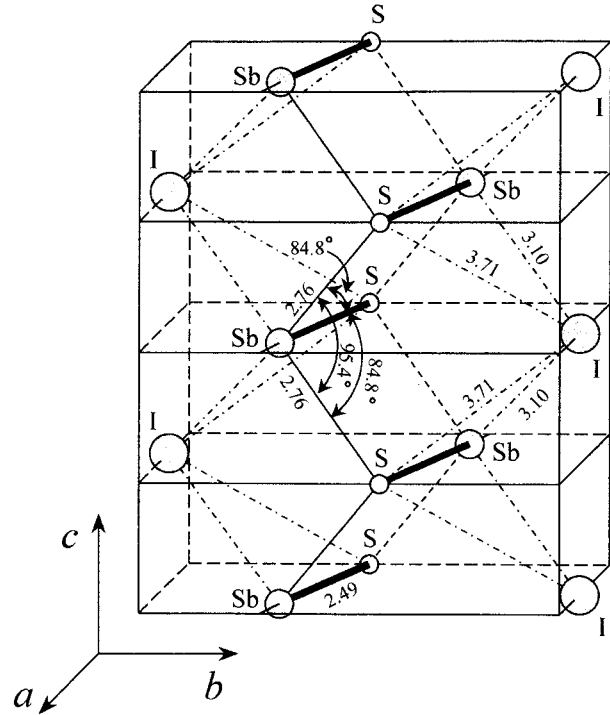


Рис. 1. Схематическое изображение двойной молекулярной цепочки $(\text{Sb}_2\text{S}_2\text{I}_2)_n$ для параэлектрического состояния SbSI . Углы и длины связей по [5]. Размеры параллелепипеда не связаны с параметрами элементарной ячейки.

(рис. 5) при изменении локальной симметрии в месте расположения атома сурьмы при $T \leq T_c$ [5]. Значения параметра асимметрии были вычислены, исходя из секулярного уравнения для уровней энергии квадрупольного взаимодействия для спина $I = 7/2$

$$\begin{aligned} E^4 - 42 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) E^2 - 64(1 - \eta^2)E \\ + 105 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^2 = 0 \quad [11] \end{aligned} \quad (3)$$

и отношения экспериментальных значений частот ν_2 и ν_1 для переходов $\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2$ и $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ в ^{123}Sb соответственно. Как известно, при изменении симметрии ГЭП от аксиальной ($\eta = 0$ при $V_{XX} = V_{YY}$) до максимально несимметричной, неосевой ($\eta = 1$ при $V_{XX} = 0$; $V_{YY} = -V_{ZZ}$), уровень энергии квадрупольного взаимодействия $E_1(m = \pm 1/2)$ для ядер со спинами $I \geq 5/2$ понижается, а уровень $E_2(m = \pm 3/2)$ повышается [12]. Уровень $E_3(m = \pm 5/2)$ также повышается, но в меньшей степени, приближаясь к E_2 . В результате за счет увеличения η частота перехода $1/2 \rightarrow 3/2$ повышается, а частота перехода $3/2 \rightarrow 5/2$ понижается. При этом отношение частот $\nu(\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2)/\nu(\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2)$ меняется от 2 до 0.7 при изменении η от 0 до 1. Действительно, как видно из рис. 6, характер температурных зависимостей уровней энергии квадрупольного взаимодействия, вычисленных для ^{123}Sb из уравнения (3), отражает указанную закономерность. Температурные зависимости

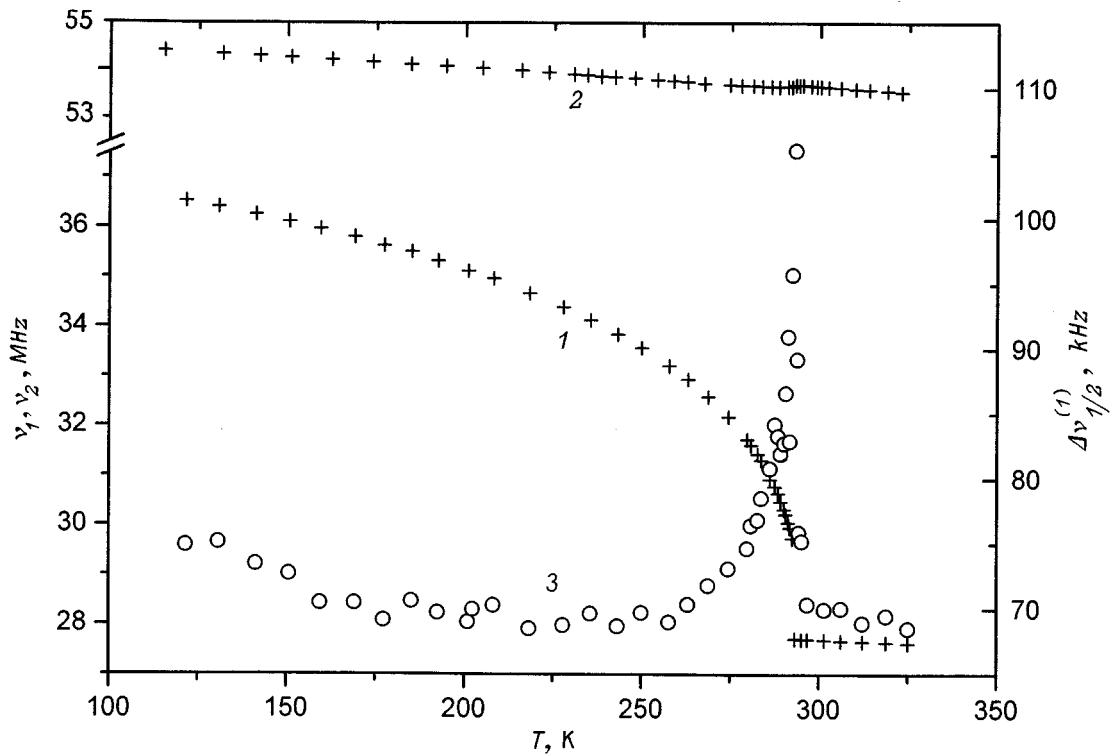


Рис. 2. Температурная зависимость частот ν_1 (переход $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$) (1) и ν_2 (переход $\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2$) (2), а также ширины линии ($\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$) $\Delta\nu_{1/2}^{(1)}$ (3) ЯКР ^{123}Sb в кристалле SbSI.

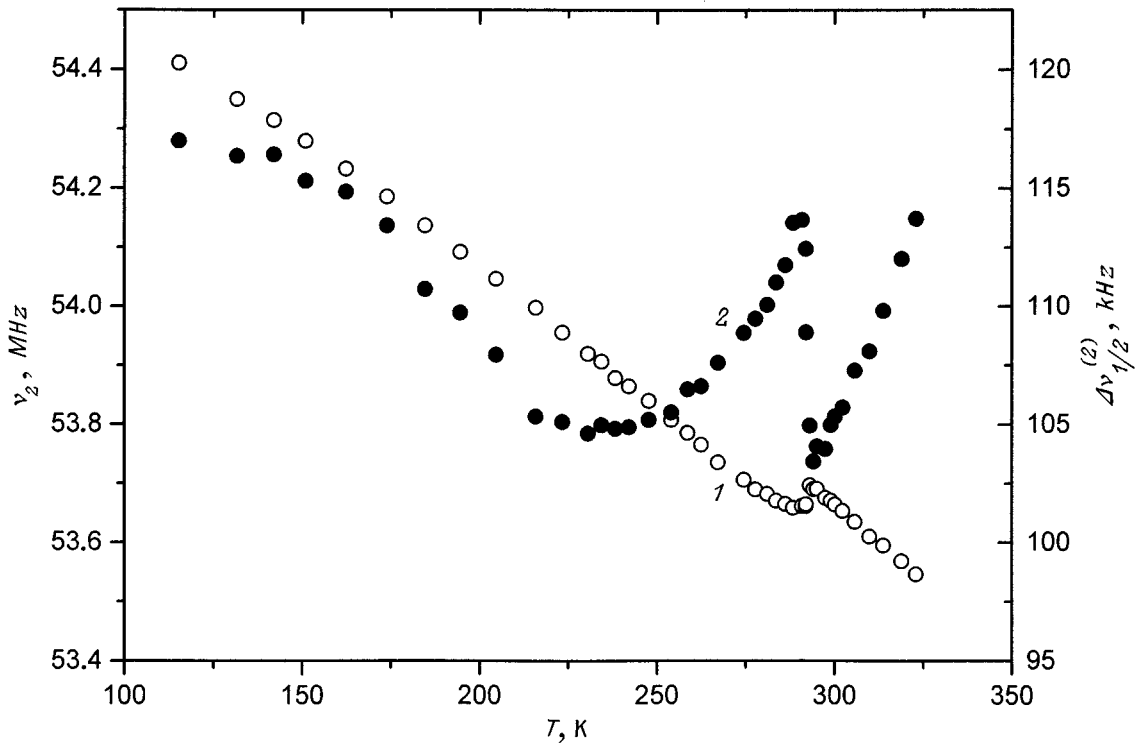


Рис. 3. Температурная зависимость частоты ν_2 (переход $\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2$) (1) и ширины линии ($\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2$) $\Delta\nu_{1/2}^{(2)}$ (2) ЯКР ^{123}Sb в SbSI.

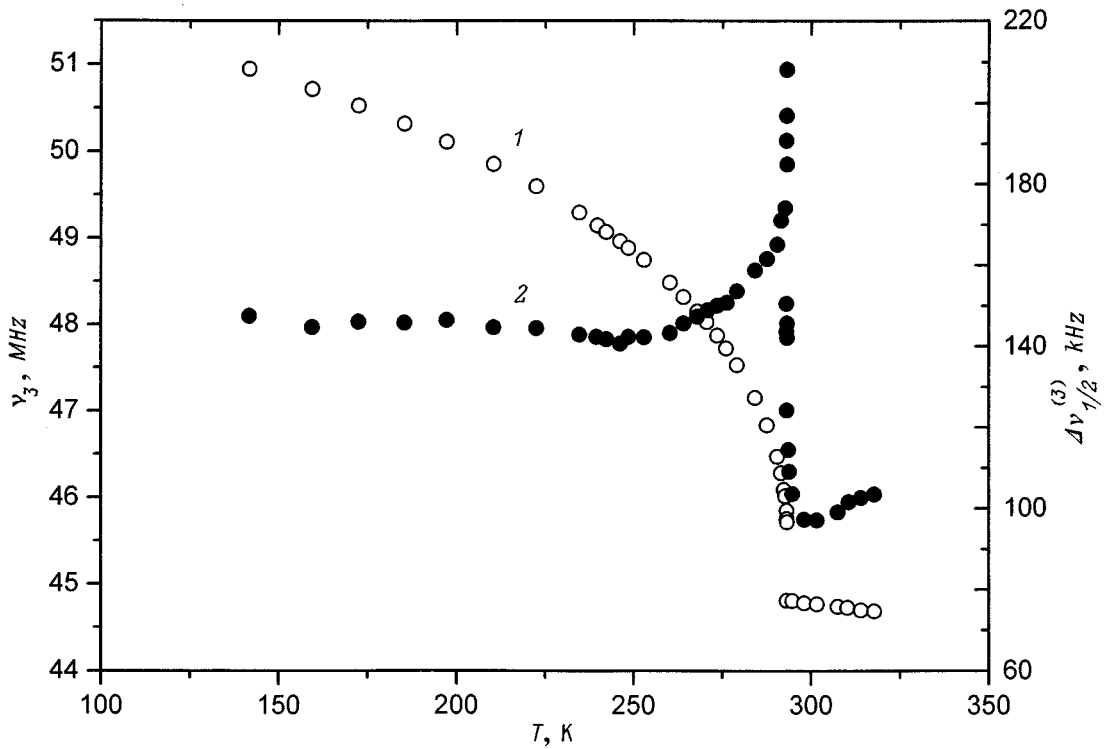


Рис. 4. Температурная зависимость частоты ν_3 (переход $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$) (1) и ширины линии ($\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$) $\Delta\nu_{1/2}^{(3)}$ (2) ЯКР ^{121}Sb в SbSI .

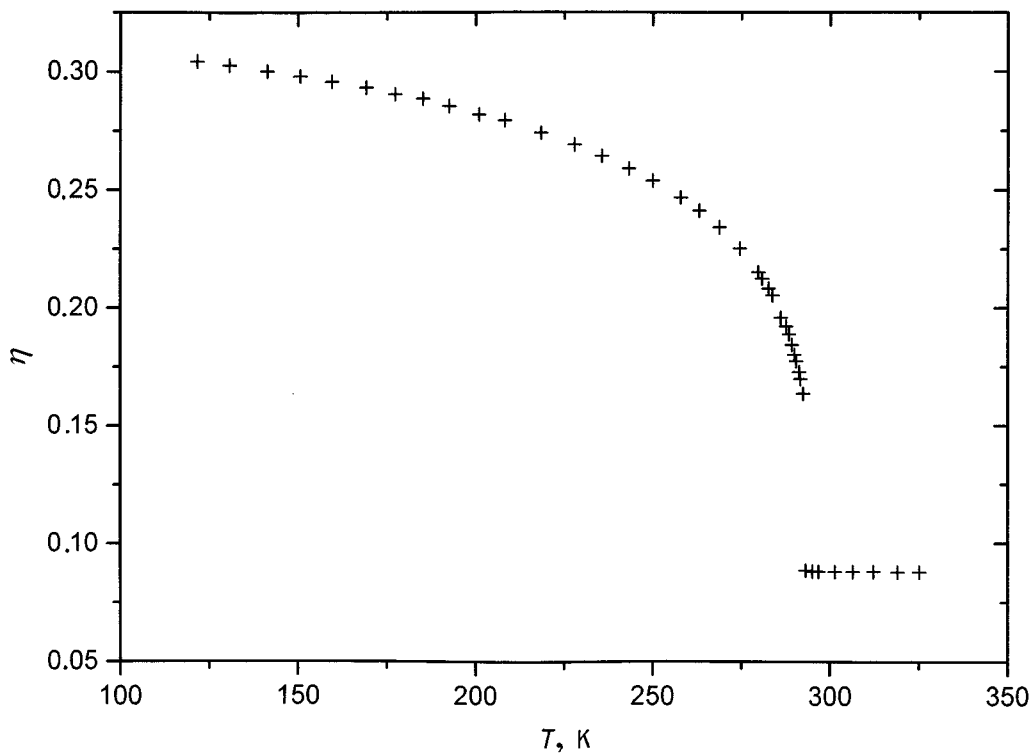


Рис. 5. Температурная зависимость параметра асимметрии тензора градиента электрического поля, η , на ядре ^{123}Sb в кристалле SbSI .

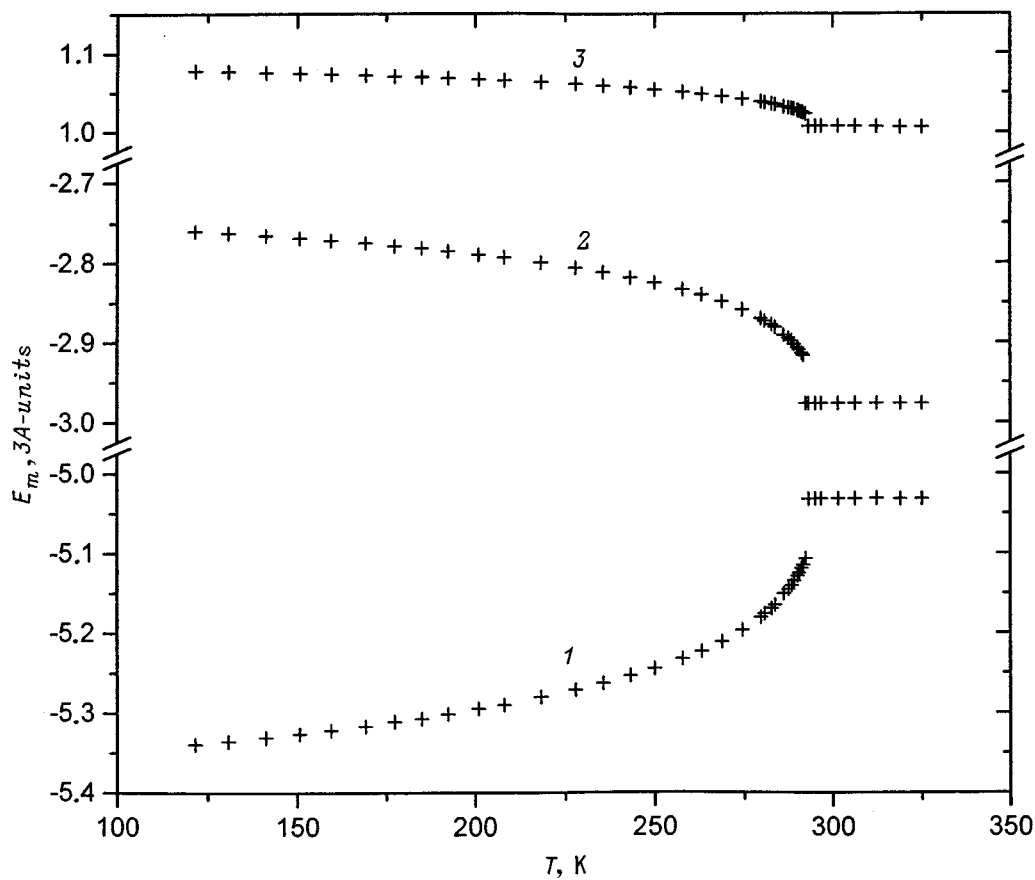


Рис. 6. Температурная зависимость уровней энергии квадрупольного взаимодействия для ^{123}Sb : 1 — $E_{\pm 1/2}$, 2 — $E_{\pm 3/2}$, 3 — $E_{\pm 5/2}$. По оси ординат $A = e^2qQ/4I(2I - 1)$ [11].

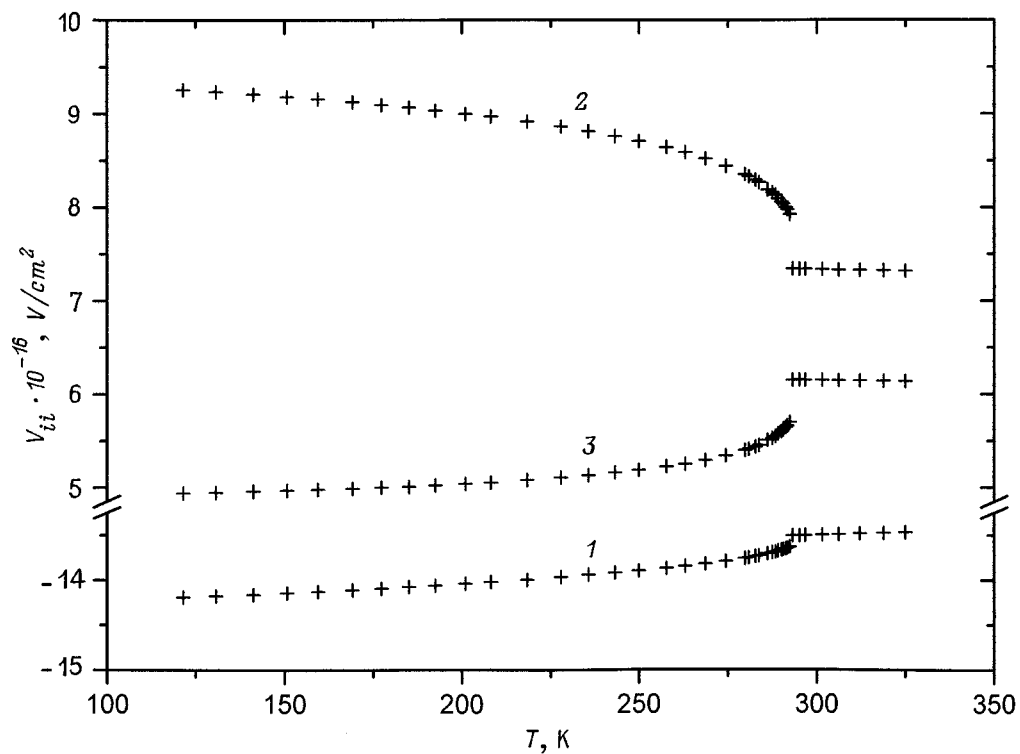


Рис. 7. Температурная зависимость главных компонент тензора градиента электрического поля на ядре ^{123}Sb : 1 — V_{ZZ} , 2 — V_{YY} , 3 — V_{XX} .

главных компонент ГЭП, V_{ZZ} , V_{YY} и V_{XX} , представленные на рис. 7, дополняют общую картину, адекватную тому факту, что частота ν_1 (рис. 1) в нашем эксперименте повышается с понижением температуры при $T \leq T_c$ как за счет увеличения V_{ZZ} , так и за счет η , а поведение частоты ν_2 отражает взаимно противоположное действие этих двух факторов. Главные компоненты ГЭП, создаваемого внешним окружением атома сурьмы, вычислялись, исходя из значений η и E_m ($m = 1/2; 3/2; 5/2$), полученных при решении уравнения (3) и значения фактора антиэкранирования для сурьмы: $(1 - \gamma_\infty) = 17$ ($q = q_{ext}(1 - \gamma_\infty)$). Резонансную частоту для перехода $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ в общем виде можно записать как

$$\nu_1 = (E_{3/2} - E_{1/2})/h,$$

поскольку значения E в (3) определены через константу квадрупольной связи e^2qQ — в единицах $3e^2qQ/4I(2I - 1)$ [11], получаем

$$\nu_1 = \frac{3(E_{3/2} - E_{1/2})e^2qQ}{4I(2I - 1)h}.$$

Отсюда, используя (2), окончательно получаем

$$V_{ZZ} = eq/(1 - \gamma_\infty) = \frac{4I(2I - 1)h\nu_1}{51eQ(E_{3/2} - E_{1/2})},$$

$$V_{YY} = -\frac{1}{2}(\eta + 1)V_{ZZ},$$

$$V_{XX} = \frac{1}{2}(\eta - 1)V_{ZZ}.$$

Как уже отмечалось выше, градиент V_{ZZ} , по-видимому, направлен вдоль самой короткой связи Sb-S , перпендикулярной оси кристалла c (на рис. 1 эта связь выделена более жирной линией). Поскольку йод в SbSI находится вероятнее всего в чисто ионном состоянии, то можно полагать, что основной вклад в градиенты V_{YY} и V_{XX} вносят связи Sb-S , которые образуют цепочки $-\text{S-Sb-S}-$, параллельные оси c кристалла (рис. 1). Увеличение $|V_{ZZ}|$ и V_{YY} , а также уменьшение V_{XX} с понижением температуры при $T \leq T_c$ (рис. 7) согласуются с рентгенографическими данными [5] для SbSI при $T = 35^\circ\text{C}$ (в парафазе) и при $T = 5^\circ\text{C}$ (в сегнетофазе). Согласно [5], межатомное расстояние в короткой связи Sb-S с понижением температуры от 35 до 5°C уменьшается ($\Delta L/L \approx -0.68 \cdot 10^{-2}$), а две другие связи Sb-S в цепочках $-\text{S-Sb-S}-$ ведут себя противоположным образом: одна из связей укорачивается ($\Delta L/L \approx -5.75 \cdot 10^{-2}$), а вторая — удлиняется ($\Delta L/L \approx 2.57 \cdot 10^{-2}$). Очевидно, что укорачивающаяся связь Sb-S в цепочке ответственна за увеличивающийся градиент, т. е. за V_{YY} , а удлиняющаяся связь Sb-S — за V_{XX} . Таким образом, ориентация тензора градиента электрического поля, создаваемого внешним электрическим окружением атома сурьмы в кристалле SbSI , определяется направлением химических связей сурьмы с тремя атомами серы. Здесь следует заметить, что если направление главной оси Z вдоль самого короткого расстояния Sb-S можно считать, по-видимому, достаточно вероятным, то главные оси Y и X только близки по направлению к двум другим связям Sb-S , но не совпадают полностью. Это связано с тем, что

все три взаимно примыкающих угла, образованных направлениями связей сурьмы с тремя атомами серы, не являются 90° -градусными углами даже в параэлектрической фазе SbSI (один угол равен 95.4° , два других угла — по 84.8° [6], рис. 1). Именно поэтому при $T > T_c$ параметр асимметрии тензора ГЭП не равен нулю, а имеет конечное значение ($\eta \approx 0.088$) (рис. 5), и компоненты ГЭП V_{YY} и V_{XX} несколько отличаются друг от друга по величине (рис. 7), несмотря на равенство соответствующих расстояний Sb-S (2.76 \AA [6], рис. 1). Более точно определить ориентацию тензора градиента электрического поля относительно кристаллографических осей (по зеемановскому расщеплению уровней в магнитном поле) не представлялось возможным из-за неупорядоченности направлений осей a и b в образце, на котором проводились измерения.

В сегнетоэлектрической фазе SbSI ($T < T_c$) на величины V_{ZZ} и η действуют: 1) непосредственно статические смещения атомов, вызванные нестабильностью кристаллической решетки по отношению к мягкой моде [13] и определяемые амплитудой параметра порядка $\rho(T_c - T)$; 2) спонтанная сегнетоэлектрическая деформация решетки $\varepsilon(T_c - T)$, возникающая при $T < T_c$ ($\varepsilon \propto \rho^2$). Из простых симметричных рассмотрений следует, что как изменение градиента поля δV_{ZZ} , вызванное разовым переходом, так и изменение параметра асимметрии $\delta \eta$ пропорциональны ρ^2 и ε . Эти зависимости в сильной степени определяют характер кривых $\nu_1(T)$, $\nu_2(T)$ и $\nu_3(T)$ ниже T_c . Другим фактором, влияющим на температурную зависимость ν_1 , ν_2 и ν_3 , является сильная анизотропия теплового расширения кристаллической решетки SbSI при $T \leq T_c$ [11]. Роль уже упоминавшегося байеровского усреднения градиента в сегнетоэлектрической фазе SbSI еще менее значительна, чем в парафазе, что, вообще говоря, характерно для сегнетоэлектриков с фазовым переходом типа смещения.

Аномалии температурной зависимости ширины линий, $\Delta\nu_{1/2}^{(1)}(T)$, $\Delta\nu_{1/2}^{(2)}(T)$ и $\Delta\nu_{1/2}^{(3)}(T)$, вблизи T_c (рис. 2–4), очевидно, связаны с фазовым переходом. Эти аномалии могут быть вызваны неоднородным распределением в кристалле SbSI статического искажения ромбической решетки при фазовом переходе, приводящем к пространственной неоднородности температуры фазового перехода. Статическая или неоднородная ширина линий ЯКР, как известно, определяется наличием в кристалле неупорядоченных искажений решетки из-за точечных дефектов, дислокаций и остаточных напряжений, приводящих к разбросу значений ГЭП в результате искажения внутримолекулярных взаимодействий. Поэтому естественно полагать, что неоднородность статических смещений атомов и неоднородность спонтанной деформации решетки вблизи T_c , связанные с неоднородным распределением температуры фазового перехода, вызывают значительный дополнительный разброс значений градиента поля на ядрах сурьмы, что и приводит к резкому увеличению ширины линий. Разница между аномалиями $\Delta\nu_{1/2}(T)$ для ν_1 и ν_2 , очевидно, также связана с разным вкладом изменения параметра асимметрии η в изменение частот.

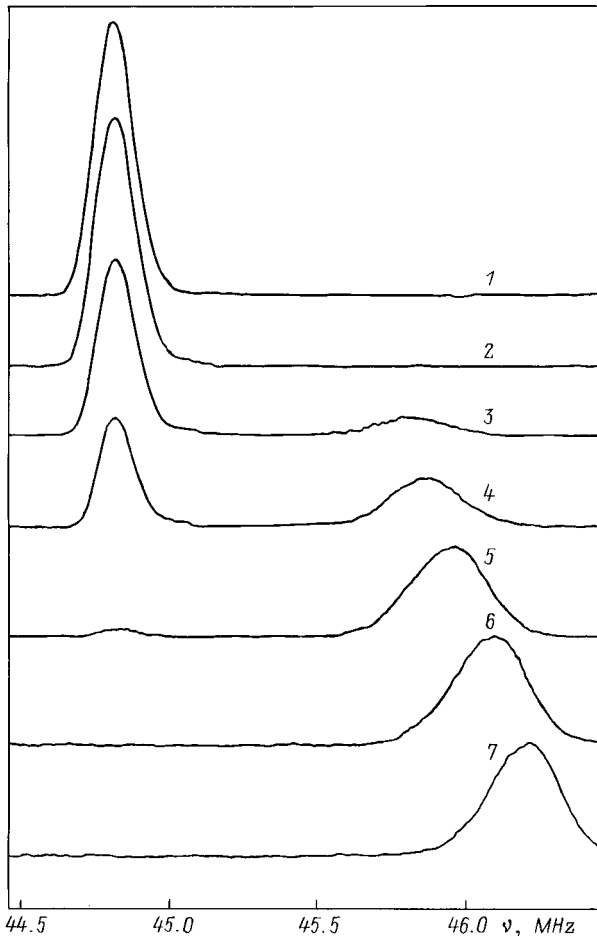


Рис. 8. Спектр ЯКР ^{121}Sb (переход $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$) при разных температурах в области сегнетоэлектрического фазового перехода в кристалле SbSI ($T_c = 293\text{ K}$). T (К): 1 — 294,6, 2 — 293,6, 3 — 293,1, 4 — 293,0, 5 — 292,8, 6 — 292,4, 7 — 291,8.

Возникновение дублетной структуры линии ($\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$) ЯКР ^{121}Sb в узком температурном интервале 292,8–293,1 К (рис. 8), очевидно, связано с возникновением при фазовом переходе в SbSI так называемой "полосатой" структуры [14]. Эта структура построена из чередующихся областей парафазы и сегнетофазы с плоскими межфазными границами, которые по своей ориентации близки к (101) [14]. Известно, что макроскопические пространственно-неоднородные состояния возникают при структурных фазовых переходах в целом ряде соединений. В большинстве случаев гетерофазные структуры имеют нерегулярный характер. Одним из исключений является кристалл каломели (Hg_2Cl_2), в котором при сегнетоэластическом фазовом переходе ($T_c = 186\text{ K}$) возникает регулярная гетерофазная структура, приводящая к расщеплению линии ЯКР ^{35}Cl [8]. Однако в отличие от SbSI это расщепление очень мало ($\Delta\nu \approx 6\text{ kHz}$) (в Hg_2Cl_2 фазовый переход второго рода, близкий к трикритической точке) и обнаруживается только по появлению тонкой структуры спинового эха в виде биений [8].

Общая картина эволюции линии ЯКР сурьмы, представленная на рис. 8, отражает кинетику фазового перехода в SbSI : с понижением температуры постепенно угасает линия, соответствующая параэлектрическому состоянию кристалла, и нарастает линия, соответствующая сегнетоэлектрическому состоянию. Как видно из рис. 8, величина температурного интервала, в пределах которого наблюдается дублет линии, составляет примерно 0,3 К, что согласуется с литературными данными по оптическому наблюдению полосатой структуры в SbSI [14]. Согласно [14], при фазовом переходе в SbSI происходит зарождение областей новой фазы, которые растут с изменением температуры, и при некоторой температуре весь кристалл разбивается на чередующиеся темные и светлые полосы с плоскими фазовыми границами. Температурный интервал наблюдения этого явления составляет 0,5 К.

Возникновение крупномасштабных гетерофазных структур при фазовых переходах в твердых телах по современным представлениям связывается с флуктуационным механизмом образования зародышей несимметричной фазы в условиях близости перехода к трикритической точке.

Автор выражает благодарность В.В. Леманову за полезное обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-02-16893).

Список литературы

- [1] С.Н. Попов, Н.Н. Крайник, И.Е. Мыльникова. Изв. АН СССР. Сер. физ. **33**, 2, 271 (1969); S.N. Popov, N.N. Krainik, I.E. Mylnikova. In: Proceedings of the Second International Meeting on Ferroelectricity, Kyoto (1969); J. Phys. Soc. J. **28**, Suppl. 120 (1970).
- [2] E. Fatuzzo, G. Harbeke, W.J. Merz, R. Nitsche, H. Roetschi, W. Ruppel. Phys. Rev. **127**, 6, 2036 (1962).
- [3] E. Dönges. Z. Anorg. Allg. Chemie **263**, 112 (1950).
- [4] R. Arndt, A. Niggli. Naturwiss **51**, 158 (1964).
- [5] A. Kikuchi, Y. Oka, E. Sawaguchi. J. Phys. Soc. J. **23**, 337 (1967).
- [6] Y. Yamada, H. Chihara. J. Phys. Soc. J. **21**, 2085 (1966).
- [7] Т.А. Химич, В.Ф. Белов, О.К. Жуков, В.А. Юрин, Л.Н. Кораблин, М.Н. Шипко, А.Н. Лобачев, В.И. Пополитов. ФТТ **13**, 1507 (1971).
- [8] С.Н. Попов. ФТТ **39**, 7, 1287 (1997).
- [9] С.Н. Попов, Н.Н. Крайник. ФТТ **12**, 10, 3022 (1970); G.A. Smolenskii, N.N. Krainik, S.N. Popov. In: Some Phenomena in Crystals Lacking an Inversion Center. Sov. Sci. Rev. Phys. **A6**, 261 (1985).
- [10] А.В. Гомоннай, Б.М. Коперлес, И.И. Грошник, М.И. Гурзан. ФТТ **22**, 3, 930 (1980).
- [11] T.P. Das, E.L. Hahn. Solid State Phys. Suppl. 1 (1958).
- [12] M.H. Cohen. Phys. Rev. **96**, 1278 (1954).
- [13] M.K. Teng, M. Balkanski, M. Massot. Phys. Rev. **B5**, 1031 (1972).
- [14] S. Sawada, M. Ida. J. Phys. Soc. J. **20**, 1287 (1965).