

## Структура промежуточных фаз высокого давления тройных теллуридов свинца

В. В. Щенников<sup>+</sup>, С. В. Овсянников<sup>1)+\*</sup>, А. Ю. Манаков<sup>∇</sup>, А. Ю. Лихачева<sup>△</sup>, А. И. Анчаров<sup>□</sup>, И. Ф. Бергер<sup>+</sup>,  
М. А. Шеромов<sup>◇</sup>

<sup>+</sup>Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

\*The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

<sup>∇</sup>Институт неорганической химии Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>△</sup>Институт минералогии и петрографии Сибирского отд. РАН, 630090, Новосибирск, Россия

<sup>□</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>◇</sup>Институт ядерной физики Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 10 февраля 2006 г.

В камерах с алмазными наковальнями методом дифракции синхротронного излучения проведены исследования структуры фаз высокого давления у тройных теллуридов свинца  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $x = 0.29$ ),  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  ( $x = 0.05$ ) и нестехиометрических кристаллов  $Pb_{0.55}Te_{0.45}$ ,  $Pb_{0.45}Te_{0.55}$  при давлениях  $P$  до 14 ГПа. Выше 6 ГПа для всех образцов установлена орторомбическая структура промежуточной фазы высокого давления (пространственная группа  $Pnma$ ). Обсуждаются модели фазового перехода в  $PbTe$  из исходной структуры каменной соли в орторомбическую фазу, представляющую собой искаженный вариант  $NaCl$ , а также свойства этой фазы.

PACS: 07.35.+k, 61.10.Nz, 61.50.Ks, 62.50.+p, 81.40.Vw

Халькогениды свинца  $PbX$  ( $X - Te, Se, S$ ) являются узкощелевыми прямозонными полупроводниками (при комнатной температуре прямые щели  $E_g \approx 0.29, 0.27$  и  $0.41$  эВ, соответственно, в точке  $L$  зоны Бриллюэна), широко используемыми в технике для производства инфракрасных детекторов, фоторезисторов, лазеров, а также термоэлектрических преобразователей в области средних температур 300–1000 К [1]. При нормальных условиях халькогениды свинца кристаллизуются в кубической ГЦК структуре каменной соли (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ).

В диапазоне до 30 ГПа в халькогенидах свинца установлены два структурных превращения под действием давления [2–8]. Переходы интенсивно исследовались различными методами [3–17], и к настоящему моменту надежно установлена ОЦК структура типа  $CsCl$  у второй фазы высокого давления, появляющейся во всех  $PbX$  выше 13–21 ГПа [5–8]. Что же касается первой фазы высокого давления, реализующейся, начиная с 2.5–6 ГПа [5–8] (промежуточной между кубическими ГЦК и ОЦК решетками), то, относительно ее структуры до последнего времени не было полной ясности [3–9]. Предполагалось, что эта

промежуточная фаза высокого давления у всех халькогенидов свинца имеет структуру типа  $GeS$  (B16, пространственная группа  $Pbnm$ ), которую при нормальном давлении имеют более легкие халькогениды олова и германия [3–6]. Энергетически выгодной для кристаллов  $PbX$  может быть также близкая к  $GeS$  структура ТII (B33, пространственная группа  $Cmcm$ ) [9]. Экспериментальные исследования показали, что в  $PbS$  и  $PbSe$  реализуется  $GeS$ -тип решетки, но структура промежуточной фазы  $PbTe$  существенно отличается как от  $GeS$ , так и от ТII [5–8].

Недавно была предпринята новая попытка идентификации структуры промежуточной фазы  $PbTe$ , и для этого на двух синхротронных источниках с длиной волны 0.3738 и 0.4654 Å были проведены дифракционные эксперименты при давлении 6.5–6.7 ГПа [7]. Полученные порошковые дифрактограммы сопоставлялись с расчетом, проведенным методом Ритвелда (подгонка положения и формы линий), что позволило авторам [7] определить параметры элементарной ячейки в орторомбической структуре  $Pnma$ . Предложенная в [7] новая структура  $Pnma$  является другим вариантом искажения решетки каменной соли, чем структуры типа  $GeS$  и ТII, что предполагает и другой характер фазового перехода [7]. В работе [7] выска-

<sup>1)</sup>e-mail: sergey@issp.u-tokyo.ac.jp

зано предположение, что такая решетка сохраняется вплоть до перехода в ОЦК структуру типа CsCl при 16 ГПа. Известно, однако, что упругие напряжения способны существенно влиять на границы стабильности фаз и тип структуры у фаз высокого давления (см., например, [18]).

В тройных кристаллах  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $x = 0.29$ ) и  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  ( $x = 0.05$ ), и в кристаллах  $Pb_xTe_y$  с отклонением от стехиометрии при исследовании термоэлектрических свойств наблюдались фазовые переходы под давлением [17]. Изменение состава влияет на кристаллическую и электронную структуру PbTe, что используется в технологии получения кристаллов с заданными свойствами [1], но оно также может влиять и на границы фазовых переходов и тип реализующихся фаз. Структура фаз высокого давления этих материалов пока не исследована.

Цель настоящей работы – с помощью дифракции синхротронного излучения исследовать влияние замещения (оловом, марганцем) и нестехиометрии на фазовые переходы и структуру промежуточной фазы высокого давления теллурида свинца в широком диапазоне давлений до 14 ГПа.

Измерения проводились при комнатной температуре в камере с алмазными наковальнями [19, 20] на станции 4-го канала ускорителя ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН [20] в монохроматическом излучении с длиной волны 0.3675 Å. Для регистрации дифрагированного излучения использовался “image plate”-детектор MAR-3450. В некоторых случаях для улучшения качества порошковых дифрактограмм использовался метод “качания” камеры с исследуемым образцом вокруг одной оси на угол от  $-3^\circ$  до  $+3^\circ$ . Для измерения давления в передающей среде (смесь метилового и этилового спиртов в пропорции 4:1) в отверстие диаметром  $\sim 0.2$  мм в сжимаемой прокладке из нержавеющей стали вместе с измельченным образцом помещали 2–3 крупинки рубина и кусочек серебра. Давление определялось по изменению параметра решетки серебра [19, 20] и по сдвигу линии люминесценции рубина [21, 22]. Погрешность определения давления не превышала 0.1 ГПа. Спектры люминесценции рубина возбуждались зелёной линией 514.5 нм аргонового лазера и анализировались на КР спектрометре DILOR OMARS 89 с детектором CCD Princeton Instr. LN/CCD1100PB. Дифракционные данные анализировались с помощью программы профильного анализа FULLPROF (метод Ритвелда) [23]; для уточнения параметров элементарной ячейки также использовалась программа XLAT [24].

У всех взятых для исследований образцов при давлениях до 5 ГПа сохранялась исходная структу-

ра каменной соли  $Fm\bar{3}m$  (рис.1a,b). В кристалле  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $x = 0.29$ ), начиная с давления 6.05 ГПа, наряду с рефlekсами фазы NaCl, появились несколько дополнительных пиков при  $\sim 7, 7.5, 8.5^\circ$  и т.д. (рис.1a), которые были проиндцированы в ромбической структуре  $Pnma$  [7]. При давлении 7.82 ГПа основные пики принадлежали уже этой новой фазе (рис.1c). Параметры решетки и позиции атомов близки к значениям, полученным для бинарного соединения PbTe при 6.7 ГПа [7]:  $a = 8.117 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.44 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.269 \text{ \AA}$ ,  $x(\text{Pb}) = 0.5691$ ,  $z(\text{Pb}) = -0.1791$ ,  $x(\text{Te}) = 0.8416$ ,  $z(\text{Te}) = 0.8861$ . В отличие от других исследованных образцов *p*-типа, этот состав вел себя как полуметалл с положительным значением термоэдс, слабо изменяющимся под действием давления [17]. На зависимостях термоэдс от давления структурный фазовый переход  $Fm\bar{3}m \rightarrow Pnma$  был слабо заметен [17].

В кристалле  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  ( $x = 0.05$ ) не было явных признаков образования структуры  $Pnma$  до 6.73 ГПа. Согласно результатам термоэлектрических исследований [17], фазовый переход в этом образце начинается около 6 ГПа. Структура промежуточной фазы образца  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  исследовалась в двух циклах измерений: в одном – при давлениях 10.4, и 13.9 ГПа, а в другом – при 13.0 ГПа. Для нее также был установлен тип  $Pnma$  (рис.2).

Для нестехиометрических образцов  $Pb_{0.55}Te_{0.45}$  появление орторомбической фазы  $Pnma$  было заметно уже при давлении 5.31 ГПа, а при 6.39 ГПа эта фаза становилась основной (на рисунке не показано). В образце с избытком теллура  $Pb_{0.45}Te_{0.55}$  присутствие орторомбической фазы  $Pnma$  было обнаружено на дифракционных спектрах при 6.53 ГПа (на рисунке не показано). При 7.44 ГПа наблюдалась неплохая сходимость подгоночной кривой и экспериментального дифракционного спектра (рис.3). Таким образом, фазовый переход в PbTe с избытком свинца начинается и заканчивается при меньшем давлении, чем в образце с избытком теллура.

Дифрактограммы промежуточной фазы не были полностью идентичны расчетным интенсивностям для структурного типа  $Pnma$ ; особенно это относится к пику вблизи  $11^\circ$  (рис.1c,2,3). Вероятно, поэтому получился некоторый разброс параметров  $a$  и  $b$  для  $Pnma$ -фазы образца  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  в интервале давлений 10–14 ГПа (рис.4). В работе [7] такое расхождение расчетных и экспериментальных интенсивностей связывалось с градиентом давления на границах зерен PbTe, и оно, действительно, уменьшилось после длительного (14 ч) отжига образца при температуре  $T = 200^\circ\text{C}$  под давлением [7]. В целом, для всех ис-

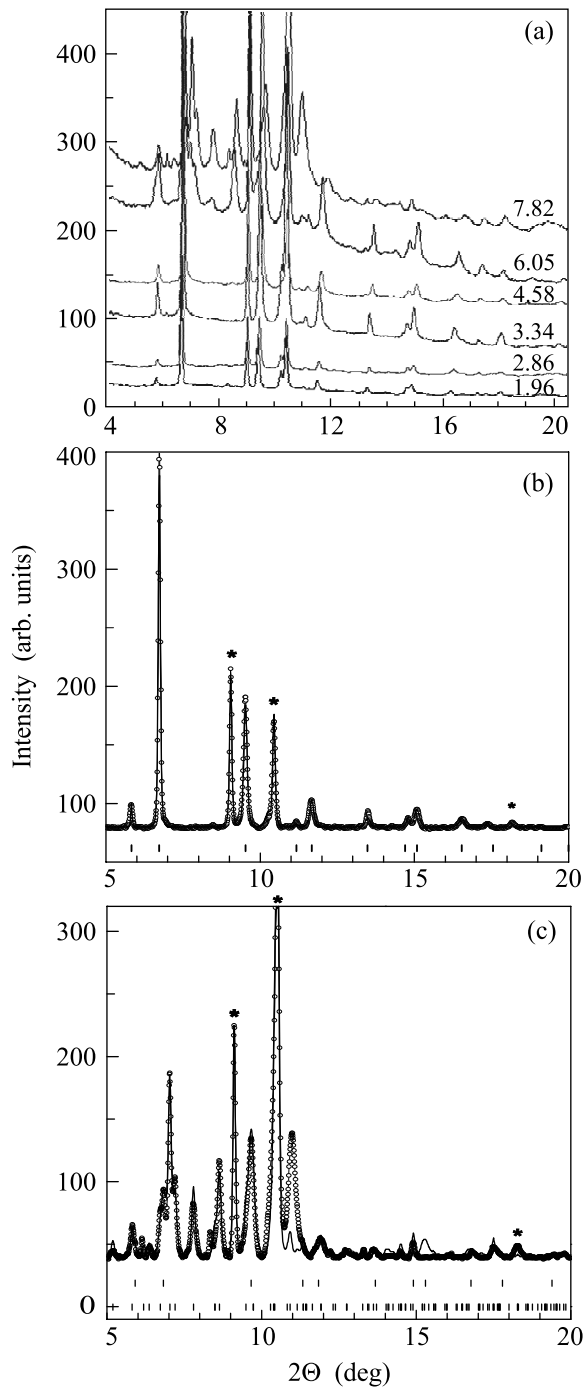


Рис.1. Дифрактограммы образца  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  ( $x = 0.29$ ), снятые при комнатной температуре: (a) при увеличении давления (указано возле кривых, в ГПа); (b) при  $P = 4.58$  ГПа; штрихи показывают позиции рефлексов для структуры NaCl. Ниже показана разность экспериментальной и расчетной зависимостей. Звездочками отмечены пики серебра; (c) при  $P = 7.82$  ГПа; под дифрактограммой показаны позиции рефлексов, рассчитанные для структур NaCl (верхние штрихи) и  $Pnma$  (нижние). Звездочками отмечены пики серебра

Параметры решетки и позиции атомов (рис.3) для образца  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  при 13.0 ГПа:  $a = 7.858 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.462 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.141 \text{ \AA}$ ,  $x(\text{Pb}) = 0.5805$ ,  $z(\text{Pb}) = -0.1733$ ,  $x(\text{Te}) = 0.8680$ ,  $z(\text{Te}) = 0.8571$  (рис.3).

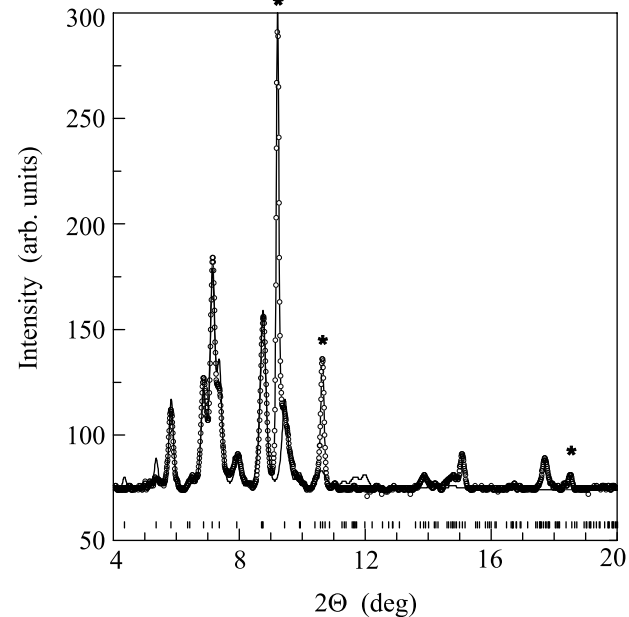


Рис.2. Дифрактограмма образца  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $x = 0.05$ ) при комнатной температуре и  $P = 13.0$  ГПа при увеличении давления. Точки – экспериментальные данные, сплошная кривая – расчет для структуры  $Pnma$ . Штрихами показаны расчетные положения рефлексов для фазы  $Pnma$ . Звездочками отмечены пики серебра

следованных кристаллов параметры ячейки и позиции атомов у промежуточной фазы высокого давления типа  $Pnma$  (рис.4) получились приблизительно такими же, как и в бинарном соединении  $\text{PbTe}$  [7].

Согласно данным термоэлектрических исследований [17], давление фазового перехода в промежуточную фазу в тройных и нестехиометрических кристаллах теллурида свинца зависит от состава, но из-за большого шага изменения давления в дифракционных экспериментах сдвиг давления перехода трудно зарегистрировать. Из структурных данных для исходной NaCl-фазы можно видеть, что сжимаемость образца  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  выше, чем у других материалов (рис.4).

Результаты измерений показали, что в исследованных тройных и нестехиометрических кристаллах на основе  $\text{PbTe}$  выше 6 ГПа реализуется промежуточная фаза со структурой  $Pnma$ , предложенной в работе [7]. Параметры этой фазы связаны с исходной структурой NaCl следующими соотношениями:  $a(Pnma) = \sqrt{2} \cdot a(\text{NaCl})$ ,  $b(Pnma) = (\sqrt{2}/2) \cdot a(\text{NaCl})$ ,  $c(Pnma) = a(\text{NaCl})$ ; начало координат элементарной ячейки – в точке  $(1/4, 1/2, 3/4)$ , оси  $a$  и  $b$

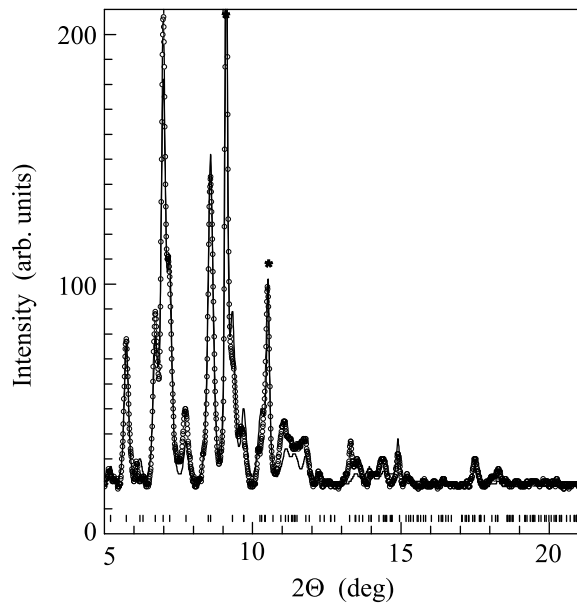


Рис.3. Дифрактограмма образца  $\text{Pb}_{0.45}\text{Te}_{0.55}$  при комнатной температуре и  $P = 7.44$  ГПа при увеличении давления. Точки – экспериментальные данные, сплошная кривая – расчет для структуры  $Pnma$ . Штрихами показаны расчетные положения рефлексов для фазы  $Pnma$

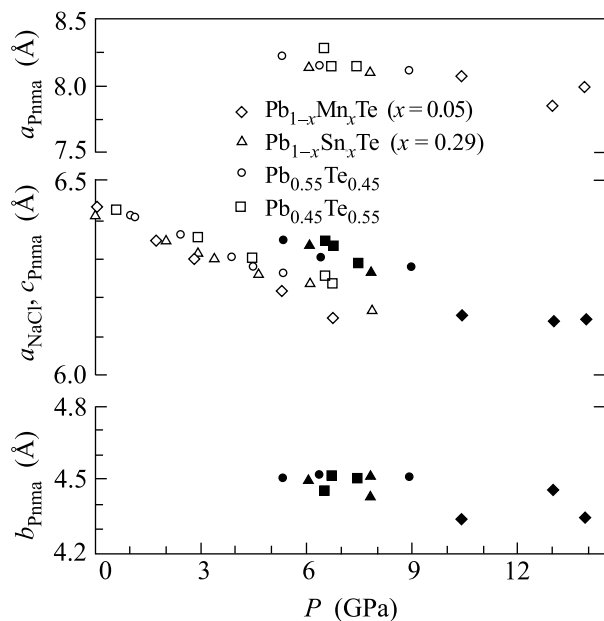


Рис.4. Зависимость параметров решетки от давления (при увеличении) для тройных и нестехиометрических кристаллов теллурида свинца. Светлые символы относятся к исходной фазе каменной соли, темные – к фазе  $Pnma$

ориентированы вдоль направлений типа  $(110)$  исходной фазы [7]. В плоскости  $(a, c)$  атомы смещены по сравнению с  $\text{NaCl}$ -фазой [7], что приводит к допол-

нительному изменению параметров. Определенный из дифракционных данных параметр  $a$  меньше на 5–6%, а параметр  $b$  – на  $\sim 1.5$ –2% больше приведенных выше расчетных значений (рис.4). Параметр  $c$  в точке фазового перехода увеличивается примерно на  $\sim 1\%$  по сравнению с параметром  $a$  исходной фазы (рис.4).

В структуре  $Pnma$  [7] происходит удвоение периода исходной  $\text{NaCl}$ -решетки вдоль оси  $[\bar{1}10]$ ; при этом наибольшие атомные смещения – в направлении  $[001]$ . Для сравнения, в структуре типа  $\text{GeS}$  период исходной  $\text{NaCl}$ -решетки удваивается вдоль оси  $[001]$ , а максимальное смещение атомов происходит в направлении  $[\bar{1}10]$  [3, 4, 7]. В квазитетрагональной (фактически – также орторомбической) структуре, предложенной для описания промежуточной фазы  $\text{PbTe}$  в работе [6], удвоение периода происходит и вдоль оси  $[\bar{1}10]$ , и вдоль оси  $[001]$  [6, 7]. Таким образом, новая структура промежуточной фазы, как и ранее рассматриваемые структуры, получается из решетки каменной соли путем искажения, приводящего к удвоению периода [7].

Фазовые переходы под действием давления в халькогенидах свинца рассматривались в рамках нескольких теоретических моделей. Ранее  $Pnma$  структура не предполагалась в качестве промежуточной между  $\text{NaCl}$ - и  $\text{CsCl}$ -решетками и основное внимание уделялось структурным типам  $\text{GeS}$  и  $\text{TiI}$ , которые реализуются в более легких халькогенидах олова и германия [9]. Расчеты стабильности показали преимущества  $Pnma$  и  $\text{TiI}$  структур перед  $\text{GeS}$  [9,7]. Однако точность подобных вычислений ограничена из-за малой разности энергий различных фаз (сравнимой с точностью вычислений) [7], а также из-за значительного влияния упругих напряжений [18].

В работах [25, 26] рассмотрена неустойчивость некоторых элементарных и бинарных систем по отношению к пайерлсовскому искажению решетки под действием давления. Для элементов V, VI и VII групп и их бинарных аналогов энергетически выгодно искажение решетки с увеличением ее периода соответственно в 2, 3 и 6 раз [25, 26]. Выигрыш в полной энергии может быть достигнут за счет расщепления зоны проводимости (на 2, 3, 6 подзон) и образования запрещенной зоны на уровне Ферми. Понижение энергии из-за уменьшения энергии электронов ниже возникшей энергетической щели  $2\Delta E$  на уровне Ферми  $E_F$  (энергия свободных состояний при этом повышается) имеет вид  $\Delta E = -(\Psi^2/W) \cdot \ln(W/\Psi)$ , где  $W$  – ширина зоны,  $\Psi$  – амплитуда потенциала для электронов с волновым вектором  $2k_F$  [27]. Искажение энергетически выгодно при условии, что пони-

жение энергии превышает энергию упругой деформации решетки.

Соединения IV и VI групп, в том числе халькогениды свинца являются изоэлектронными аналогами элементов V группы, и в этих двух классах материалов структурные фазовые превращения и реализующиеся типы структур являются схожими [3–6]. В теллуриде свинца с ростом давления ( $P \geq 3$  ГПа) происходит перекрытие прямой запрещенной щели в точке  $L$  зоны Бриллюэна, то есть реализуется почти металлическое (бесщелевое) состояние [10–17], поэтому, в соответствии с моделью, энергетически выгодным может быть удвоение периода решетки [25], что и происходит при переходе в структуру  $Pnma$ . Образование небольшой полупроводниковой щели в промежуточной фазе бинарного и тройных соединений на основе  $PbTe$  подтверждается данными термоэлектрических исследований [14–17]. В рамках этой модели электронная структура и свойства промежуточной фазы не должны сильно различаться для всех упомянутых типов структур  $Pnma$ ,  $GeS$  и  $TlI$ . Так, например, в работе [28] в орторомбической фазе высокого давления  $PbTe$  наблюдались спектры комбинационного рассеяния света, схожие по частотам и значениям параметра Грюнайсена со структурным типом  $GeS$ . Единственным отличием от  $GeS$  было смягчение одной частоты под давлением, что, вероятно, отражает различие характера связей атомов в решетках  $GeS$  и  $Pnma$ . В то же время совпадение для большинства других частот [28] показывает близкое сходство этих структур. Электрофизические свойства  $GeS$  и  $Pnma$  структур различаются более существенно, что можно видеть на примере  $PbS$  и  $PbSe$ , где переход в промежуточную фазу (со структурой  $GeS$  [7]) сопровождается скачком сопротивления на несколько порядков [10]. В  $PbTe$  сопротивление при фазовом переходе в структуру  $Pnma$  увеличивается менее чем на порядок [10]. Оцененная из данных термоэдс величина полупроводниковой щели у фазы высокого давления  $PbTe$  значительно меньше, чем у  $PbSe$  и  $PbS$  [10].

Исследования нейтронного рассеяния под давлением в  $PbTe$  позволили обнаружить размягчение ТА-фононов в  $NaCl$ -фазе в направлениях [100] и [110], что отражает характер перестройки решетки при фазовом переходе из структуры  $NaCl$  в  $Pnma$  [7]. В работах [29, 30] фазовые переходы в соединениях IV и VI групп связывались с электрон-фононной неустойчивостью, возникающей при перекрытии не прямых щелей в электронном спектре. Тип искажения исходной структуры в данной модели определяется положением перекрывающихся экстремумов в зоне Бриллюэ-

на. Согласно этой модели, орторомбическая структура теллурида свинца получается из кубической структуры каменной соли сжатием вдоль осей типа [011], что соответствует структурным данным [29, 30].

В заключение отметим, что из дифракционных данных давление первого фазового превращения как в бинарном [7], так и в тройных теллуридах свинца (данные настоящей работы) получается несколько выше, чем в других методах испытаний [17]. Так, из данных сжимаемости [2], комбинационного рассеяния света [28] и электрофизических измерений [3, 4] переход  $PbTe$  в орторомбическую фазу виден уже при 4.5 ГПа, когда из дифракционных данных он еще не замечен [7, 28].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 04-02-16178) и Сибирского отделения РАН (Интеграционный проект # 43). С.В.О. благодарит Japan Society of the Promotion of Science (JSPS) за финансовую поддержку. Авторы выражают благодарность В.Г.Гук за предоставленные образцы.

1. Ю. И. Равич, Б. А. Ефимов, И. А. Смирнов, *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца*, М.: Наука, 1968.
2. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **76**, 55 (1948).
3. С. С. Кабалкина, Н. Р. Серебряная, Л. Ф. Верещагин, ФТТ **10**, 733 (1968).
4. Л. Ф. Верещагин, С. С. Кабалкина, *Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении*, М.: Наука, 1979.
5. T. Chattopadhyay, H. G. Von Schnering, W. A. Grosshans, and W. A. Holzapfel, Physica B&C **139–140**, 356 (1986).
6. A. Onodera, Y. Fujii, and S. Sugai, Physica B&C **139–140**, 240 (1986).
7. G. Rousse, S. Klotz, A. M. Saitta et al., Phys. Rev. B **71**, 224116 (2005).
8. J. Maclean, P. D. Hatton, R. O. Piltz et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **97**, 354 (1995).
9. R. Ahuja, Phys. Stat. Sol. (b) **235**, 341 (2003).
10. В. В. Щенников, С. В. Овсянников, Письма в ЖЭТФ **74**, 546 (2001).
11. V. V. Shchennikov and S. V. Ovsyannikov, Solid State Commun. **121**, 323 (2002).
12. S. V. Ovsyannikov and V. V. Shchennikov, Physica E **17**, 546 (2003).
13. V. V. Shchennikov and S. V. Ovsyannikov, Phys. Stat. Sol. (b) **235**, 288 (2003).
14. В. В. Щенников, С. В. Овсянников, Письма в ЖЭТФ **77**, 93 (2003).

15. V. V. Shchennikov and S. V. Ovsyannikov, *Solid State Commun.* **126**, 373 (2003).
16. S. V. Ovsyannikov, V. V. Shchennikov, Y. S. Ponosov et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 1151 (2004).
17. S. V. Ovsyannikov and V. V. Shchennikov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 3231 (2004).
18. В. В. Щенников, С. В. Овсянников, Б. Н. Гощицкий, *Письма в ЖЭТФ* **81**, 203 (2005).
19. S. V. Goryainov and I. A. Belitsky, *Phys. Chem. Min.* **22**, 443 (1995).
20. A. I. Ancharov, A. Y. Manakov, N. A. Mezentsev et al., *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **470**, 80 (2001).
21. R. G. Munro, G. J. Piermarini, S. Block, and W. B. Holzapfel, *J. Appl. Phys.* **57**, 165 (1985).
22. H. K. Mao, J. Xu, and P. M. Bell, *J. Geophys. Res.* **91**, 4673 (1986).
23. J. Rodrigues-Corvajal, *Physica B&C* **192**, 55 (1993).
24. B. Rupp, *Scripta Metallurgica* **22**, 1 (1988).
25. Б. А. Волков, О. А. Панкратов, С. В. Пахомов, *ЖЭТФ* **86**, 2292 (1984).
26. J. P. Gaspard, F. Marinelly, and A. Pellegatti, *Europhys. Lett.* **3**, 1095 (1987).
27. В. А. Кульбачинский, *Двумерные, одномерные, нульмерные решетки и сверхструктуры*, М.: Физический факультет МГУ, 1998.
28. S. Ves, Y. A. Pusep, K. Syassen, and M. Cardona, *Solid State Commun.* **70**, 257 (1989).
29. А. М. Альтшуллер, Ю. Х. Векилов, Г. Р. Умаров, *Письма в ЖЭТФ* **21**, 118 (1975).
30. А. М. Альтшуллер, Ю. Х. Векилов, Г. Р. Умаров, *ФТТ* **18**, 2577 (1976).