

Влияние орбитального упорядочения на транспортные и магнитные свойства MnSe и MnTe

© С.С. Аплеснин^{*,**}, Л.И. Рябинкина^{*}, О.Б. Романова^{*}, Д.А. Балаев^{*},
О.Ф. Демиденко^{***}, К.И. Янушкевич^{***}, Н.С. Мирошниченко^{**}

* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

** Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева,
660014 Красноярск, Россия

*** Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

E-mail: rob@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2007 г.
В окончательной редакции 27 апреля 2007 г.)

Приведены измерения проводимости на поликристаллических образцах MnSe и MnTe при термоциклировании в интервале температур $80 < T < 300$ К в магнитном поле до 5 кОе. В MnSe найдены магниторезистивные эффекты в области температур ниже температуры Нееля. Особенности температурных зависимостей магнитной восприимчивости и удельного электросопротивления в определенных интервалах температур объясняются в рамках орбитального упорядочения, описываемого псевдоорбитальными моментами, взаимодействующими со спинами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ–БРФФИ № 04-02-81018 Бел 2004а).

PACS: 71.35.-y, 71.45.Gm

1. Введение

Халькогениды марганца MnS, MnSe и MnTe испытывают структурный и магнитный переходы с увеличением степени гибридизации катионов марганца с анионами S, Se и Te. При этом возможно изменение транспортных свойств от полупроводниковых к металлическим. Мультислои на основе ZnSe/MnSe используются в магнитооптических устройствах [1]. Мультислоистые пленки GdTe/MnTe [2] интенсивно исследуются для записи информации. Эти составы характеризуются поляронным механизмом проводимости, который чувствителен к малейшим изменениям в элементарных ячейках магнитной и кристаллической структур. Халькогениды марганца являются антиферромагнетиками (AFM). Сульфид MnS имеет кристаллическую структуру типа NaCl, а MnTe кристаллизуется в гексагональной структуре типа NiAs [3]. Моноселенид марганца MnSe обнаруживает структурный фазовый переход из кубической фазы в NiAs-структуру в области температур $248 < T < 266$ К [3], а ниже этой температуры наблюдается сосуществование фаз в образце: фаза NiAs составляет 30%, а остальные 70% образца находятся в кубической фазе [4]. Температура магнитного фазового перехода, определенная по данным нейтронографических исследований [5], для MnSe в кубической модификации равна $T_N = 135$ К, а в гексагональной фазе NiAs она совпадает с температурой структурного перехода $T_s = 272$ К. Халькогениды марганца — полупроводники с *p*-типом проводимости, имеющие энергетическую щель в спектре одночастичных электронных возбужде-

ний для MnS (2.7–2.8 eV), MnSe (2.0–2.5 eV) и MnTe (0.9–1.3 eV) [6]. В работе [7] изменения в температурной зависимости сопротивления вблизи температуры Нееля в MnSe и MnTe объясняются взаимодействием заряженных носителей с локализованными спинами.

В данной работе мы акцентируем внимание на некоторых эффектах, наблюдаемых в полупроводниках MnSe и MnTe и необъясненных до настоящего времени. Так, в MnSe наблюдается резкий максимум магнитной восприимчивости в области температур $T = 160–180$ К, превышающих температуру Нееля в кубической модификации. При $T \sim 200$ К в температурной зависимости восприимчивости MnSe появляется минимум, который нельзя объяснить суперпозицией восприимчивости для AFM MnSe, имеющего кубическую и никель-арсенидную структуры. Сверхтонкое магнитное поле, создаваемое орбитальным, спиновым и мультипольным (LS) $L + L$ (LS) моментами, имеет минимум при $T \sim 180$ К, а температурные зависимости параметров квадрупольного взаимодействия, такие как производные аксиальной и продольной компонент электрического поля, имеют максимум вблизи этих температур [8]. Наблюдается также незначительное уменьшение параметров решетки в пределах тысячных долей ангстрема [9] при $T < 180$ К. Зафиксирован также и резкий максимум в температурной зависимости коэффициента теплового расширения решетки, который достигает величины $\alpha = 10^{-4}$ К⁻¹ при $T = 190$ К [10]. Авторы работы [11] наблюдали уширение некоторых ядерных пиков при дифракции нейтронов ниже температуры магнитного фазового превращения ($T < 260$ К). Аналогичные явле-

ния наблюдаются также и для монотеллурида марганца. Интенсивности ядерного рефлекса (002) на нейтронограммах MnTe немного меньше теоретически вычисленных для гексагональной структуры NiAs [10] и мало изменяются при $T < 100$ К [9]. Наблюдается увеличение соотношения параметров решетки от $c/a = 1.607$ при $T = 90$ К для $c/a = 1.615$ при $T = 75$ К [9]. В затухании ядерного акустического резонанса, вызванного спинами ядер и электронов, наблюдается дополнительное поглощение при $T \sim 90$ К, не зависящее от частоты [12,13]. Температурные зависимости удельной намагниченности и сопротивления поликристаллических образцов MnTe также демонстрируют anomalous поведение в окрестности температуры $T \sim 90$ К [9]. У теллурида марганца наблюдается смена проводимости от полупроводниковой к металлической. При этом выявлен заметный рост магнитной восприимчивости, подобный переходу в ферромагнитное (FM) состояние. Результаты исследований методом дифракции нейтронов в области температур от 10 до 300 К не показали существования дополнительных сверхструктурных рефлексов на нейтронограммах как MnTe, так и MnSe [4,5]. Все это определило цель настоящего исследования: поиск возможного дополнительного механизма, влияющего на транспортные и магнитные свойства халькогенидов переходных металлов MnSe и MnTe.

2. Синтез образцов и экспериментальные результаты

Синтез образцов MnSe и MnTe проведен в печах сопротивления в вакуумированных кварцевых ампулах в ступенчатом режиме. В качестве шихты использовалась смесь порошков селена, теллура и марганца. Селен и теллур имели чистоту 99.99%, а марганец — не менее 99.8%. Компоненты шихты в рассчитанном количестве после их загрузки в кварцевые ампулы с мерами предосторожности, обеспечивающими сохранение стехиометрии состава, подвергались вакуумированию, после чего тщательно перемешивались. Первые сутки температура не превосходила 720 К, в последующие трое суток температура поддерживалась около 920 К. Далее температура поднималась до 1370 К. После двухчасовой выдержки при этой температуре следовала закалка в холодную воду. Продукты первого спекания измельчались, прессовались в цилиндрические стержни для гомогенизирующего отжига. Отжиг был проведен в вакуумированных кварцевых ампулах в течение четырех суток при $T = 1120$ К. На пятые сутки температура повышалась до 1370 К. После двухчасовой выдержки при этой температуре ампулы с образцами также закаливались в холодной воде.

Удельное электросопротивление синтезированных образцов MnSe и MnTe измерено четырехзондовым методом. При охлаждении и нагревании образца MnSe в температурном поведении сопротивления наблюдается

гистерезис в интервале температур $125 < T < 260$ К, соответствующих сосуществованию кубической и гексагональной модификаций. Причем для MnSe петля гистерезиса сопротивления имеет вид восьмерки, который зависит от скорости изменения температуры

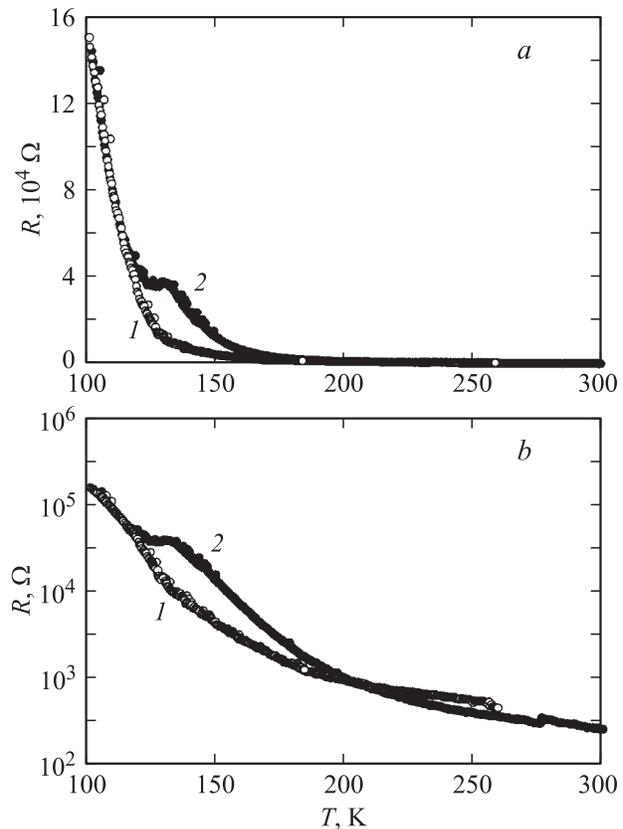


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления MnSe при изменении температуры за 1 h на 10 (a) и 30 К (b). 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

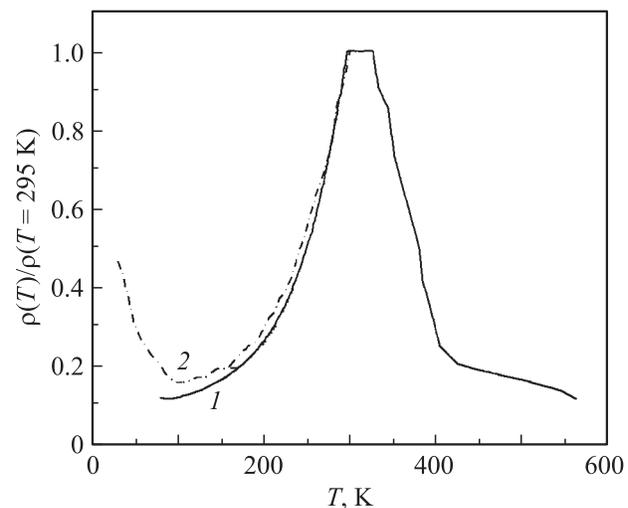


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления MnTe, нормированного на величину ρ при $T = 295$ К (1). 2 — данные [9].

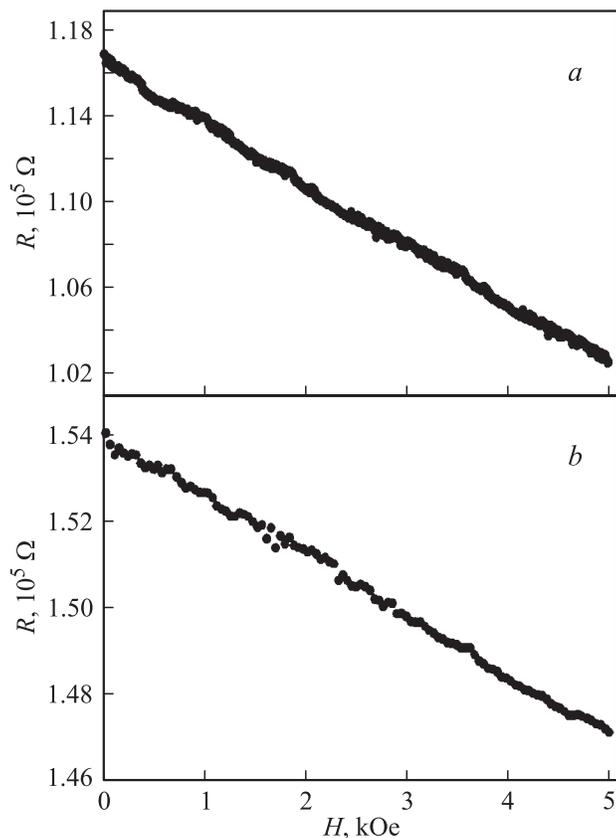


Рис. 3. Зависимость сопротивления от внешнего магнитного поля для MnSe при температурах $T = 113$ (a) и 100 К (b).

измерения. Пересечение кривых $R(T)$ при нагреве и охлаждении наблюдается в области $T \sim 200$ К (рис. 1). При термоциклировании образца в области температур $200 < T < 300$ К гистерезис сопротивления отсутствует.

Температурная зависимость удельного сопротивления MnTe подтверждает наличие перехода из металлического в полупроводниковое состояние. На зависимости $\rho(T)/\rho(295\text{ К}) = f(T)$ наблюдается максимум сопротивления в области $T_N = 320$ К и резкое изменение величины сопротивления на порядок (рис. 2). В низкотемпературной области наши результаты согласуются с данными работы [9]. Общий вид зависимости $\rho(T)$ для MnTe подобен зависимости сопротивления от температуры для манганитов, например $\text{La}_{0.275}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ [14], где при $T_c = 150$ К наблюдался переход металл-диэлектрик, а рост сопротивления ниже температуры $T = 210$ К объяснялся образованием фазы с неупорядоченным распределением зарядов.

На образцах MnSe обнаружен эффект магнитосопротивления в магнитоупорядоченной кубической фазе. При приближении к температуре Нееля величина магнитосопротивления растет. Так, при $T = 100$ К в поле $H = 5$ кОе эффект магнитосопротивления составляет $\delta_H = (\rho(H) - \rho(0))/\rho(H) = -4.8\%$, а при $T = 113$ К величина $\delta_H = -14\%$. Зависимости величины сопротивления от внешнего магнитного поля приведены на рис. 3.

3. Обсуждение результатов

Для объяснения полученных результатов эксперимента предположим, что основным носителем заряда является заряженный экситон, образованный вследствие $d-p$ -гибридизации катионов марганца с анионами селена и теллура. Для исследуемых полупроводников характерен смешанный тип связей: ионный и ковалентный. Известно, что величина зарядовой щели при переносе заряда от аниона к катиону уменьшается при изменении аниона от S к Te. Она имеет величину $\Delta = \varepsilon_d - \varepsilon_p = 1.5, 0.8, 0\text{ eV}$ для MnS, MnSe и MnTe соответственно. Подвержена уменьшению и величина $p-d$ -гибридизации $V_{pd} = -1.2, -1.0, -0.8\text{ eV}$ [15], которая пропорциональна $r^{-3.5}$ [16]. Расстояние r между катионами марганца и анионами увеличивается от MnS (2.61 \AA), MnSe (2.73 \AA) к MnTe (2.92 \AA). Если в спектре одночастичных электронных возбуждений в указанных выше соединениях имеется щель, то в спектре двухчастичных возбуждений, определяемых переносом распределения электронной плотности на катион-анионной связи по решетке, вследствие флуктуации орбитальных возбуждений щель открывается из-за взаимодействия с фоновыми возбуждениями решетки. Продольные и поперечные моды оптических колебаний находятся в интервале частот $\omega = 190-220\text{ cm}^{-1}$ [17]. В рамановском рассеянии света в твердых растворах $\text{Mn}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Te}$ [18] наблюдается сдвиг частоты, представляющий собой комбинацию частот оптических фононов и магнонов. Это подтверждает фрелиховский механизм электрон-фононной связи. Электрон-фононное взаимодействие приводит к формированию решеточных поляронов, которые закрепляются на дефектах решетки и на границах поликристалла, образуя локальные статические искажения в решетке.

Для MnSe закрепление решеточных поляронов при $T_1 = 175$ К, возможно, связано с модой кручения. Орбитали $d_{z^2} - p_z - d_{z^2}$ не участвуют в переносе заряда между соседними узлами из-за того, что фазы орбиталей d_{z^2} совпадают. Поэтому здесь возможны два варианта переноса заряда с одного узла на другой: $d_{z^2j} - p_{zi} - p_{xi} - d_{z^2k}$ и $d_{z^2j} - p_{zi} - p_{yi} - d_{z^2k}$, т.е. перенос заряда на анионе возможен с орбитали p_z на p_x или на орбиталь p_y . Эти переходы вырождены, и вырождение снимается за счет взаимодействия с упругими модами колебаний при некоторой температуре T_1 . В результате изменяется величина обменного взаимодействия вследствие конкуренции механизмов через электроны проводимости и косвенный обмен через t_{2g} -орбитали. Указанные изменения в обменных параметрах и параметрах интеграла перескока определяются величиной электрон-фононного взаимодействия и должны проявиться на некотором характерном волновом векторе.

Для качественного понимания перечисленных эффектов предположим, что плотность зарядов на гибридных орбиталях изменяется ниже некоторой температуры. Математически это можно описать в виде орбитального упорядочения псевдоспинов орбиталей и

спинового упорядочения, описываемого гамильтонианом

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j - \sum_{ij} A_{ij} \tau_i \tau_j - 4 \sum K_{ijklm} S_i S_j \tau_l \tau_m,$$

где J_{ij} — обменное взаимодействие, которое в направлении гексагональной оси отрицательно ($J < 0$), а в гексагональной плоскости оно положительно ($J > 0$); параметр орбитального взаимодействия $A_{ij} \sim g^2/\omega_k$ (g — константа электрон-фононного взаимодействия, ω_k — оптическая частота фонона); K — параметр взаимосвязи орбитальной и спиновой подсистем, зависящий от межзонных интегралов перескока $t_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = p_x, p_y, p_z$) и ширины щели Δ в спектре электронных возбуждений: $K = t_{\alpha\beta}^2/\Delta$. Гамильтониан, полученный из многоэлектронного гамильтониана [19], сильно анизотропен по псевдоспинам, но при качественном анализе структур анизотропию можно не учитывать.

Для MnTe взаимодействие между гибридами орбитальными $d_{z^2j} - p_{zi} - p_{xi} - d_{z^2k}$ реализуется посредством оптических продольных фононов, согласно данным оптических спектров [18] с минимумом ветви продольных оптических колебаний в центре зоны $\omega_{k=0} = \omega_0$. Параметр орбитального упорядочения максимален при $k = 0$, т. е. орбитали имеют FM-упорядочение. В MnSe взаимодействие между орбитальными осуществляется посредством моды крутильных колебаний с максимумом взаимодействия на некотором волновом векторе Q . Это предположение качественно подтверждается уширением ядерных брэгговских рефлексов ниже $T < 260$ К, которое иногда трактуется как дефектность упаковки гексагональной решетки на длине, равной трем значениям постоянной решетки [10]. В предлагаемой нами модели предполагается чередование гибридных орбиталей p_x и p_y с некоторым периодом. Спины упорядочены ферромагнитно в плоскости, и направления соседних плоскостей противоположны друг другу. В результате возникает конкуренция упорядочения спиновой и орбитальной подсистем.

Существенные изменения параметров квадрупольного взаимодействия, параметров решетки, коэффициента линейного расширения дают основание предположить, что температура орбитального упорядочения в MnSe имеет величину $T_{orb} \approx 180$ К. Для изучаемых соединений характерна смена типа ближнего порядка в области $T > T_{orb}$ вследствие конкуренции взаимодействий. Можно предположить, что в области температур $T_{orb} < T < T_N$ существует несоразмерная структура по орбитальному упорядочению, индуцируемая спиновой подсистемой. В MnTe изменения интенсивностей ядерных рефлексов и параметров решетки ниже $T = 90$ К дают основание связать эту температуру с FM-упорядочением орбиталей. Орбитальное упорядочение приводит к росту корреляционных функций орбиталей $\langle \tau_q \tau_{-q} \rangle$ и ренормировке параметров обменного взаимодействия. Так, из гамильтониана следует $J_{ij}^{eff} = J_{ij} + 4K_{ijklm} \langle \tau_l \tau_m \rangle$. В MnTe коррелятор пропорционален намагниченности $\langle \tau_l \tau_m \rangle = \langle \tau \rangle^2$, а температурная

зависимость квадрата намагниченности в приближении молекулярного поля имеет линейный вид $A(1 - T/T_{orb})$. С понижением температуры модуль обменного взаимодействия уменьшается: $J^{eff} = J(1 - 4\lambda(1 - T/T_{orb}))$, где $\lambda \sim K/J$. Восприимчивость AFM для поликристаллических образцов имеет вид $\chi = 1/3\chi^{zz} + 2/3\chi^{xy}$. В магнитоупорядоченной области в приближении молекулярного поля восприимчивость по поперечным компонентам не зависит от температуры, а по продольным компонентам спина она растет нелинейным образом от нуля до конечного значения $\chi(T_N) = C/(2T_N)$. Так как мы рассматриваем эффекты на качественном уровне, температурную зависимость восприимчивости можно аппроксимировать квадратичной зависимостью от температуры $\chi(T) = (C/6)(2 + T/T_N)^2/J^{eff}$ при $T < T_N$ и $\chi(T) = C/(T_N(1 + T/T_N))$ при $T > T_N$.

На рис. 4, а приведены нормированные температурные зависимости восприимчивости для MnTe при разных параметрах взаимодействия орбитальной и спиновой подсистем. Сравнение с экспериментальными данными по восприимчивости [9] дает величину параметра взаимодействия орбитальной и спиновой подсистем порядка 18%. В MnSe ниже температуры орбитального упорядочения устанавливается дальний порядок с вектором структуры Q . Коррелятор по псевдоспинам

$$\langle \tau_Q \tau_{-Q} \rangle = \frac{1}{N} \sum_q \tau_q \tau_{-q} = T \chi_{orb}(T)$$

можно выразить через орбитальную восприимчивость, температурная зависимость которой качественно согласуется с температурным поведением восприимчивости для AFM. Ренормированный обменный параметр в MnSe имеет вид $J_{ij}^{eff} = J(1 - 4\lambda T \chi_{orb}(T)/J)$ и при $T = T_{orb}$ принимает минимальное значение, что вызывает максимум в магнитной восприимчивости. Вычисленные зависимости восприимчивости в MnSe с учетом изменения обмена даны на рис. 4, b. В величину восприимчивости для MnSe вносит вклад кубическая модификация с максимумом восприимчивости в области температуры Нееля, поэтому оценить параметр взаимодействия орбитальной и спиновой подсистем довольно сложно. Однако он не превышает величины $K/J \approx 0.1$, что следует из сравнения нормированных величин максимумов восприимчивости при температурах Нееля и орбитального упорядочения T_{orb} .

Прямое доказательство существования орбитального упорядочения следует из нейтронографических исследований магнитной и кристаллической структур MnSe, проведенных авторами работы [5]. Так, на кривой температурной зависимости суммарной интенсивности рефлексов (1/2, 1/2, 1/2) и (001), изображенных на рис. 4, c, наблюдаются три перегиба — один в области 135–138 К, второй в области 180–190 К и третий в области 250–275 К. Первый и третий перегибы авторы [5] связали с переходом из кубической к гексагональной модификации MnSe, соответственно

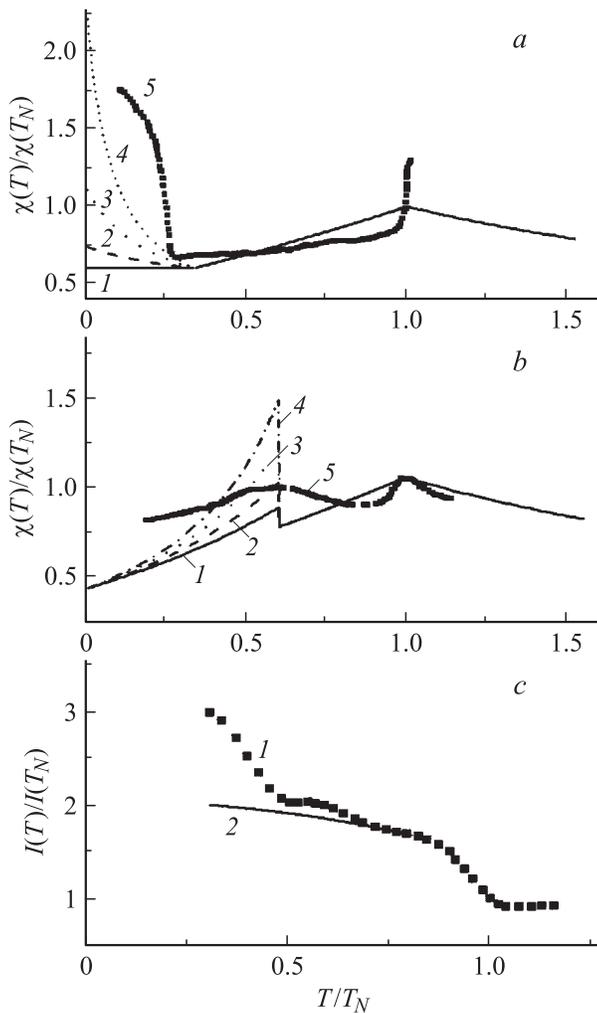


Рис. 4. Зависимость от температуры, нормированной на температуру Нееля, восприимчивости, вычисленной в приближении молекулярного поля при разных параметрах взаимодействия орбитальной и спиновой подсистем: $K/J = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.15 (3), 0.2 (4). 5 — экспериментальные зависимости $\chi(T)/\chi(T_N)$: *a* — для MnTe [9], *b* — для MnSe [4]. *c* — нормированная величина интенсивности рефлексов (1/2, 1/2, 1/2) и (001) в MnSe от нормированной температуры T/T_N [5] (1) и интерполяция нормированной интенсивности $I(T)/I(T_N) = 2.05 - 0.57(T/T_N)^2$ (2).

из антиферромагнитного состояния в парамагнитное. Температура, соответствующая перегибу на температурной зависимости интенсивности при $T = 181$ К, хорошо согласуется с величиной рассчитанной температуры орбитального упорядочения. Низкотемпературная аппроксимация величины интенсивности $I(T) = S^2(q)$ ($S(q)$ — магнитный структурный фактор) для АФМ принимает вид $I(T)/I(T_N) = 2.05 - 0.57(T/T_N)^2$ и изображена на рис. 4, *c* сплошной линией. Из разности интенсивностей, представленных верхней и нижней кривыми на рис. 4, *c* при $T/T_N = 0.5$, можно оценить величину структурного орбитального фактора $S_L^2(Q) \sim (I_{\text{up}} - I_{\text{down}} - 1)$. Так, $(I_{\text{up}} - I_{\text{down}} - 1)/(I_{\text{down}} - 1) \approx 0.1$. Зная величину спи-

нового структурного фактора $S^2(q) \approx 20$ [6], получим $S_L^2(Q) \approx 2$ и найдем величину эффективного магнитного орбитального момента порядка ~ 1.4 . Такая величина орбитального момента, вероятно, связана с наличием ближнего спинового порядка при переходе от антиферромагнитного к парамагнитному состоянию в кубической фазе.

При температурах $T_{\text{orb}} < T < T_N$ существуют области с ближним порядком, соответствующие упорядочению определенного типа орбиталей, но возможно появление областей с иным типом орбиталей, что соответствует образованию зарядово-неупорядоченного состояния, подобного наблюдавшемуся в манганитах [14]. Электростатическое и обменное взаимодействия носителей тока с упругой и магнитной подсистемами ведут к образованию квазивыврожденных состояний и спин-стекольных эффектов. Так, кулоновское взаимодействие, индуцирующее структурные искажения решетки, конкурирует с обменными взаимодействиями, в результате которых меняются кинетическая энергия электронов и величина обменного поля. Орбитальное (зарядовое) упорядочение сопровождается уменьшением магнитного момента на узле, и в предельных случаях сильного взаимодействия спиновой и орбитальной подсистем ($K \gg J, A$) оно приводит к исчезновению дальнего порядка и формированию состояния спиновой жидкости. Эта модель объясняет уменьшение магнитного момента в MnSe до величины $\mu = 4.45\mu_B$, а в MnTe — до $\mu = 4.7\mu_B$ [6].

4. Заключение

Интерпретируя полученные экспериментальные результаты, приходим к выводу: взаимодействие гибридных орбиталей анионов с фононами решетки может приводить к орбитальному упорядочению при некоторой критической температуре. В результате изменяются эффективный параметр обменного взаимодействия и величина магнитной восприимчивости. Конкуренция обменного и орбитального взаимодействий индуцирует несоразмерный тип орбитального упорядочения в области температур $T_{\text{orb}} < T < T_N$ и может приводить к спин-стекольным эффектам, которые проявляют себя в особенностях поведения температурных зависимостей электросопротивления.

Список литературы

- [1] I.P. Smorchkova, N. Samarth, J.M. Kikkawa, D.D. Awschalom. Phys. Rev. Lett. **78**, 3571 (1997).
- [2] S. Scholl, J. Gerschutz, F. Fischer, A. Waag, D. Hommel, K. Von Schierstedt, B. Kuhn-Heintich, G. Landwehr. Appl. Phys. Lett. **62**, 3010 (1993).
- [3] D.L. Decker, R.L. Wild. Phys. Rev. B **4**, 3425 (1971).
- [4] J.B.C. Efreem, D. Sa, P.A. Bhohe, K.R. Priolkar, A. Das, P.S. Krishna, P.R. Sarode, R.B. Prabhu. J. Phys. **63**, 227 (2004).
- [5] Г.И. Маковецкий, А.И. Галяс. ФТТ **24**, 2753 (1982).

- [6] S.J. Youn, B.I. Min, A.J. Freeman. Phys. Stat. Sol. (b) **241**, 1411 (2004).
- [7] P.G. De Gennes, J. Friedel. J. Phys. Chem. Sol. **4**, 71 (1958).
- [8] R.J. Pollard, V.H. McCann, J.B. Ward. J. Phys. C: Solids State Phys. **16**, 345 (1983).
- [9] J.B.C. Efreem, D. Sa, P.A. Bhohe, K.R. Priolkar, A. Das, S.K. Paranjpe, R.B. Prabhu, P.R. Sarode. Cond-mat/0408124 (2004).
- [10] T. Ito, K. Ito, M. Oka. Jap. J. App. Phys. **17**, 371 (1978).
- [11] A.J. Jacobson, B.E.F. Fender. J. Phys. Chem. **52**, 4563 (1970).
- [12] N. Kunitomi, Y. Hamaguchi, J. de Phys. **25**, 568 (1964).
- [13] K. Walther. Phys. Rev. B **4**, 3873 (1971).
- [14] N.D. Mathur, G. Burnell, S.P. Isaac, T.J. Jackson, B.-S. Teo, J.L. MacManus-Driscoll, L.F. Cohen, J.E. Evetts, M.G. Blamier. Nature **387**, 266 (1997).
- [15] H. Sato, T. Mihara, A. Furuta, M. Tamura, K. Mimura, N. Happo, M. Taniguchi, Y. Ueda. Phys. Rev. B **56**, 1722 (1997).
- [16] W.A. Harrison. Electronic structure and the properties of solids. Freeman, San Francisco (1980). 380 p.
- [17] A.K. Arora, E.K. Suh, U. Debska, A.K. Ramdas. Phys. Rev. B **37**, 21927 (1988).
- [18] A. Milutinovic, N. Tomic, S. Devic, P. Milutinovic, Z.V. Popovic. Phys. Rev. B **66**, 012302 (2002).
- [19] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. УФН **136**, 621 (1982).