

LCAO방법에 의한 BCC 금속(Mo) (100)면의 전자상태

조 화 석
재료공학과

<요 약>

Mo (100)표면의 전자구조를 LCAO 방법을 사용해서 계산하였다.

표면상태와 공명현상이 2DBZ의 대칭이 가장 많은 방향을 따라 유사하게 된다. 표면 가까이의 국소상태의 밀도를 계산하고 표면상태 때문에 생기는 상태밀도를 논의한다. 중요한 표면현상이 Fermi에너지 아래 0-0.1 Ryd범위에서 나타남을 보인다. 그리고 실험치와 잘 맞는다.

The Electronic Structure of the(100) Surface of BCC(Mo)

Hwa Suck Cho
Dept. of Materials Engineering

<Abstract>

The electronic structure of the ideal (100) of Mo is calculated using a parametrized linear combination of atomic orbitals. Surface states and resonances are nearly identified along the high symmetry directions of the two dimensional Brillouin zone.

The local density of states near the surface is presented and the main modifications due to the surface states are discussed. Significant surface features are found in the range 0-0.1 Ryd below the Fermi energy in agreement with the experimental results.

I. 서 론

최근에 천이금속과 귀금속의 표면에 관해 많은 연구가 진행되고 있다.

실험쪽에서는 여러가지 기술로 이들 표면의 구조와 전자적 성질을 규명하고 있다^(1,2).

어떤 가벼운 이완 효과가 LEED 패턴을 재생시키는 것이 필요한 것처럼 보인다해도, 일반적으로 reconstruction은 나타나지 않는다. 그래서 이들 표면은 결정의 이상적 생각에 아주 접근한다^(2,3).

각분해⁽⁴⁾와 전통적인 광방출시험^(5,6)과 이온 중성화분광학은⁽⁷⁾ 이들 표면의 전자구조에 관한 정보를 얻는 좋은 방법이 된다.

한편 이론은 표면으로 인해서 생기는 전자구조의

변화를 계산하는데 목적이 있다. 즉 근본적으로 어떻게 부피가 있는 상태가 수정되고, 표면상태와 공명현상이 다른 경계조건 때문에 일어나는가를 이해하는데 목적이 있다. 그러한 연구는 표면에 수직인 방향으로의 주기성이 없어짐으로 부피에서 보다 계산이 훨씬 어려워져 지극히 고심해야 한다.

이런 방향으로 연구를 시도한 것은 최근에 CAR-UTHERS등이⁽⁸⁾ 간단한 금속에 대해서 수행했고, 반도체에 대해서는 CHELIKOWSKY⁽⁹⁾ 등이 했다. 그러나 귀금속에 대해서 같은 연구를 수행하는 것은 훨씬더 복잡할 것으로 보인다.

이런 어려운점을 고려하여, 표면의 전자적특성에 관한 정보를 얻기 위해서 부피가 있는 band 구조를 이용하는 몇가지 방법이 제안되었다.

그들중에서 전자상태를 기술하는 tight-binding과

연관하는 소위 원자층 이면을 이룬다고 생각해서 철이 금속과 반도체의 전자구조를 연구하는데 사용되었다. 이 방법으로 수집계의 원자면으로부터 층을 이루는 박막의 에너지와 파동함수를 계산하면 표면에 관한 정보를 얻는다.

이 논문의 목적은 tight-binding 방법으로 BCC인 Mo의 (100)표면의 band 구조를 계산하려는 것이다.

여기서 sp와 d band에 대해 tight-binding 방법을 사용했다. 그리고 그것은 부피를 갖는 구조의 band를 더 정확히 재생시키도록 한다. 특히 우리는 지금까지의 다른 연구들과는 달리 sp-d 혼성구조의 효과를 정확히 기술했다. 그것이 전자상태를 가장 사실적으로 나타낼 수 있다.

이 접근은 우리가 tight-binding 방법을 반복하게 한다. 원자들의 하전과 배치가 같을 때까지 반복해서 계산을 해야 한다.

표면상태와 공명현상의 발달과 위치는 고유상태에 있는 각 베이스 함수에 의해서 발견 될 수 있다. 나아가 박막에서 계산된 band 구조와 projected bulk band structure(PBBS)의 비교는 국소화된 상태의 성질을 자세하게 그리고 표면에 국소화된 전자상태에 관해 여러가지 self-consistency의 효과를 명료하게 한다. 그런 세밀한 해석은 광방출이나 이온 중성화 실험에서 표면의 특성을 확인하려는 어떤 시도에도 반드시 필요한 전제가 된다.

II. 이론적 배대

Layer 방법에서 결정은 두표면과 평행한 원자면 m 의 순열로서 기술된다. 2 dimensional Brillouin zone(2DBZ)의 주어진 wave vector k 에서, 한개의 전자의 파동함수는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$(1) \Psi_k^{(j)}(\vec{r}) = \sum_{m=0}^{m-1} \sum_{\alpha=1}^n A^{(j)}_{m\alpha}(\vec{k}) \phi_{\alpha k}(\vec{r} - m\vec{\tau})$$

여기서 j 는 고유상태를 표시한다. m 은 면수를 나타내고, 3차원 Vector $m\vec{\tau}$ 는 각층에서 2차원 격자의 기원을 준다.

Vectors \vec{R}_l 은 원자가 있는 곳을 나타낸다. Bloch 조건을 만족하기 위해서, 평면케도를 $\phi_{\alpha k}$ 는 다음과 같다.

$$(2) \phi_{\alpha k}(\vec{r} - m\vec{\tau}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_l} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l + m\vec{\tau})] \phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_l - m\vec{\tau})$$

overlapping integrals을 영으로 하면, 파동함수의 계수는 다음 영면 방정식을 풀므로 얻어진다.

$$(3) \sum_{m'=0}^{m-1} \sum_{\beta=1}^n \{H_{m\alpha}, m'_{\beta}(\vec{k}) - E_k^{(j)} \delta_{m, m'} \delta_{\alpha\beta}\} \times A^{(j)}_{m'\beta}(\vec{k}) = 0.$$

여기서 Hamiltonian 행렬요소는

$$(4) H_{m\alpha}, m'_{\beta}(\vec{k}) = \sum_{R_l} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l + m'\vec{\tau} - m\vec{\tau})] \times \int \varphi_{\alpha}^*(\vec{r} - m\vec{\tau}) H \varphi_{\beta}(\vec{r} - R_l - m'\vec{\tau}) d\vec{r}$$

이다.

다음에 우리는 two-center approximation이 분명하다고 추측한다. 그리고 (4)식에서 hopping integral은 Slater와 Koster parameter로 쓰여질 수 있다.

이 방법으로 표면의 전자구조에 관한 정보를 얻기 위해서, 두개의 기본 요구조건이 만족되어야 한다.

첫째로, 박막의 두면이 상호작용해서는 안되고, 그러므로 두 외부면의 표면상태는 축퇴된다.

둘째로, 박막 안쪽에 있는 면은 부피 band의 기본 성질이 유지될 수 있다.

실제로, 이들 요구는 면수를 충분히 많이 잡아서 계산함으로써 타당해진다. 표면상태의 거동과 체적 상태상의 표면에서 생기는 변이는 다음식의 LDS(local density of states)를 통한 자면상의 다른 에너지에서 보여질 수 있다.

$$(5) \rho(E, m) = \sum_j \sum_{\alpha} \sum_{K \in 2DBZ} |A^{(j)}_{m\alpha}(\vec{k})|^2 \delta(E - E_k^{(j)}).$$

$\rho(E, m)$ 의 모양은 표면으로부터 내부층으로 통과할 때 체적의 상태밀도에 수렴한다. 원자층으로 얻어진 LDS는 4번째 층으로부터 7번째 층으로 갈 때 체적의 LDS와 아주 유사하게 된다. 그러므로 이 층수는 우리들의 목적에 적합하다.

표 1. Basis 파동함수

\bar{T}_1	s
\bar{T}_{12}	$x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$
$\bar{T}_{25'}$	xy, yz, xz
\bar{T}_{15}	x, y, z
\bar{A}_1	$s, 3z^2 - r^2$
\bar{A}_2	$x^2 - y^2$
\bar{A}_1'	z
\bar{A}_2'	xy
\bar{A}_5	x, y, yz, zx
\bar{A}_1	$z, 3z^2 - r^2$

\bar{A}_8	$x, y, xy, yz, xz, x^2-y^2$
$\bar{\Sigma}_1$	$s, z, x^2-y^2, 3z^2-r^2$
$\bar{\Sigma}_2$	xy
$\bar{\Sigma}_3$	y, yz
$\bar{\Sigma}_4$	x, Zx
\bar{M}_1, \bar{X}_1	$s, 3z^2-r^2$
\bar{M}_3, \bar{X}_3	xy
\bar{M}_4, \bar{X}_4	x^2-y^2
\bar{M}_2'	z
\bar{M}_6	yz, zx
\bar{M}_5'	x, y
\bar{Y}_1	$s, z, x^2-y^2, 3z^2-r^2$
\bar{Y}_2	xy
\bar{Y}_3	y, yz
\bar{Y}_4	x, zx

III. 반복의 tight-binding

효과적인 Hamiltonian의 행렬요소를 계산하는데 필요한 overlap integrals가 Burdick의 부피를 갖는 구조에 적합하도록 3번째 인접원자에까지 two-center 근사법을 사용해서 얻어졌다.

이들 매개변수들은 표2에 표시되어 있다.

우리는 13층 박막의 전자구조를 계산하기 위하여 처음으로 이들 매개 변수를 사용했다.

우리가 서론에서 말한바와 같이, 원자에 초과하전과 채도 s, p 그리고 d에서 분해점유는 부피에서의 매개변수와 일치하지 않는다. 일치하도록 하기 위해서 우리는 Bisi⁽¹⁰⁾가 논의한 방법으로 VOIP(valance orbital ionization potential)에 대해서와 같이 되도록 그들의 하전과 배치를 추측 함으로 내부원자매개변수 (ss)₀(pp)₀(dd)₀를 수정한다.

초과하전량이 박막의 모든면에서 나타남으로 이들 매개변수의 수정은 모든 면에서 불가피하다. 그러나 하전량이 표면에서 더 크다.

그러므로 전자배치가 표면에서 대단히 다르게 나타남다는 것을 주시해야 한다.

실제로 표면에서 분할 점유가 내부면의 것보다 d 채도에서 증가를 보인다.

6개의 전자에 sp-d 점유를 표-2의 매개변수로 계산하면, 표면의 전자배치가 s^{0.36} p^{0.27} d^{5.37}임을 말할수 있다. 부피에서의 전자배치 s^{0.59} p^{0.70} d^{4.71}와는 대단히 다르다.

표 2. layer방법을 사용해서 부피 band 구조에 맞는 것으로부터 계산된 Slater-Koster parameter.

(ss) ₀	1.3643	(ssσ) ₂	-0.0349
(pp) ₀	1.6589	(spσ) ₂	0.0468
(dd) ₀	0.8609	(sdσ) ₂	0.0556
(ssσ) ₁	-0.1060	(ppσ) ₂	0.0859
(spσ) ₁	0.1398	(ppπ) ₂	-0.0084
(sdσ) ₁	0.0929	(pdσ) ₂	0.0830
(ppσ) ₁	0.1714	(pdπ) ₂	-0.0091
(ppπ) ₁	-0.0489	(ddσ) ₂	-0.0569
(pdσ) ₁	0.1237	(ddπ) ₂	0.0080
(pdπ) ₁	-0.0235	(ddδ) ₂	0.0030
(ddσ) ₁	-0.0953	(ssσ) ₃	0.0011
(ddπ) ₁	0.0486	(spσ) ₃	-0.0022
(ddδ) ₁	-0.0022	(ppσ) ₃	-0.0045
		(ppπ) ₃	-0.0086

IV. 대칭점에서 표면상태와 공명현상

(100) Mo의 PBBS는 그림 1에 주어진다. 대칭군의 다른 표현이 대칭방향을 따라서 다른 가는선을 그림으로서 구별이 된다. 그리고 high 대칭점에서 분명히 표시된다. 부피 band로부터 분리된 표면상태를 적용시킬 수 있는 몇개의 gap이 존재한다는 것이 보여진다.

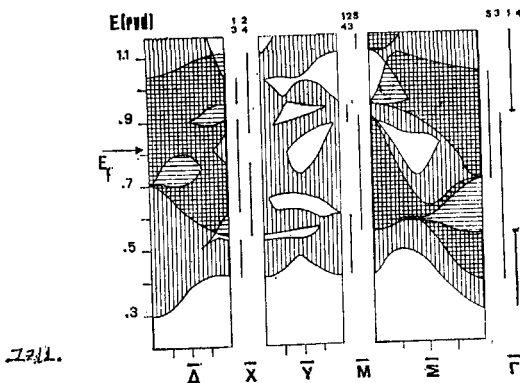


그림 1. 2DBZ의 higher대칭점과 방향에서 Mo (100)면의 PBBS. 수직선은 $\bar{A}_1, \bar{\Sigma}_1, \bar{Y}_{1,2}$ 대칭, 수평선은 $\bar{A}_8, \bar{\Sigma}_2$ 대칭

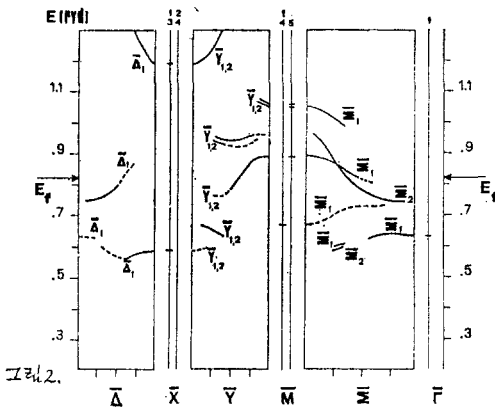


그림 2. 2DBZ의 higher 대칭점과 방향에서 Mo (100)면의 표면상태의 에너지(실선)와 공명(점선)

(100) Mo의 표면상태의 계산결과가 그림 2에서 주어진다. 모든 상태는 두개의 최외각층에서 큰량의 하전(70%이상)을 가지고 있게 한다. PBBS의 gap 내에 놓여있는 진정한 표면상태는 표면과 공명현상이 모형에서 구별된다. 그리고 그 공명은 일반적으로 국소화되지 않고 같은 에너지에 놓인 체적상태와 혼합된다. high 대칭점에서 band들은 분리해서 나타나고 이들점에서 표면특징은 다음 설명과 같다.

그러면 그림 1과 2를 설명한다.

먼저 2DBZ의 중심에 위치하는 $\bar{\Gamma}_1$ 를 설명하자. 체적 상태에서 $\bar{\Gamma}_1$ 대칭의 간격이 PBBS에서 0.54와 0.91Ryd 사이인것을 본다. 이 간격은 0.63에서 표면상태를 포함한다. 그것은 보통 s와 d bands의 교차점 근방에서 발견되는 sd dangling bond 표면상태에 있다.

다른 표면 상태는 그 대칭간격(즉 대응되는 부피 band를 아주 얇은 층 bands)에서는 나타나지 않는다. 이 상태의 빛까지 혼적은 \bar{X} 의 범위의 0.6Ryd에 놓인 $\bar{\Delta}_1$ 대칭의 공명에 있는 \bar{Z} 를 따라 나타난다.

실제 표면상태의 한 band가 $\bar{\Delta}_1$ 간격에서 발견된다. 그 간격은 $\bar{\Gamma}$ 에서 부터 0.7과 0.8Ryd 사이에 있는 \bar{X} 까지의 거리의 $\frac{7}{10}$ 까지 확장한다.

그것은 표면공명으로서 band간격으로부터 계속한다. 그리고 zone경계에 도달하기전에 부피상태와 강하게 혼합한다. 작은 절대gap, 즉 부분적으로 \bar{Z}_2 부피 band를 overlapping 하는것은 zone경계가 가까이 있는 0.54와 0.63Ryd 사이의 PBBS에서 나타난다.

그리고 zone경계에서 그것은 $\bar{X}_{1,3}$ gap에 대응한다. 여기서 우리는 약 0.58Ryd에서 주로 s와 $d_{x^2-y^2}$ 과 d_{zz} 로 이루어진 표면상태를 갖는다. 그것은 간격의 낮은 가장자리 가까이에 놓여 있고 밑에 놓인 부피 band로 부터 올라온다. 표면상태의 character가 대부분 p part에 있는 다른 표면상태는 1.2 Ryd정도에 있는 보다높은 절대gap에 있는 \bar{Z} 와 \bar{X} 를 따라 나타난다.

\bar{Y} 방향에 대해서는 $\bar{Y}_{1,2}$ 대칭의 체적상태에 대해 몇 개의 gap이 있는 것을 본다. 그 첫째것이 0.55Ryd에서 \bar{Y} 의 $\frac{3}{4}$ 길이를 가로지르고 있다. (\bar{X} 근방의에는) 표면현상을 포함하지 않는다. 실은 \bar{Z} 를 따라 나타나는 s-d 표면상태는 \bar{Y} 를 따라 \bar{X} 를 그대로 두는 표면공명이 된다.

두번째의 간격은 0.65Ryd보다 약간 높은 곳에 있고, \bar{M} 까지의 거리의 약 $\frac{3}{4}$ 까지 뻗어있다. 아래 가장자리 가까이에서 표면 band의 한 부분을 포함한다. 그것이 첫번 두층에 d_{xy} , d_{yz} 와 $d_{3z^2-r^2}$ 으로 크게 기여하는 상태이다.

다음 간격은 0.75에서 0.92 Ryd까지 늘어있다. 표면상태가 아주 잘 나타난다. 그 상태는 gap의 전 길이 까지 간다. 그리고 근본적으로 d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ 와 $d_{3z^2-r^2}$ 캐도의 혼합을 이룬다. 보다 높은 에너지에서 더 커지는 최종캐도의 기여를 포함한다. 0.95 Ryd에서 우리는 다른 두 gap을 본다. 그리고 그 gap은 두개의 표면상태를 조화시킨다. 위의 gap은 gap의 전길이에 걸쳐있고 제2층에서 다량의 하전량을 갖는다. 여기서 파동함수는 $d_{x^2-y^2}$ 형태이다. 두번째 것은 gap의 아래 경계 가까이에 있고, 중앙점 방향으로 부터 표면 공명과 같이 잘타지는 gap은 $d_{3z^2-r^2}$ 과 $d_{x^2-y^2}$ 의 character와 첫층에서 거의 70%의 하전을 갖는다. 다른 gap과 표면상태는 높은 에너지에서 특히 zone 경계가 가까이에서 zone 방향으로 나타난다.

\bar{M} 에서도 많은 표면특성이 있다. $\bar{M}_{1,4}$ 대칭은 0.63과 0.93 Ryd 사이의 PBBS에서 gap을 보인다. 거기에서 계산은 0.67Ryd에서 d_{xy} 표면상태를 준다. \bar{M}_5 gap의 위 가장자리 가까이 0.9 Ryd에서 넓은 표면 band로부터 오는 표면공명을 본다. 그 표면 band는 \bar{Y} 를 따라 제3의 gap과 교차한다. 두개의 다른 \bar{M}_5 표면상태는 이 대칭의 위 gap에 있는 1.05 Ryd에서 나타난다. 나아가 Σ 방향을 생각하자. PBBS에서 가장 특이할만한 특징은 넓은 절대 gap

이 있다는 것이다. 그 절대 gap은 \bar{M} 로 부터 $\bar{\Gamma}$ 에
로 $\frac{2}{3}$ 까지 펼쳐 있다. 그것은 큰 $\bar{\Sigma}_2$ 대칭 gap 안에
놓여 있다. 그 대칭gap은 모든 방향으로 향하고 있
다. 이들 두 gap은 $\bar{\Sigma}$ 를 따라 나타나는 가장 중요
한 표면특성을 갖는다; $\bar{\Sigma}_1$ 표면상태는 \bar{M} 의 0.88Ryd
에서 출발해서 중심점 방향까지 뻗쳐 있으며, $\bar{\Sigma}_2$ 표
면 band는 0.95에서 0.74 Rad까지 뻗쳐있다. $\bar{\Sigma}_2$ 상
태에 가장 중요한 기여를 하는 원자궤도는 d_{xz} 와 d_{yz}
와 $d_{x^2-y^2}$ 이며, 반면 $\bar{\Sigma}_1$ 상태는 큰 $d_{3z^2-r^2}$ character
를 갖는다. E_f 밀에 이 방향을 따라 다른 몇개의 중
요한 표면 현상이 나타난다.

d_{xy} character를 갖는 잘 들어나는 공명현상이 0.7
Ryd 가까이에 있다. $\bar{\Sigma}$ 축의 $\frac{3}{4}$ 에서부터 $\bar{\Gamma}$ 까지 다
시 dangling band 표면 band가 나타난다. 그 표면
band는 $\bar{\Gamma}_1$ 표면 상태로 들어간다.

V. 국소상태밀도

박막의 첫째, 둘째와 7번째 층에서 LDS의 histog-
ram은 그림 3에서 보여준다. 그들을 계산하기 위해
서 우리는 2차원 Brillouin zone의 기약표현부분에
서 120개의 특수점을 사용한다. 표면에서 멀리 떨어진
내부층 [그림 3(c)]에서 LDS는 부피상태 밀도와
아주 닮았다.

표면을 지나자마자 우리는 LDS의 두개의 기본변
화가 나타남을 발견한다.

(a) d band의 좁음이 band가장자리에서 상태밀
도의 하위로 부터 그림 3(a)에서 분명히 나타난다.

(b) 0.7과 0.9 사이의 상태밀도의 증가는 d band
중앙에서 체적의 LDS에 나타나는 상태의 감소와 일
치한다. 이 에너지 영역에서 상태밀도의 증가는
high 대칭방향에서 일차적으로 전에 보여준 표면상
태의 갓으로 돌려야겠다. Fermi 준위에서 표면상태
밀도는 4.1 상태/원자 Ryd의 체적 값과 비교되는
9.0상태들/atom per Ryd이다. 제2층의 Fermi 준
위 가까이에서 국소상태의 현저한 소멸은 표면 band
가까이의 에너지를 갖는 체적상태가 표면에서 최소
가 되는 하전 밀도로 전개된다는 사실 때문이다.

그림 (3) (a)에서 E_f 밀에 있는 높은 밀도구조의
존재는 광방출과 장의방출스펙트럼의 실험 측정치의
결과와 잘 일치한다. 그런 국지는 여러가지 표면상
태로부터 발생한다. 그 표면상태가 이 에너지 범위
에서 2차원 Brillouin zone에 따라 존재한다. 유사

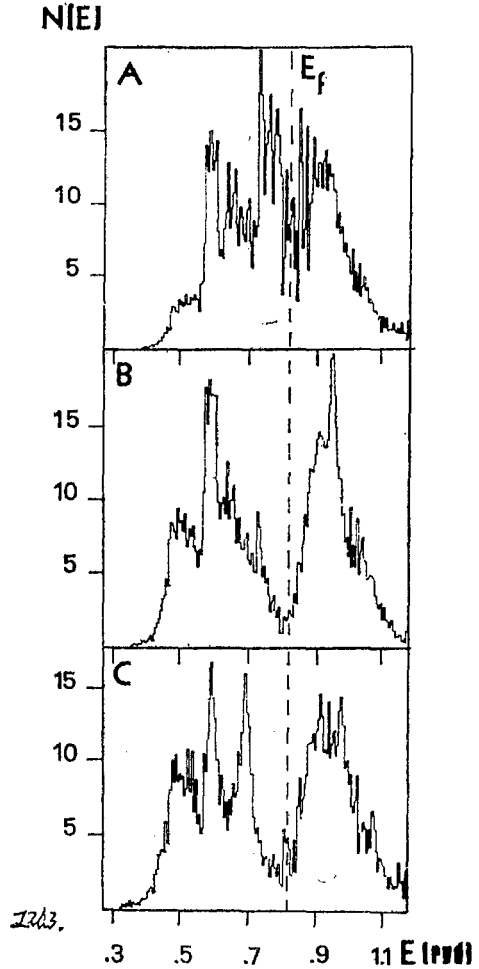


그림 3. LDS, 제1층(1), 제2층(2), 제7층(3).
 $N(E)$ 의 단위상태/(atom×Ryd).

한 계산이 최근에 LDS를 (분석)한 의 계산으로
Weng⁽¹³⁾에 의해서 수행되었다.

전자구조에 대한 이완 효과에 관한 몇 퍼센트의
band의 길이의 변화가 LDS를 거의 변화시키지 않
고 표면상태의 분포도 거의 변화시키지 않는다는 것
을 안다. Kasowsky⁽¹⁴⁾는 전자구조를 바꾸고 E_f 근
방에서 $s-d$ 표면상태를 올리도록 하기 위해서는 쥘
센 큰 원자의 혼들림이 필요하다고 주장한다. 표면
의 특징을 결정하는데 spin-orbit 상호작용이 어떤 역
할을 하는지에 관해서 언급시켜 한다. 이 상호작용
이 표면 band의 분포에 아주 적은 변화를 할 뿐이라

고 믿는다. 같은 결론이 W⁽¹⁶⁾와 Nb⁽¹⁶⁾에 대해 다른 방법으로 수행된 이론적 계산에서 얻어졌다. 특히 spin-orbit 상호작용의 포함은 실험적 spectra에서 E_f 근처에서 관측한 구조를 설명하는 데는 불필요하다.

참 고 문 헌

1. L. F. Wagner and E. W. Spicer, Surf. Sci., 46, 301 (1974)
2. K. O. Legg, F. P. Jona, et al, J. Phys. C, 8, L492 (1975)
3. G. G. Kleinman, and J. Bukstrand, Surf. Sci., 50, 493(1975)
4. D. R. Lloyd, C. M. Queen and N. V. Richardson, J. Phys. C 8, L371 (1975)
5. D. E. Eastman and J. K. Cashion, Phys. Rev. Lett., 24, 310 (1970)
6. A. D. Mclachlan, J. Liesegang, et al, Phys. Rev., B11, 2877 (1975).
7. H. D. Hagstrum and G. E. Becker, Phys. Rev., 159, 572 (1967).
8. E. B. Caruther, L. Kleinman and G. P. Aldredge, Phys. Rev., B10, 1252(1974)
9. J. R. Chelikovsky, M. Shlter, S. G. Louie and M. L. Cohen, Sol. State Comm., 17, 1103(1975)
10. O. Bisi and C. Calandra, Nuovo Cimento, 38B, 81(1977).
11. F. F. Orstmann and J. B. Pendry, Z. Phys., 235, 75(1970)
12. R. Haydock and M. J. Kelly, Surf. Sci., 38, 134(1973)
13. S. L. Weng, Phys., Rev. Lett., 38, 434(1977)
14. R. V. Kasowsky, Solid State Comm., 17, 179 (1975)
15. O. Bisi, C. Calandra, P. Flaviane and F. Manghi, Solid State Comm.,
16. S. Louie, K. Ho, J. Chelikowsky and M. L. Chen, Phys. Rev. Lett., 37, 1289(1976)
17. K. S. Sohn, D. G. Dempsey, L. Kleinman, and E. Caruthers, Phys. Rev., B13, 1515(1976)
18. R. C. Cinti, E. Al Khoury, and B. K. Chakraverty, Phys. Rev., B14, 3296 (1976)
19. C. M. Bertoni, O. Bisi, C. Calandra and F. Manghi, Nuovo Cimento, 38B, 96(1977)
20. I. Petroff, C. R. Viswanathan, Phys. Rev., B4, 799(1971)