

PACS numbers: 61.12.-q, 61.43.-j, 66.30.-h

## Новые подходы к анализу структуры кристаллов. Нестандартный метод в изучении механизмов диффузии атомов и молекул

А.В. Белушкин

### 1. Введение

Среди современных методов исследования структуры кристаллов наиболее широко используемыми являются дифракция рентгеновского и синхротронного излучения, а также нейтронная дифракция, позволяющая зачастую существенно дополнить данные первых двух методов. С практической точки зрения все более широко используется дифракция на порошках, поскольку новые материалы обычно синтезируются в малых количествах, не позволяющих вырастить монокристалл. А в ряде случаев выращивание монокристаллов сталкивается с принципиальными трудностями. Поэтому методы анализа порошковых дифрактограмм получили большое развитие, в том числе и в плане расшифровки неизвестных сложных кристаллических структур (см., например, [1]), не говоря уже об уточнении структур кристаллов, определенных на основе анализа данных дифракции на монокристаллах. Для полноты картины приведем краткое описание процедуры анализа порошковых дифрактограмм, основанной на методе профильного анализа, впервые предложенном Ритвельдом [2]. Поскольку далее речь будет идти об исследованиях методом нейтронной дифракции, все приводимые формулы и рассуждения относятся именно к этому типу экспериментов.

При профильном анализе дифракционных данных, полученных на порошке, экспериментальная гистограмма в общем случае описывается следующей параметризованной функцией (см., например, [3]):

$$I_i^c = I_i^{\text{фон}} + \sum_{m=1}^{N\phi} S_m \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{mk} L p_{mk} O_{mk} |F_{mk}|^2 \Omega_{ik}, \quad (1)$$

где  $I_i^{\text{фон}}$  — интенсивность фона для  $i$ -й точки гистограммы;  $S_m$  — объемная доля фазы типа  $m$  (для случая многофазных образцов);  $j_k$  — фактор повторяемости для  $k$ -го брэгговского отражения, т.е. число комбинаций индексов Миллера ( $hkl$ ), отвечающих одинаковым межплоскостным расстояниям;  $L p_k$  — фактор Лоренца, учитывающий конкретную геометрию и тип дифракционного эксперимента;  $O_k$  — фактор, описывающий текстуру, т.е. отклонение от чисто случайного распределения относительных ориентаций микрокристаллов в образце;  $|F_k|$  — модуль структурного фактора, включающий поправки на тепловые колебания атомов;  $\Omega_{ik}$  — функция, описывающая форму профиля дифракционных пиков, включая функцию разрешения установки.

Далее процедура обработки данных сводится к минимизации функционала

$$\chi^2 = \sum_i \frac{1}{\sigma_i} (I_i^{\text{экс}} - I_i^c)^2, \quad (2)$$

где  $\sigma_i$  — дисперсия  $i$ -й точки измеренной гистограммы, а сумма берется по всем экспериментальным точкам.

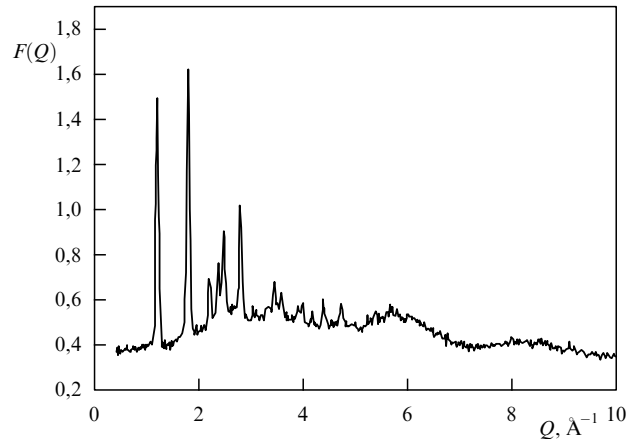


Рис. 1. Спектр дифракции нейтронов от образца CsDSO<sub>4</sub> для фазы с высокой протонной проводимостью. Отчетливо наблюдается модулированное диффузное рассеяние, обусловленное движением протонов в образце.

В результате обработки данных получается структурная модель кристалла, которая, в соответствии с рядом критериев, наиболее адекватно описывает экспериментальные данные. Как уже отмечалось выше, современные методы анализа порошковых дифрактограмм, включая кратко описанный метод профильного анализа, позволяют изучать довольно сложные упорядоченные кристаллические структуры. Однако наряду с целым рядом проблем методического и математического характера, которых в данной статье касаться не будем, традиционные методы анализа данных оставляют за кадром вопрос о беспорядке в кристаллах, который может иметь как статический, так и динамический характер. Дело в том, что эффекты беспорядка вносят вклад в интенсивность фона  $I_i^{\text{фон}}$  функции (1), которая в стандартных подходах аппроксимируется многочленом или какой-либо иной гладкой функцией. В качестве примера на рис. 1 приведен дифракционный спектр нейтронов от образца CsDSO<sub>4</sub> в фазе с высокой ионной проводимостью. Хорошо видно, что дифракционная картина имеет модулированную подложку, обусловленную диффузным рассеянием нейтронов на диффундирующих в образце дейтронах. Для того, чтобы извлечь физическую информацию из этого диффузного рассеяния, необходимо использовать другие методы анализа данных. Одним из активно развивающихся в последнее время подходов для решения указанных задач является метод обратного Монте-Карло.

### 2. Метод обратного Монте-Карло

В методе обратного Монте-Карло структура исследуемого объекта описывается с помощью парной радиальной корреляционной функции, определяемой следующим образом:

$$g(r) = \frac{n(r) dr}{4\pi n_0 r^2 dr}. \quad (3)$$

Здесь  $n_0$  — средняя атомная плотность вещества,  $n(r) dr$  — число атомов в сферическом слое с радиусом  $r$  и толщиной  $dr$ , построенном вокруг произвольно выбранного в качестве начала координат атома вещества.

В дифракционном эксперименте измеряется (после учета необходимых калибровок и коррекций) фурье-образ корреляционной функции  $g(r)$ :

$$F^{\text{экс}}(Q) = \frac{4\pi n_0}{Q} \int_0^{+\infty} r g(r) \sin(Qr) dr, \quad (4)$$

который называется полным структурным фактором. Здесь  $Q$  — модуль изменения волнового вектора нейтрона в процессе рассеяния.

Если не вдаваться в конкретные детали, процедура обработки экспериментальных данных в методе обратного Монте-Карло заключается в следующем. На первом этапе строится структурная модель, которая, как правило, базируется на заранее известных данных или обоснованных предположениях об исследуемом объекте. Для этой модели рассчитывается парная радиальная корреляционная функция и соответствующий полный структурный фактор  $F_0^{\text{расч}}(Q)$ . Затем проводится сравнение расчетного и экспериментального структурных факторов на основе критерия максимального правдоподобия:

$$\chi_0^2 = \frac{\sum_i [F_0^{\text{расч}}(Q_i) - F^{\text{экс}}(Q_i)]^2}{\sigma^2(Q_i)}, \quad (5)$$

где сумма берется по всем точкам экспериментального спектра, включенным в анализ данных. Здесь  $\sigma(Q_i)$  — дисперсия  $i$ -й точки экспериментального профиля. На следующем шаге произвольно выбирается один атом и смещается на произвольную величину в произвольном направлении. Для вновь полученной структурной модели рассчитывается новая корреляционная функция  $g_n(r)$ , полный структурный фактор  $F_n^{\text{расч}}(Q)$  и соответствующий параметр максимального правдоподобия  $\chi_n^2$ . В случае, если  $\chi_n^2$  оказывается меньше величины, рассчитанной для предыдущей конфигурации, то новая структурная модель принимается с вероятностью  $w = \exp[-(\chi_n^2 - \chi_{n-1}^2)/2]$  и отвергается с вероятностью, соответственно,  $1 - w$ .

В итоге, параметр  $\chi_n^2$  уменьшается в процессе анализа данных до некоторой минимальной величины, которая соответствует структурной модели исследуемого объекта, в пределах экспериментальных ошибок согласующейся с имеющимися экспериментальными данными. Описанный алгоритм реализует так называемый "марковский процесс", поэтому структурная конечная модель оказывается статистически независимой от исходно выбранной трехмерной конфигурации атомов.

Среди важных преимуществ метода обратного Монте-Карло отметим возможность анализа структуры сильно разупорядоченных систем, включая жидкости и стекла, которые невозможно исследовать методом обычного профильного анализа, описанного в предыдущем разделе, а также отсутствие необходимости предположений о характере межатомного взаимодействия (в отличие, например, от метода молекулярной динамики).

Естественно, как и любой другой метод анализа экспериментальных данных, метод обратного Монте-Карло не свободен и от недостатков. Желаящие более подробно ознакомиться с возможностями и трудностями применения метода могут обратиться к статье [4] и другим публикациям в том же номере журнала.

### 3. Использование метода обратного Монте-Карло для анализа вращательной и трансляционной диффузии в кристаллах

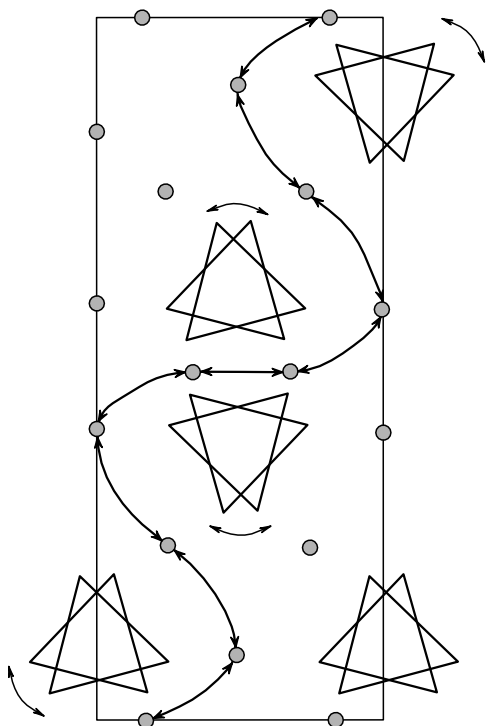
#### 3.1. Суперпротонный проводник CsHSO<sub>4</sub>

Гидросульфат цезия CsHSO<sub>4</sub> был первым представителем семейства соединений  $MXAO_4$  ( $M = \text{Cs, Rb, NH}_4$ ;  $X = \text{H, D}$ ;  $A = \text{S, Se}$ ), в котором наблюдался переход в состояние с суперпротонной проводимостью. Кристалл при этом не плавился, а претерпевал фазовый переход первого рода при  $T_c = 414 \text{ K}$ , в результате которого проводимость возрастала на 4 порядка и достигала величины  $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  [5]. Изменение структуры кристалла CsHSO<sub>4</sub> при фазовом переходе исследовалось как методами рентгеновской дифракции на монокристаллах и порошках, так и методом нейтронной дифракции на порошках. В течение довольно длительного времени публиковались противоречивые данные, что связано с тем, что фазовый переход одновременно носит сегнетоэластический характер с большой величиной спонтанной деформации ( $10^{-2}$ ), приводящей к разрушению крупных монокристаллов. Дополнительные сложности расшифровки структуры суперпротонной фазы обусловлены ее высокой разупорядоченностью. На сегодняшний день микроскопический механизм фазового перехода в состояние с высокой протонной проводимостью, механизм диффузии протонов и другие физические свойства кристаллов этого нового семейства достаточно полно изучены (см., например, обзор [6]).

Наиболее точные структурные данные были получены в экспериментах по порошковой нейтронной дифракции на дейтерированных образцах [7]. Было установлено, что ниже температуры перехода в суперпротонное состояние кристалл имеет моноклинную элементарную ячейку, пространственная группа  $P2_1/c$ , а суперпротонная фаза является тетрагональной, пространственная группа  $I4_1/amd$ . В моноклинной фазе тетраэдры SO<sub>4</sub> связаны водородными связями в зигзагообразные цепочки. Ориентация каждого тетраэдра хорошо определена, и дейтроны локализованы на водородных связях. Другие возможные позиции для дейтронов в структуре являются энергетически невыгодными. Такие выводы основаны на малых значениях тепловых параметров атомов в структуре и логически связаны с низким значением протонной проводимости в данной фазе.

В суперпротонной фазе тетраэдры SO<sub>4</sub> могут находиться в четырех равноправных ориентациях и соответственно разупорядочены. Это разупорядочение приводит к тому, что на каждый протон в кристаллической ячейке приходится уже не одна, как в низкопроводящей фазе, а шесть энергетически эквивалентных позиций. В результате протон может мигрировать по этим позициям, что ведет к возникновению высокой протонной проводимости. Четыре возможные ориентации тетраэдра также предполагают, что конфигурационная энтропия фазового перехода должна быть  $R \ln 4 \approx 1,39$ , что близко к экспериментально определенному значению.

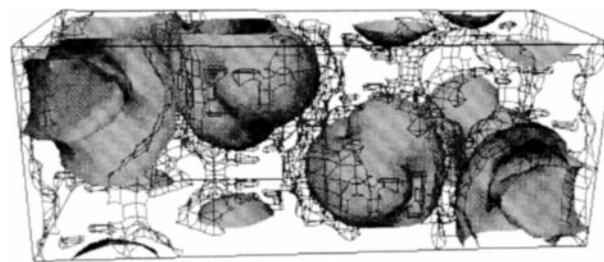
Процесс диффузии протонов в суперпротонной фазе CsHSO<sub>4</sub> был детально исследован методом некогерентного квазиупругого рассеяния нейтронов [8]. На основе анализа данных, с учетом известных особенностей струк-



**Рис. 2.** Схематическое представление механизма диффузии протонов в суперпротонной фазе CsHSO<sub>4</sub>. Показаны две из четырех возможных ориентаций тетраэдров SO<sub>4</sub> и один из многих возможных путей переноса протонов по кристаллической решетке. Возможные позиции протонов, определенные по данным нейтронной порошковой дифракции показаны в виде кружков и квадратов.

туры соединения, был предложен следующий механизм диффузии протонов, состоящий из двух стадий. На первой стадии протон смещается по направлению к одной из двух SO<sub>4</sub> групп, участвующих в водородной связи. В результате формируется дефект HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Вторая стадия заключается в разрыве более длинной и, соответственно, более слабой половины водородной связи и повороте HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> группы в новое положение. Процесс переориентаций дефектов повторяется до тех пор, пока окажется возможным формирование новой водородной связи с соседней сульфатной группой. Затем процесс повторяется и в результате реализуется трансляционная диффузия протонов по кристаллической решетке. Таким образом, в образце наблюдается достаточно быстрая вращательная диффузия дефектов HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> и более медленная трансляционная диффузия протонов. Схематически процесс показан на рис. 2, где приведен один из возможных путей переноса протона.

Предложенный механизм диффузии протонов и количественные характеристики процесса, полученные на основе данных по рассеянию нейтронов, хорошо согласуются с данными других экспериментов: калориметрии, оптической спектроскопии и ЯМР. Однако, поскольку профильный анализ дифракционных данных дает информацию только о наиболее вероятных средних положениях атомов в кристалле, а интерпретация результатов квазиупругого рассеяния нейтронов основана на модельных предположениях, то представляется целесообразным проверить сделанные выводы с помощью независимого метода. Такую возможность предоставляет метод обратного Монте-Карло.



**Рис. 3.** Распределение атомной плотности в элементарной ячейке суперпротонной фазы CsDSO<sub>4</sub> по результатам анализа данных методом обратного Монте-Карло. Искривленные сферические оболочки соответствуют группам SO<sub>4</sub>, сетка линий отвечает распределению атомной плотности дейтерия. Атомы цезия не показаны.

На рисунке 3 показано распределение атомной плотности в элементарной ячейке CsDSO<sub>4</sub> в суперпротонной фазе, полученное в результате анализа данных нейтронной дифракции методом обратного Монте-Карло [9, 10]. Из рисунка видно, что распределения атомной плотности сульфатных групп и дейтерия не перекрываются. Также было показано, что нет перекрытия и с распределением атомной плотности цезия. Форма распределения атомной плотности для сульфатных групп подтверждает данные об их вращательной диффузии в суперпротонной фазе. Наблюдаемые искажения сферической формы распределения полностью согласуются с наиболее вероятными ориентационными состояниями тетраэдров SO<sub>4</sub>, определенными в результате профильного анализа дифракционных спектров. Более детальное изучение распределения атомной плотности дейтерия не только позволило визуализировать наиболее вероятные каналы протекания протонов, но и подтвердило факт наличия сильных корреляций между переносом протонов и вращениями сульфатных групп. Кроме того, удалось ответить и на целый ряд важных вопросов о предпереходных явлениях в образце.

Таким образом, комплексное использование различных методов нейтронного рассеяния и современных методов анализа данных позволило установить полную непротиворечивую картину фазового перехода в состояние суперпротонной проводимости и микроскопический механизм переноса протонов в кристаллической решетке.

### 3.2. Хлорид аммония NH<sub>4</sub>Cl

Хлорид аммония ND<sub>4</sub>Cl (NH<sub>4</sub>Cl) является удобным модельным объектом для теоретического рассмотрения фазовых переходов типа порядок – беспорядок в молекулярно-ионных и молекулярных кристаллах. Различные явления, обнаруженные в этом соединении и характерные для многих других молекулярных и молекулярно-ионных кристаллов, постоянно привлекают внимание исследователей уже на протяжении целого ряда лет. Элементарная ячейка структуры хлорида аммония при комнатной температуре имеет форму куба, в вершинах которого расположены ионы Cl<sup>-</sup>, а в его центре — молекулярный ион ND<sub>4</sub><sup>+</sup>. На каждый ион аммония приходится два энергетически эквивалентных положения, поэтому ионы аммония случайным образом занимают одно из них. С течением времени ионы ND<sub>4</sub><sup>+</sup> могут совершать перескоки (реориентации) из одного эквива-

лентного положения в другое, т.е. возникает динамический ориентационный беспорядок.

Ион аммония имеет форму тетраэдра, и переход из одного эквивалентного положения в другое может быть описан как скачкообразная реориентация иона аммония на  $90^\circ$  вокруг одной из его осей симметрии, проходящих через центры двух противоположных ребер тетраэдра, перпендикулярных друг другу. Помимо этого, также могут возникнуть реориентации ионов аммония на  $120^\circ$  вокруг другого типа осей симметрии, проходящих через вершины и середину противоположных им оснований тетраэдра, которые не приводят к изменению положения иона.

С помощью анализа геометрии ориентационного беспорядка в  $\text{ND}_4\text{Cl}$  можно установить, какой тип реориентаций ионов является доминирующим [11]. В результате моделирования по методу обратного Монте-Карло нейтронного дифракционного спектра  $\text{ND}_4\text{Cl}$  было получено пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке (рис. 4). Это распределение имеет форму куба, что соответствует симметрии расположения ближайших ионов галогена вокруг иона аммония. Центры распределения плотности в вершинах куба соответствуют равновесным положениям атомов дейтерия для двух эквивалентных ориентаций ионов  $\text{ND}_4^+$  в структуре. Распределение плотности атомов D вокруг вершин куба соответствует либрационным колебаниям ионов  $\text{ND}_4^+$  (угловым колебаниям ионов как целого вокруг положения равновесия). Распределение плотности атомов D вдоль ребер куба, соединяющих его вершины, соответствует реориентациям ионов аммония между двумя эквивалентными положениями путем скачкообразных поворотов на  $90^\circ$ .

Другому возможному типу реориентаций — поворотам ионов аммония на  $120^\circ$ , не приводящих к перескоку ионов из одного положения в другое, должно соответствовать распределение плотности атомов D вдоль диагоналей граней куба. Однако такой тип распределения не согласуется с полученным результатом. Оценки показывают, что его вклад не может превышать 5%.

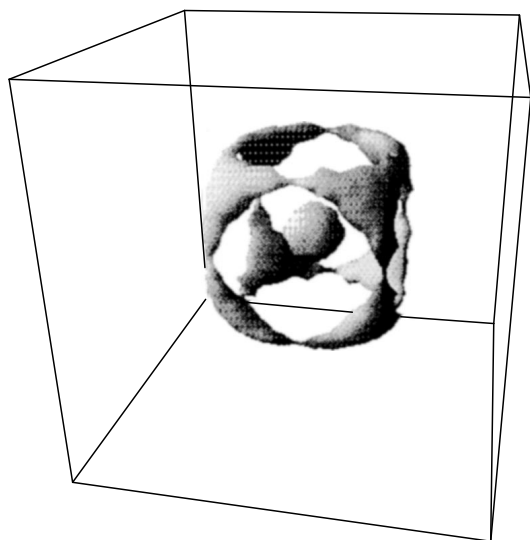


Рис. 4. Усредненное пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке  $\text{ND}_4\text{Cl}$ .

Построенная с помощью моделирования методом обратного Монте-Карло геометрическая картина динамического ориентационного беспорядка в  $\text{ND}_4\text{Cl}$  согласуется с результатами анализа ориентационного беспорядка ионов аммония в родственном соединении  $\text{NH}_4\text{Br}$  с такой же структурой, полученными с помощью спектроскопии квазиупругого рассеяния нейтронов [12]. Этот факт является дополнительным аргументом в пользу корректности полученных результатов.

### 3.3. Иодид аммония $\text{ND}_4\text{I}$

Иодид аммония  $\text{ND}_4\text{I}$  ( $\text{NH}_4\text{I}$ ) представляет собой более сложный случай ориентационного беспорядка ионов аммония, чем хлорид аммония. Элементарная ячейка структуры  $\text{ND}_4\text{I}$  при комнатной температуре также имеет форму куба, в вершинах и центрах граней которого расположены ионы  $\text{I}^-$ , а в центре самого куба и его ребер — ионы  $\text{ND}_4^+$ . В литературе подобную структуру часто называют структурой типа поваренной соли  $\text{NaCl}$ . В ней ближайшие ионы йода формируют октаэдр, в центре которого располагается тетраэдрический ион  $\text{ND}_4^+$ . Такая конфигурация не позволяет одновременно приблизить все четыре N–D связи ионов аммония к шести ионам йода на одинаковые минимально возможные расстояния и сформировать четыре равноправных водородных N–D...I связи, как это имеет место в уже рассмотренном случае  $\text{ND}_4\text{Cl}$ . Поэтому  $\text{ND}_4\text{I}$  характеризуется большей степенью разупорядочения ионов, близкой к почти свободному вращению.

Для описания равновесной кристаллической структуры  $\text{ND}_4\text{I}$  подходят несколько возможных моделей, различие между которыми заключается в количестве рассматриваемых N–D...I связей, имеющих одинаковую длину. Наиболее симметричной из них является модель с наименьшим возможным количеством эквивалентных положений для ионов аммония (равным восьми), в которой три из четырех связей N–D...I имеют одинаковые длины и образуют угол по отношению к координатным осям x, y и z, несколько отличающийся от  $180^\circ$ , а четвертая связь N–D ориентирована вдоль пространственной диагонали куба [13] (рис. 5).

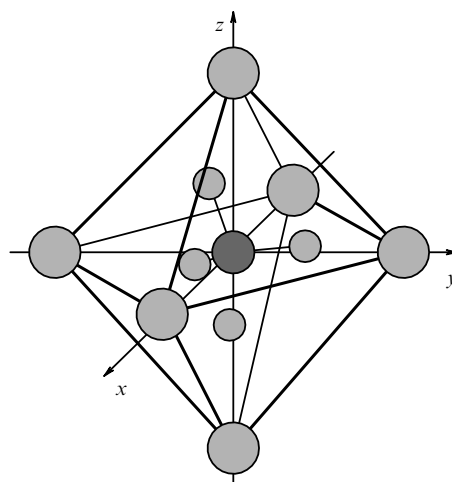


Рис. 5. Октаэдрическое окружение иона аммония в структуре  $\text{ND}_4\text{I}$ . Показано одно из возможных положений иона  $\text{ND}_4^+$  для структурной модели, в которой три из четырех связей N–D...I имеют одинаковую длину.

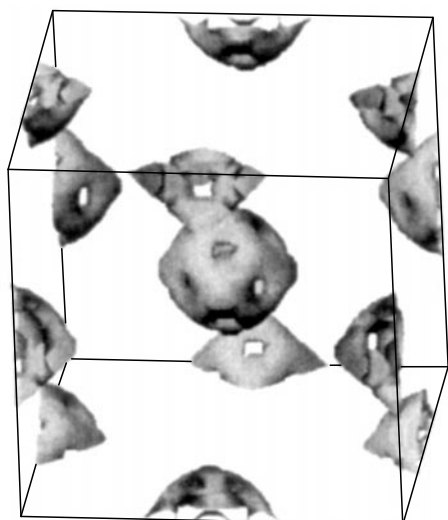


Рис. 6. Усредненное пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке  $\text{ND}_4\text{I}$ .

Однозначно определить с помощью обычных методов структурного анализа, какая из возможных моделей структуры  $\text{ND}_4\text{I}$  является достоверной, практически невозможно. Для этого требуется также провести анализ геометрии ориентационного беспорядка ионов аммония, определяющей пространственное распределение атомов дейтерия в структуре. Такой анализ был проведен с использованием метода обратного Монте-Карло. Полученное в результате моделирования распределение атомной плотности дейтерия в элементарной ячейке показано на рис. 6.

Распределение имеет форму октаэдра, что отражает локальную симметрию расположения ближайших ионов галогена вокруг иона аммония. Полученная картина соответствует вышеописанной структурной модели, в которой существует восемь эквивалентных положений для ионов аммония. Связи  $\text{N}-\text{D}$ , ориентированные вблизи осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ , формируют распределения атомной плотности дейтерия в форме квадратов, а связи  $\text{N}-\text{D}$ , ориентированные вдоль пространственных диагоналей куба, — сферические распределения, которые уширены за счет либрационных колебаний ионов аммония. Наличие общей области у этих распределений показывает, что реориентации ионов аммония в  $\text{ND}_4\text{I}$  происходят за счет скачкообразных поворотов  $\text{N}-\text{D}$ -связей из положений, ориентированных вдоль пространственных диагоналей куба к положениям вблизи осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

Полученная геометрическая картина ориентационного беспорядка ионов аммония в  $\text{ND}_4\text{I}$  подтверждается также проведенными ранее исследованиями динамических характеристик ориентационного беспорядка в иодиде аммония методом спектроскопии квазиупругого рассеяния нейтронов [14]. Результаты этого исследования показали, что экспериментальные данные могут быть разумно интерпретированы только в предположении, что ионы аммония совершают скачкообразные

повороты на углы, меньшие  $90^\circ$ . Однако на основе динамических характеристик определить точное значение угла и построить геометрическую модель ориентационного беспорядка в иодиде аммония не удалось.

На примере двух рассмотренных примеров структуры неупорядоченных фаз в галогенидах аммония можно заключить, что несоответствие между локальной симметрией молекулы и симметрией ее ближайшего окружения в кристалле снимается за счет динамического ориентационного разупорядочения, при котором симметрия распределения атомной плотности молекулы полностью соответствует симметрии окружения.

#### 4. Заключение

Совместное применение стандартных методов (например, метода Ритвельда) и нетрадиционных методов структурного анализа, таких как метод обратного Монте-Карло, открывает широкие перспективы для исследования структуры сложных кристаллических систем с динамическим разупорядочением отдельных молекулярных групп или атомов. Стандартные методы позволяют построить структурную модель упорядоченного кристаллического "остова" и определить наиболее вероятные положения разупорядоченных молекулярных групп и атомов. Затем с помощью метода обратного Монте-Карло можно определить геометрию ориентационного беспорядка молекул или траектории диффузионного движения атомов в кристалле, а также определить характерные геометрические параметры диффузионных процессов и сравнить их с данными других экспериментальных методов.

Автор выражает искреннюю благодарность R.L. McGreevy, P. Zetterstrom и Д.П. Козленко, в сотрудничестве с которыми были выполнены описанные в статье исследования, а также руководству нейтронного источника ISIS Лаборатории Резерфорда–Эплтона (Великобритания) и нейтронной лаборатории NFL Studsvik (Швеция) за предоставленную возможность проведения экспериментов на установках этих лабораторий.

#### Список литературы

1. Wessels T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **121** 6242 (1999)
2. Rietveld H M *J. Appl. Cryst.* **2** 65 (1969)
3. Аксенов В Л, Балагуров А М *УФН* **166** 955 (1996)
4. McGreevy R L *Nucl. Instrum. Meth. A* **354** 1 (1995)
5. Баранов А И, Шувалов Л А, Щагина Н М *Письма в ЖЭТФ* **36** 381 (1982)
6. Белушкин А В *Кристаллография* **42** 549 (1997)
7. Belushkin A V et al. *Acta Cryst. B* **47** 161 (1991)
8. Belushkin A V, Carlile C J, Shuvalov L A *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 389 (1992)
9. Zetterström P et al. *Solid State Ionics* **116** 321 (1999)
10. Belushkin A V *Solid State Ionics* **125** 61 (1999)
11. Belushkin A V et al. *Physica B* **269** 297 (1999)
12. Lechner R E et al. *J. Chem. Phys.* **73** 934 (1980)
13. Paasch M et al. *Z. Phys. B: Cond. Mat.* **99** 339 (1996)
14. Goyal P S, Dasannacharya B A *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** 219 (1979)