V. 85, N 4

JULY — AUGUST 2018

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕРИЯ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Л. А. Акашев, Н. А. Попов^{*}, В. Г. Шевченко

УДК 535.3:546.655

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской АН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, Россия; e-mail: n168@mail.ru

(Поступила 13 февраля 2018)

Исследованы оптические свойства металлического церия в жидком и твердом пленочном состояниях. Оптические постоянные измерены эллипсометрическим методом Битти в области 0.42—2.60 мкм при комнатной температуре. По измеренным значениям показателя преломления и коэффициента поглощения рассчитаны спектры световой проводимости о, отражательной способности R, функции характеристических потерь Ime⁻¹. На основе экспериментальных измерений в ИК области определены электронные характеристики жидкого церия и его поликристаллической пленки, установлена их связь с электропроводностью.

Ключевые слова: эллипсометрия, церий, оптические свойства, редкоземельный металл, характеристики электронов проводимости.

The results of the optical properties investigations of metallic cerium in the liquid and solid film state are presented. The optical constants are measured by the ellipsometric Beattie method in the range $0.42-2.6 \ \mu m$ at room temperature. Based on the measured refractive indexes and the absorption coefficients, the light conductivity σ , reflectivity R, and characteristic loss function $Im\epsilon^{-1}$ are calculated. On the basis of the experimental measurements in the IR region, we have calculated the electronic characteristics of liquid cerium and its polycrystalline film and their relation with the electrical conductivity

Keywords: ellipsometry, cerium, optical properties, rare-earth metal, characteristics of conduction electrons.

Введение. Металлический церий и его сплавы применяются в различных областях промышленности благодаря их многофункциональности. Мишметаллы на основе церия обладают способностью к поглощению газов и широко используются в металлургии в качестве эффективных дегазаторов и десульфаторов [1]. Способность активно поглощать водород обусловливает применение цериевых мишметаллов для катодов металлгидридных аккумуляторов [2]. Кроме того, церийсодержащие лигатуры способны модифицировать механические свойства чугуна и стали [3], сплавов цветных металлов на основе алюминия [4], магния, меди, титана. Поскольку синтез этих сплавов обычно осуществляется через жидкую фазу, знания об изменении свойств как самого сплава, так и отдельных составляющих его металлов при переходе из твердого состояния в жидкое и обратно необходимы для получения новых материалов с требуемыми характеристиками. Оптические методы в этих случаях позволяют получить данные об оптических постоянных, отражательных, излучательных, поглощательных характеристиках металлов [5]. Эти методы неразрушающие, высокочувствительные, бесконтактные, что является несомненным преимуществом по сравнению с другими методами исследования. Сведения об электронных характеристиках и энергетическом строении металлов и сплавов дополняют результаты других методик, например электрофизических измерений или электронной спектроскопии. Информация об излучательных и отражательных характеристиках металла при его переходе из твердого состояния в жидкое также важна при оптимизации теплового баланса жидкофазного синтеза

OPTICAL PROPERTIES AND ELECTRONIC CHARACTERISTICS OF CERIUM IN THE CONDENSED STATE

L. A. Akashev, N. A. Popov^{*}, V. G. Shevchenko (Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 91 Pervomaiskaya Str., Ekaterinburg, 620990, Russia; e-mail: n168@mail.ru)

сплавов или при селективном лазерном плавлении (3D-печати) изделий из сплавов [6]. С использованием спектров световой проводимости ранее исследовались межзонные переходы в редкоземельных металлах, в том числе в церии как в тонкопленочном [7] (на пропускание в диапазоне 0.2—0.8 мкм), так и в монокристаллическом [8] состоянии (эллипсометрические измерения в области 0.24—4.00 мкм). В [8] показано, что спектр световой проводимости церия $\sigma(\omega)$ существенно отличается от соответствующих зависимостей для La, Pr и Nd тем, что основная полоса межзонного поглощения смещена в сторону низких энергий. Такое поведение объяснялось пересечением уровня Ферми дна 4*f*-зоны, гибридизированной с 5*d*-состояниями. В работе [9] исследованы оптические свойства пленок металлического церия в УФ диапазоне 1—206 нм в качестве перспективных слабопоглощающих УФ фильтров и многослойных структур для солнечных элементов. В [10] исследованы оптические свойства жидкого церия в диапазоне 0.6—3.0 мкм при температуре 1173 К ($T_{пл}^{Ce} = 1068$ K).

В данной работе проведен сравнительный анализ дисперсионных зависимостей оптических свойств жидкого церия и церия в виде тонкой поликристаллической пленки, полученной методом термического напыления, а также изменения некоторых электронных характеристик церия при его плавлении, рассчитанных по двухполосной модели проводимости [5, 11].

Методика эксперимента. Экспериментальные зависимости оптических постоянных от длины волны измерены эллипсометрическим методом Битти в диапазоне 0.42—2.60 мкм. Тонкие пленки металлического церия получены методом вакуумного термического испарения на установке ВУП-5М с вольфрамового испарителя. Толщина полученной пленки ~0.5 мкм. В качестве подложки выступала грань треугольной призмы из оптического стекла (рис. 1). В связи с высокой активностью церия на воздухе полученную пленку покрывали сверху пассивирующим слоем алюминия. Рентгенофазовый анализ показывает, что церий в пленке соответствует γ -фазе. Таким образом, эллипсометрические измерения проведены для луча, отраженного от внутренней стороны пленки церия, которая оставалась неокисленной. Данные для жидкого церия получены ранее и взяты из работы [10].



Рис. 1. Схема эллипсометрических измерений по геометрии Кречмана: φ₀ — угол падения в системе воздух—стекло, φ₁ — истинный угол падения из стекла на пленку

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены оптические постоянные для жидкого церия (при 1173 К) и пленки, напыленной на призму. Погрешность измерений оптических постоянных ≤ 5 %. При угле падения $\varphi_0 = 45^{\circ}$ эллипсометрические параметры Δ и ψ определяются для модели стекло/исследуемая пленка. При угле падения $\varphi_0 > 45^{\circ}$ (рис. 1) истинный угол падения луча света на образец φ_1 определяется по закону Снеллиуса:

$$n_0 \sin(\varphi_0 - 45^\circ) = n_1 \sin \alpha, \quad \varphi_1 = 45^\circ + \alpha,$$
 (1)

где $n_0 = 1$ — показатель преломления воздуха; $n_1 = 1.51$ — показатель преломления стекла; α — угол преломления луча света на границе раздела воздух—стекло.

Истинные значения эллипсометрических параметров у и Δ рассчитываются по формулам [12]:

$$tg \psi = \left(\frac{n_1^2 \cos(\varphi_0 - 45^\circ) + \sqrt{n_1^2 - \sin^2(\varphi_0 - 45^\circ)}}{n_1 \cos(\varphi_0 - 45^\circ) + \sqrt{n_1^2 - \sin^2(\varphi_0 - 45^\circ)}}\right)^2 tg \psi_{_{3KCII}} .$$
(2)

$$\Delta = \Delta_{_{3KCII}} \pm 4\psi_{\min} \frac{(n_1^2 - 1)\sin^2(\varphi_0 - 45^\circ)}{\sqrt{n_1^2 + 1}(n_1^2\cos(\varphi_0 - 45^\circ) + \sqrt{n_1^2 - \sin^2(\varphi_0 - 45^\circ)})},$$
(3)

где $\Delta_{3\kappa cn}$, $\psi_{3\kappa cn}$ — экспериментальные значения Δ и ψ ; ψ_{min} — минимальная эллиптичность отраженного света при угле Брюстера $\varphi_{\rm b}$ = arctg n_1 :

$$\Psi_{\min} = \left| \frac{\pi d_{c\pi}}{\lambda} \frac{(n_1^2 - n_{c\pi}^2)(n_{c\pi}^2 - 1)}{n_{c\pi}^2(n_1^2 - 1)} \sqrt{n_1^2 + 1} \right|,\tag{4}$$

где $n_0 = 1$ (воздух), $n_1 = 1.51$ (стекло); n_{cn} , d_{cn} — показатель преломления и толщина переходного слоя воздух—стекло.

λ, мкм	<i>п</i> _{пл}	k _{пл}	<i>n</i> _ж [10]	<i>k</i> _ж [10]	λ, мкм	<i>п</i> _{пл}	k _{пл}	<i>n</i> _ж [10]	$k_{\rm sc}[10]$
0.42	0.95	2.53	1.96	3.21	1.1	2.68	5.05	4.24	5.27
0.44	1	2.65	2.05	3.32	1.2	2.87	5.32	4.31	5.43
0.48	1.14	2.86	2.2	3.59	1.3	2.98	5.61	4.42	5.58
0.52	1.3	3	2.56	3.84	1.4	3.09	5.85	4.54	5.77
0.56	1.44	3.14	2.75	4.03	1.5	3.18	6.1	4.61	6
0.6	1.54	3.39	3.13	4.06	1.6	3.28	6.31	4.72	6.17
0.63	1.66	3.52	3.32	4.1	1.7	3.4	6.47	4.8	6.41
0.66	1.81	3.64	3.5	4.15	1.8	3.52	6.62	5.02	6.6
0.7	1.95	3.77	3.7	4.18	1.9	3.64	6.82	5.23	6.74
0.74	2.06	3.86	3.78	4.19	2	3.75	7.03	5.41	6.91
0.78	2.17	3.91	3.81	4.23	2.1	3.85	7.22		
0.82	2.21	4	3.9	4.25	2.2	3.97	7.34	—	
0.86	2.22	4.24	3.97	4.29	2.3	4.07	7.50		
0.9	2.25	4.45	4.08	4.42	2.4	4.14	7.74		
0.94	2.28	4.56	4.11	4.61	2.5	4.22	7.91		
0.98	2.41	4.66	4.19	4.88	2.6	4.34	8.07	—	
1	2.46	4.71	4.2	5.1					

Таблица 1. Оптические постоянные жидкого церия [10] и поликристаллической пленки

П р и м е ч а н и е. λ — длина волны, *n* и *k* — показатели преломления и поглощения, входящие в уравнение комплексного показателя преломления металла: N = n - ik, где *i* — мнимая единица.

Зависимости оптических постоянных жидкого церия [10] и пленки, полученной вакуумным термическим испарением, от длины волны представлены в табл. 1. Как видно, оптические постоянные в обоих случаях возрастают по мере увеличения λ . С использованием этих данных из соотношения $\sigma(\omega) = nkc/\lambda$ рассчитаны зависимости высокочастотной световой проводимости от энергии фотонов для жидкого и твердого церия (рис. 2). Световая проводимость — наиболее чувствительный параметр, характеризующий интенсивность и частотную зависимость межполосных переходов электронов в металле под действием света. Она связана с мнимой частью комплексного показателя преломления, характеризующей "затухание" световой волны в веществе [5].



Рис. 2. Зависимости световой проводимости о поликристаллической пленки церия (1) и жидкого церия (2) от энергии фотонов

На спектральных зависимостях имеются по два максимума, обусловленных квантовыми переходами электронов с 4*f*-уровня в зону проводимости (~1.8 эВ), а также переходами в системе 5*d*—6*s* (1.0—1.3 эВ) [8, 11, 13]. В работе [13] наличие 4*f*-уровней на 1.8 эВ ниже уровня Ферми показано методом фотоэлектронной спектроскопии в виде пиков электронной плотности. В работе [8] на монокристаллах церия обнаружено, что максимумы световой проводимости, измеренные для γ -Се, в отличие от α -низкотемпературной модификации смещены с сторону более низких энергий фотонов. При этом смещение второго максимума (соответствующего 4*f*-уровням) выражено в наименьшей степени. В нашем случае при сравнении спектров жидкого и твердого церия, несмотря на разное агрегатное состояние этого металла, как и в [8], сдвиг пика при 1.8 эВ минимален.

С использованием полученных оптических постоянных (табл. 1) вычислены спектральные зависимости отражательной способности (рис. 3, *a*)

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2},$$
(5)

а также функции характеристических потерь энергии электронов (рис. 3, б)

$$\operatorname{Im}\varepsilon^{-1} = \varepsilon_2 / (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2). \tag{6}$$

Постепенное снижение отражательной способности с увеличением энергии фотонов наблюдается как для жидкого церия, так и для твердой пленки. Как видно из рис. 3, δ , функции характеристических потерь энергии электронов Ime⁻¹, определяющие интенсивность объемных и поверхностных плазмонов, возрастают от ИК диапазона к УФ. Спектральные зависимости отражательной способности и функций характеристических потерь энергии электронов жидкого и твердого церия являются немонотонными, что вызвано межполосными переходами в области 1—3 эВ (рис. 3).



Рис. 3. Отражательная способность (*a*) и функции характеристических потерь энергии электронов (*б*) пленки церия (*1*) и жидкого церия (*2*)

С использованием результатов измерений в ИК области по однополосной модели почти свободных электронов в [10] рассчитаны концентрация электронов проводимости N_e , частота релаксации γ , предельная световая проводимость $\sigma(0)$, эффективная концентрация носителей заряда l, приходящаяся на один атом. Для этого взяты соотношения, полученные в работе [14] для ИК области:

$$N_e = (0.1115/\lambda^2) \cdot 10^{22} (1 + k^2 - n^2) \{1 + 4n^2 k^2 / (1 + k^2 - n^2)^2\},$$
(7)

$$\gamma = (3.77 \cdot 10^{15} / \lambda) nk / (1 + k^2 - n^2), \tag{8}$$

$$\sigma(0) = N_e e^2 / m\gamma, \tag{9}$$

$$l = N_e A/dN_A,\tag{10}$$

где *m* — масса электрона; *e* — заряд электрона; N_e — концентрация электронов проводимости; *A* — атомная масса; *d* — плотность жидкого церия; $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — число Авогадро. Плотность церия *d* = 6.62 г/см³ взята из [15]. В предположении, что в ИК области ($\lambda = 2$ мкм) вклад в световую проводимость от межполосных переходов мал по сравнению с вкладом внутриполосного ускорения электронов, для этой длины волны получены указанные характеристики по уравнениям (7)—(10): концентрация электронов проводимости для жидкого церия $N_e = 8.54 \cdot 10^{22}$ см⁻³, частота релаксации $\gamma = 3.62 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, l = 3 эл./ат., что хорошо согласуется с числом валентных электронов (Z = 3). Пре-дельное значение проводимости $\sigma(0) = 6.72 \cdot 10^5 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ меньше удельной статической проводимости $\sigma_{cr} = 7.6 \cdot 10^5 \, \text{Om}^{-1} \, \text{m}^{-1}$ [16]. В [17] изучены спектры характеристических потерь энергии электронов Се и СеО2. Экспериментально получена энергия объемных плазмонов для поликристаллического образца церия $\hbar \omega_{pv}^{3KCII} = 13.1$ эВ. Авторы [17] предполагают, что причиной сдвига энергии объемных плазмонов, рассчитанной по теории почти свободных электронов, по сравнению с измеренной является вклад от низкоэнергетических плазмонов, связанных с двухвалентными поверхностными ионами. Не исключено, что различие между экспериментальным и теоретическим значениями энергии характерный признак межполосных переходов с меньшими частотами, чем плазменная частота. Для поверхностных плазмонов расчет дает $\hbar \omega_{ns} = 7.7$ эВ, что хорошо согласуется с экспериментальным ћω_{ps}^{эксп} = 7.9 эВ. К электронам проводимости непереходных металлов, возбуждаемым электромагнитным полем ИК диапазона, применима однополосная модель проводимости почти свободных электронов. Для описания оптических свойств переходных металлов в работах [5, 11] предложена двухполосная модель проводимости, согласно которой проводимость переходных металлов обусловлена вкладом медленно релаксирующих (s-подобных) и быстро релаксирующих (d-подобных) электронов, отличающихся плазменными ($\omega_{ps}^2 = 4\pi N_s e^2/m$, $\omega_{pd}^2 = 4\pi N_d e^2/m$; N_s , N_d , m, e — концентрации, масса и заряд *s*- и *d*-электронов соответственно) и релаксационными частотами ($\gamma_s \ll \gamma_d$):

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_{ps}^2 \gamma_s}{\omega^2 + \gamma_s^2} + \sigma_{od}, \qquad (11)$$

$$-\varepsilon_1(\omega) = \frac{\omega_{ps}^2}{\omega^2 + \gamma_s^2} - P,$$
(12)

где σ_{od} — вклад в σ от *d*-электронов; *P* — слабо зависящий от частоты вклад *P*(ω) в ε_1 со стороны локализованных электронов и от виртуальных межполосных переходов, пороговые частоты которых находятся вдалеке от рассматриваемого ИК диапазона: *P*(ω) \approx const. Скин-эффект полагается нормальным. Кратко опишем схему расчета электронных характеристик по двухполосной модели [5]. После несложных преобразований из (11) и (12) получаем:

$$4\pi\sigma(\omega) = -\varepsilon_1 \gamma_s + (P\gamma_s + 4\pi\sigma_{od}). \tag{13}$$

Таким образом, частота релаксации электронов *s*-подобной полосы определяется по наклону прямой, построенной в координатах $x = -\varepsilon_1$, $y = 4\pi\sigma$:

$$\gamma_s = \Delta(4\pi\sigma)/\Delta(-\varepsilon_1). \tag{14}$$

Теперь из формулы (11) можно определить постоянный вклад $4\pi\sigma_{od}$ в световую проводимость, а также плазменную частоту ω_{ps}^{2} из линейной зависимости $4\pi\sigma(\omega)$ от ($\omega^{2} + \gamma_{s}^{2}$). Далее вычисляется вклад σ_{os} в световую проводимость от *s*-электронов:

$$\sigma_{os} = \omega_{ps}^{2} / 4\pi \gamma_{s}. \tag{15}$$

Для определения γ_d и ω_{pd}^2 в [11, 12] приведены выражения:

$$\varepsilon_2 + \varepsilon_1^* \frac{\gamma_d}{\omega} = \frac{\omega_{ps}}{\omega} \frac{\gamma_s - \gamma_d}{\omega^2 + \gamma_s^2}, \qquad (16)$$

$$\varepsilon_2 + \varepsilon_1^* \frac{\gamma_s}{\omega} = \frac{\omega_{pd}^2}{\omega} \frac{\gamma_d - \gamma_s}{\omega^2 + \gamma_d^2},\tag{17}$$

где $\varepsilon_1^* = \varepsilon_1 - P$.

Сначала из (16) находим γ_d , затем из (17) ω_{pd}^2 и $\sigma_{od} = \omega_{pd}^2/4\pi\gamma_d$. Таким образом, определяем все электронные характеристики: γ_s , γ_d , ω_{ps}^2 , ω_{pd}^2 , N_s , N_d , P, σ_{os} , σ_{od} , $\sigma_o = \sigma_{os} + \sigma_{od}$ (предельная световая проводимость).

С использованием двухполосной модели проводимости по приведенной выше схеме расчета на основе экспериментальных измерений в ИК области рассчитаны электронные характеристики поликристаллической пленки церия: $\gamma_s = 0.12 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $\gamma_d = 5.94 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $\omega_{ps}^2 = 5.51 \cdot 10^{30} \text{ c}^{-2}$, $\omega_{pd}^2 = 298.5 \cdot 10^{30} \text{ c}^{-2}$, P = -27.61, $N_s = 0.17 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $N_d = 9.37 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $N_s + N_d = 9.54 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Как видно, $\gamma_s << \gamma_d$ и $\omega_{ps}^2 << \omega_{pd}^2$, соответственно, $N_s << N_d$. При плавлении концентрация носителей заряда незначительно уменьшается, предельная световая проводимость также уменьшается, приближаясь к статической проводимости. Проводимость твердого и жидкого церия представлена в табл. 2.

Металл	<i>l</i> , эл./ат.	$\sigma_o, 10^5 \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	σ_{ct} , $10^5 \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	$N_e, 10^{22} \mathrm{cm}^{-3}$
Сетв	3.28	8.41	12.08	9.54
Cе _ж	3.03	6.04	7.69	8.54

Таблица 2. Проводимости твердого и жидкого церия

П р и м е ч а н и е. l — концентрация электронов проводимости, приходящаяся на атом: $l = A(N_s + N_d)/N_A d$; $\sigma_o = \sigma_{os} + \sigma_{od}$ — предельная световая проводимость для твердого церия; σ_{ct} — статическая проводимость [15, 16].

Заключение. Эллипсометрическим методом в области спектра 0.42—2.60 мкм исследованы оптические свойства церия в твердом и жидком состояниях. На спектральных зависимостях световой проводимости σ максимумы, соответствующие 4*f*-уровню и 5*d*—6*s*-переходам, как для жидкого, так и для твердого церия сохраняются. В данном спектральном интервале отличия в зависимостях $\sigma(\hbar\omega)$ для различных модификаций кристаллической решетки и агрегатных состояний церия в наибольшей степени касаются положения и формы первого максимума (5*d*—6*s*). Показано, что с увеличением энергии фотонов как для жидкого церия, так и для его твердой пленки снижается отражательная способность *R* и увеличивается функция характеристических потерь энергии электронов Ime⁻¹. По двухполосной модели проводимости рассчитаны электронные характеристики тонкой поликристаллической пленки, частоты колебаний медленно и быстро релаксирующих электронов проводимости, их концентрации.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН, тема № АААА-А16-116122810219-4.

[1] А. И. Михайличенко, Е. Б. Михлин, Ю. Б. Патрикеев. Редкоземельные металлы, Москва, Металлургия (1987)

[2] S. Yasuoka, J. Ishida, K. Kishida, H. Inui. J. Power Sources, 346 (2017) 56-62

[3] L. Qin, G. Feng, Z. Xingyuan. J. Rare Earths, 25 (2007) 485-489

[4] E. Aguirre-De la Torre, R. Pérez-Bustamante, J. Camarillo-Cisneros, C. D. Gómez-Esparza, H. M. Medrano-Prieto, R. Martínez-Sánchez. J. Rare Earths, **31**, N 8 (2013) 811–816

[5] **М. М. Носков.** Оптические и магнетооптические свойства металлов, Свердловск, УНЦ АН СССР (1983)

[6] И. В. Шишковский. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий, Москва, Физматлит (2009)

[7] J. P. Petrakian. J. Opt. Soc. Am., 62, N 3 (1972) 401-410

[8] Ю. В. Князев, Ю. И. Кузьмин, М. М. Кириллова. Физика металлов и металловедение, 79, № 5 (1995) 60—69

[9] M. Fernández-Perea, J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, L. Poletto, D. Garoli, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone. J. Appl. Phys., 103 (2008) 073501-073507

[10] **Л. А. Акашев, В. И. Кононенко.** Расплавы, № 5 (1991) 115—117

[11] М. М. Носков. Оптические свойства некоторых переходных металлов и двухполосная модель проводимости, препринт Ин-та физики металлов УНЦ АН СССР, Свердловск (1969)

[12] А. С. Мардежов, К. К. Свиташев, В. А. Швец. Укр. физ. журн., 31, № 1 (1986) 48

[13] Y. Baer, G. Busch. Phys. Rev. Lett., 31, N 1 (1973) 35-37

[14] Г. П. Мотулевич. Тр. ФИАН СССР, **55** (1971) 3—150

[15] В. Е. Зиновьев. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник, Москва, Металлургия (1989)

[16] Г.-Й. Гюнтеродт, Э. Хаузер, Х. У. Кюнци. Материалы 3-й междунар. конф. по жидким металлам, Москва, Металлургия (1980) 176—239

[17] J. Bloch, N. Shamir, M. H. Mintz, U. Atzmony. Phys. Rev. B: Condens. Matter, 30, N 5 (1984) 2462-2469