Письма в ЖЭТФ, том 101, вып. 8, с. 563 – 568

Роль анизотропии и спин-орбитального взаимодействия в оптических и диэлектрических свойствах соединений BiTeI и BiTeCl

И. П. Русинов[a,b1)], *О. Е. Терещенко*[b,c,d], *К. А. Кох*[b,d,e], *А. Р. Шахмаметова*[d], *И. А. Азаров*[c,d], *Е. В. Чулков*[a,b,f,g]

[a] *Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия*

[b] *С.-Петербургский государственный университет, 198504 С.-Петербург, Россия*

[c] *Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[d] *Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

[e] *Институт геологии и минералогии им. Соболева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[f] *Departamento de Fisica de Materiales UPV/EHU, 20080 San Sebastián, Basque Country, Spain*

[g] *Centro de Fisica de Materiales CFM–MPC, Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, 20080 San Sebastian/Donostia, Basque Country, Spain*

Поступила в редакцию 10 марта 2015 г.

Теоретически в рамках нестационарной теории функционала электронной плотности, а также экспериментально методом спектральной эллипсометрии исследованы диэлектрические и оптические свойства полупроводниковых соединений BiTeI и BiTeCl. Обнаружены анизотропия диэлектрических констант в длинноволновом пределе и дисперсии объемных плазмонов σ и $\sigma+\pi$ в продольных и поперечном направлениях кристаллов. Показано, что учет спин-орбитального взаимодействия в данных системах является необходимым для получения согласия теории с результатами оптических измерений.

DOI: 10.7868/S0370274X15080019

В последнее время пристальное внимание исследователей привлекает возможность управления спиновой степенью свободы электронов внешним электрическим полем. На данной основе можно создавать устройства спинтроники [1, 2]. Очевидными кандидатами на реализацию таких устройств являются системы, в которых важную роль играет спин-орбитальное взаимодействие (СОВ), связывающее спиновые и орбитальные моменты электронов, в частности теллурогалоиды висмута, поскольку в них наблюдается гигантское спин-орбитальное расщепление электронных состояний [3]. Электронная структура теллурогалоидов висмута как в объеме, так и на поверхности достаточно подробно изучена [3–15]. Для практических применений данных соединений важное значение имеет изучение их оптических и диэлектрических свойств. До настоящего времени такие исследования в основном проводились в низкоэнергетической области электронных переходов до энергий 1–2 эВ [16–21]. Электронные переходы больших энергий малоизучены.

Данное письмо посвящено исследованию оптических и диэлектрических свойств теллурогалоидов BiTeI и BiTeCl в области оптических переходов вплоть до энергий 30 эВ. В работе теоретически получены три компоненты комплексной диэлектрической функции (ДФ), соответствующие трем направлениям осей координат. На их основе рассчитаны функция потерь (ФП), а также показатели поглощения и преломления (k и n). Показано, что на рассматриваемые величины влияет ряд факторов: выбранное направление в пространстве, эффекты локального поля (ЭЛП), учет спин-орбитального взаимодействия (СОВ), выбор обменно-корреляционного функционала (ОКФ).

Во всем диапазоне энергий были обнаружены значительные отличия между продольными (a^*, b^*) и поперечной (c^*) компонентами ДФ. Вне зависимости от направления значительный вклад в ДФ связан с ЭЛП, что объясняется неоднородностью электронного газа вследствие слоистого характера кристаллической структуры BiTeI и BiTeCl. В области до 5 эВ важное значение имеет учет СОВ, что связано с вкладом в электронный спектр вблизи запрещенной щели релятивистских эффектов. Кроме того, в диапазоне энергий до 1.5 эВ существует зависимость от выбора ОКФ. Все указанные факторы сказываются на получаемых диэлектрических констан-

1) e-mail: rusinovip@gmail.com

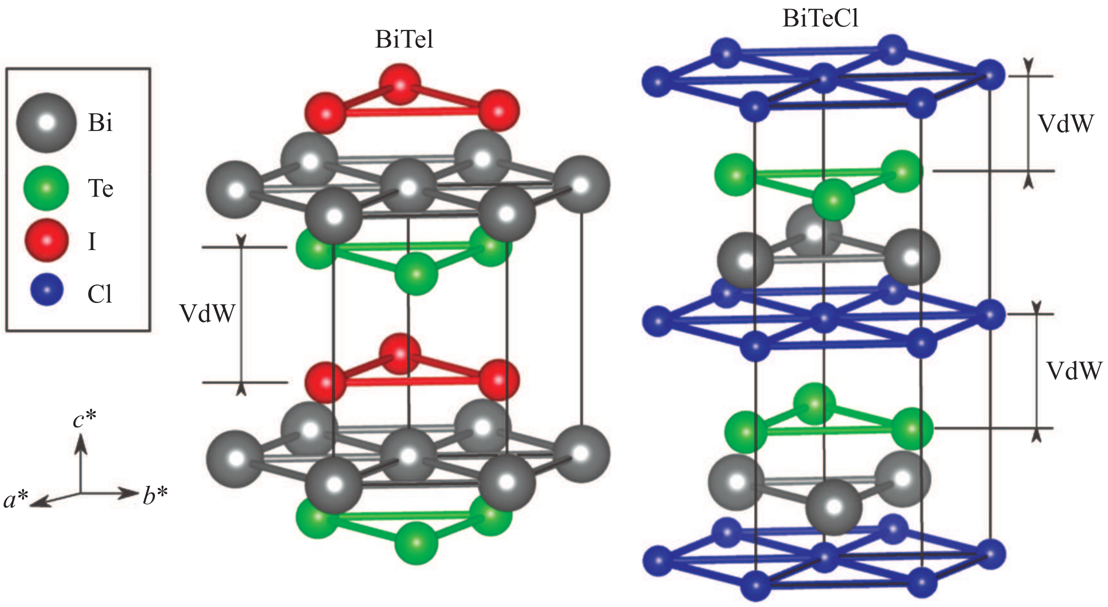

Рис. 1. Кристаллическая структура исследуемых соединений BiTeI и BiTeCl. Указаны элементарные ячейки, а также промежутки со связями Ван-дер-Ваальса (VdW)

тах ($\epsilon(\omega = 0)$) (ДК). При этом учет СОВ значительно улучшает согласие результатов оптических измерений с выполненными расчетами. Вклад экситонных эффектов, связанных с многочастичным рассеянием электронов, в получаемые диэлектрические и оптические свойства отсутствует.

Теоретическая часть работы была выполнена при помощи программного кода ELK [22]. Оптические и диэлектрические свойства исследуемых в работе соединений были получены в рамках нестационарной теории функционала электронной плотности с ядром, соответствующим приближению хаотических фаз [23] (RPA-ядром), а также с bootstrap-ядром, которое позволяет точно исследовать экситонные эффекты в широком спектре материалов [24]. Энергетический спектр состояний был получен в рамках полнопотенциального метода линеаризованных присоединенных плоских волн (FLAPW). Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в рамках приближения локальной плотности (LDA) [25] и обобщенного градиентного приближения (GGA) [26]. Количество плоских волн в базисе соответствовало величине волнового вектора 3.0 а.е.$^{-1}$. Разложение плоских волн по сферическим гармоникам внутри "muffin tin"-сферы производилось вплоть до углового момента $l = 12$. Выбранная гамма-центрированная сетка k-точек имела размерность $8 \times 8 \times 8$ для BiTeI и $8 \times 8 \times 4$ для BiTeCl. Базис FLAPW был расширен локальными орбиталями для учета полуостовных d-состояний, а также высоколежащих незанятых состояний всех атомов вплоть до углового момента $l = 3$. Таким образом, валентными являются 48 и 96 электронов на элементарную ячейку для BiTeI и BiTeCl соответственно. Расчеты диэлектрической функции были выполнены с учетом незанятых состояний вплоть до энергии 40 эВ выше уровня Ферми. В исследуемой области энергии увеличение количества незанятых состояний не сказывается на получаемых результатах.

Рассчитанные величины, характеризующие исследуемые свойства, тесно связаны с особенностями кристаллической структуры BiTeI и BiTeCl, которая представляет собой последовательность трехслойных блоков вдоль оси c^* (рис. 1), разделенных промежутками со связями Ван-дер-Ваальса. Таким образом, существующая в данных соединениях кристаллическая анизотропия выделяет два направления в плоскости ($a^*\, b^*$) и направление, перпендикулярное c^*. Кроме того, данные соединения не имеют центра инверсии, что приводит к спин-орбитальному расщеплению в их электронных спектрах. Существует различие кристаллических структур рассматриваемых соединений. Бесконечная структура BiTeI может быть получена трансляцией трехатомных слоев, а BiTeCl — шестиатомных. Поэтому элементарные ячейки BiTeI и BiTeCl содержат 3 и 6 атомов соответственно.

Эллипсометрические измерения [27] проводились на спектральном комплексе ЭЛЛИПС-1891 с ксеноновой газоразрядной лампой. Ошибка измерения эл-

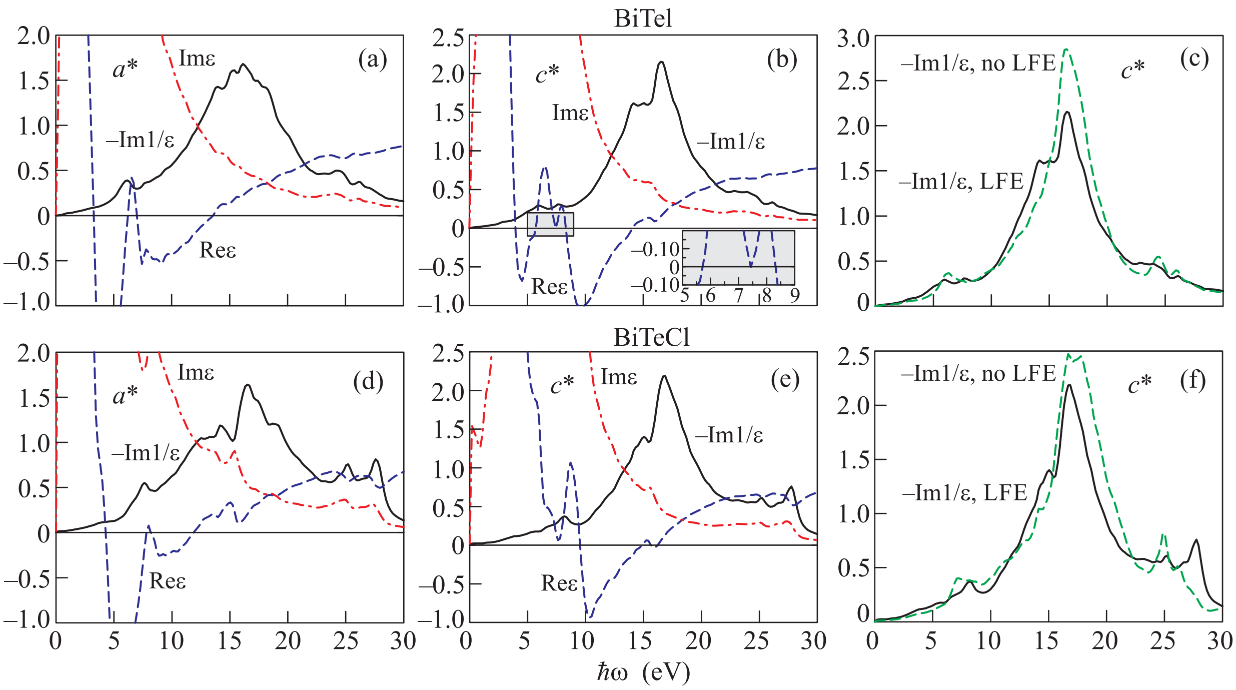

Рис. 2. (Цветной онлайн) Основные диэлектрические характеристики соединений BiTeI и BiTeCl в области энергий до 30 эВ. (a) – Черная сплошная линия соответствует ФП, синяя штриховая и красная штрихпунктирная — действительной и мнимой частям ДФ. Результаты представлены для BiTeI и a^*-направления. В расчете учтены ЭЛП. (b) – То же, что и на панели a для c^*-направления. На вставке – окрестность σ-плазмонов. (c) – Черная сплошная линия соответствует ФП с учетом ЭЛП (LFE), зеленая штриховая — без учета ЭЛП (no LFE) вдоль c^*-направления. (d–f) – То же, что и на панелях a–c, для BiTeCl

липсометрических углов в исследуемой области спектра не превышала 0.05°. В случае показателей поглощения и преломления она составила 2 % (5 %) для BiTeI (BiTeCl). Рост кристаллов исследуемых соединений проводился модифицированным методом Бриджмена [28, 29]. При этом BiTeCl представлял собой монокристаллические пластинки, ориентированные плоскостью (001) параллельно оси роста, тогда как BiTeI состоял из одного или нескольких монокристаллов. Рентгенофазовый анализ показал полное совпадение с эталонными рентгенограммами данных соединений.

На рис. 2 приведены основные диэлектрические характеристики соединений BiTeI и BiTeCl в области энергий до 30 эВ. В функциях потерь для данных соединений можно выделить три области, в которых наблюдаются пики: 6–7 эВ (соответствует σ-плазмонам), 16–17 эВ (соответствует $\sigma+\pi$-плазмонам) и 24–26 эВ. Наиболее низкие по энергии пики, отвечающие σ-плазмонам, являются менее широкими. Это обусловливается бо́льшей производной действительной части ДФ в соответствующем интервале энергий. В случае BiTeI учет ЭЛП приводит к возникновению двойного пика σ-плазмонов (рис. 2b). Резонансы, отвечающие $\sigma+\pi$-плазмонам, имеют протяженность в диапазоне энергий порядка 5 эВ на половине высоты пика. Также отметим, что поведение действительной и мнимой частей ДФ при энергиях, больших энергий $\sigma+\pi$-плазмонов, соответствуют газу свободных электронов, т.е. действительная часть в пределе высоких энергии стремится к единице, а мнимая – к нулю. Небольшие отклонения от такого поведения наблюдаются в области 24–26 эВ. Причиной этого являются оптические переходы с полуостовных состояний атомов (5d-состояния висмута и 4d-состояния теллура и йода) на незанятые состояния. Подобный эффект влияния полуостовных электронов также наблюдался для свинца [30]. Свет с энергией, соответствующей энергии σ-плазмонов, а также большей энергии $\sigma+\pi$-пиков, может свободно проходить сквозь образец.

Энергия σ-плазмонов вдоль направления c^* лежит выше их энергии в направлениях в плоскости (см. табл. 1), за исключением случая BiTeCl без учета ЭЛП. Положения $\sigma+\pi$-пиков не зависят от выбранного направления, т.е. по мере увеличения частоты света в области большей энергии пиков σ-

Таблица 1

Энергии σ- и $\sigma+\pi$-плазмонов, полученные без учета и с учетом ЭЛП (w/o LFE и LFE соответственно) на основе расчета продольных (a^*, b^*) и поперечной (c^*) компонент ДФ в соединениях BiTeI и BiTeCl

	w/o LFE		LFE	
	a^*, b^*	c^*	a^*, b^*	c^*
BiTeI				
σ	5.72	6.32	6.1	6.4; 7.9
$\sigma+\pi$	16.4		15.6	
BiTeCl				
σ	7.3		7.6	8.16
$\sigma+\pi$	17.7		16.0	

плазмонов исследуемые материалы становятся прозрачными сразу во всех направлениях. Вклад ЭЛП приводит к смещению пиков в сторону больших энергий для σ-плазмонов и к обратному эффекту для $\sigma+\pi$-плазмонов. Последнее отражено на рис. 2c и f.

Описанные возбуждения в BiTeI и BiTeCl, которым соответствуют пики в ФП, являются коллективными эффектами в плазме валентных электронов. Указанные особенности в поведении диэлектрических свойств имеют аналоги в ряде других слоистых материалов. Так, в случае топологического изолятора Bi_2Se_3, а также графита σ- и $\sigma+\pi$-пики наблюдаются при энергиях 7, 17 и 7, 27 эВ соответственно [31, 32]. Согласно правилу сумм можно найти плотность электронов, вовлеченных в возбуждение (n_{eff}) [32]. В рассматриваемых соединениях области σ-плазмонов соответствует плотность $n_{\text{eff}} = 2$ электрона на атом. В это значение вносят вклад только σ-электроны. При энергии, соответствующей $\sigma+\pi$-плазмонам, в эффективную плотность вовлечены $n_{\text{eff}} = 3$ электрона на атом. Среди них вклад π-электронов составляет один электрон на атом.

Интегральной характеристикой исследуемых свойств в данных соединениях является диэлектрическая константа. Она зависит от всех рассмотренных в работе факторов: СОВ, ЭЛП, ОКФ, а также направления в кристалле. Результаты, полученные при ее исследовании, приведены в табл. . Прежде всего рассмотрим анизотропию диэлектрических свойств. Из таблицы видно, что наибольшие различия в значениях ДК наблюдаются между компонентами в плоскости (a^*, b^*) и перпендикулярной ей компонентой c^*. Значения ДК вдоль направления c^* во всех случаях меньше, чем в плоскости, что обусловлено большей плотностью электронов в слоях, которые образуют данные соединения. Еще одним важным фактором, влияющим на ДК, являются

Таблица 2

Диэлектрические константы ($\epsilon(\omega=0)$) в продольных и поперечном направлениях для BiTeI и BiTeCl, полученные с учетом и без учета ЭЛП (LFE и w/o LFE соответственно), а также с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия (SOC и w/o SOC соответственно)

	LFE		w/o LFE	
	a^*, b^*	c^*	a^*, b^*	c^*
BiTeI (LDA)				
SOC	27.5	13.7	28.7	18.2
w/o SOC	17.7	11.9	18.9	16.4
BiTeI (GGA)				
SOC	24.4	12.6	26.0	16.9
w/o SOC	16.5	11.0	17.5	15.3
BiTeCl (LDA)				
SOC	19.3	10.0	20.3	13.1
w/o SOC	13.5	7.6	14.4	11.0
BiTeCl (GGA)				
SOC	16.5	8.7	18.2	12.2
w/o SOC	11.8	7.3	13.3	10.9

ЭЛП, при учете которых ее значение уменьшается во всех направлениях кристалла. При этом для компонент ДФ в плоскости данное уменьшение составляет 4–9 %, а вне плоскости – 24–27 %. Такое различие объясняется большей неоднородностью кристаллической структуры вне плоскости. Влияние ОКФ на получаемую ДК имеет место вследствие различий в получаемой ширине запрещенной щели при расчете электронного спектра. Заметная недооценка щели в рамках приближения локальной плотности приводит к увеличению значений ДК во всех случаях. Более точный расчет электронного спектра, например проведенный в рамках GW-приближения, ведет к дальнейшему росту ДК. Эффект влияния ОКФ на получаемую ДФ в данных соединениях исследовался также в работе [7].

Отдельно в работе было уделено внимание исследованию свойств, связанных с электронными переходами с энергиями в области 1–5.5 эВ, включающей область видимого света. Методом спектральной эллипсометрии были измерены зависимости показателей поглощения и преломления (k и n) от энергии фотона. На основе полученных кривых был найден спектр отражения R: $R = [(n-1)^2 + k^2]/[(n+1)^2 + k^2]$. Эти величины связаны с теоретическими результатами известными соотношениями: $\mathrm{Im}\,\epsilon = 2nk$ и $Re\,\epsilon = n^2 - k^2$.

На рис. 3 приведены полученные как теоретически, так и экспериментально энергетические зависи-

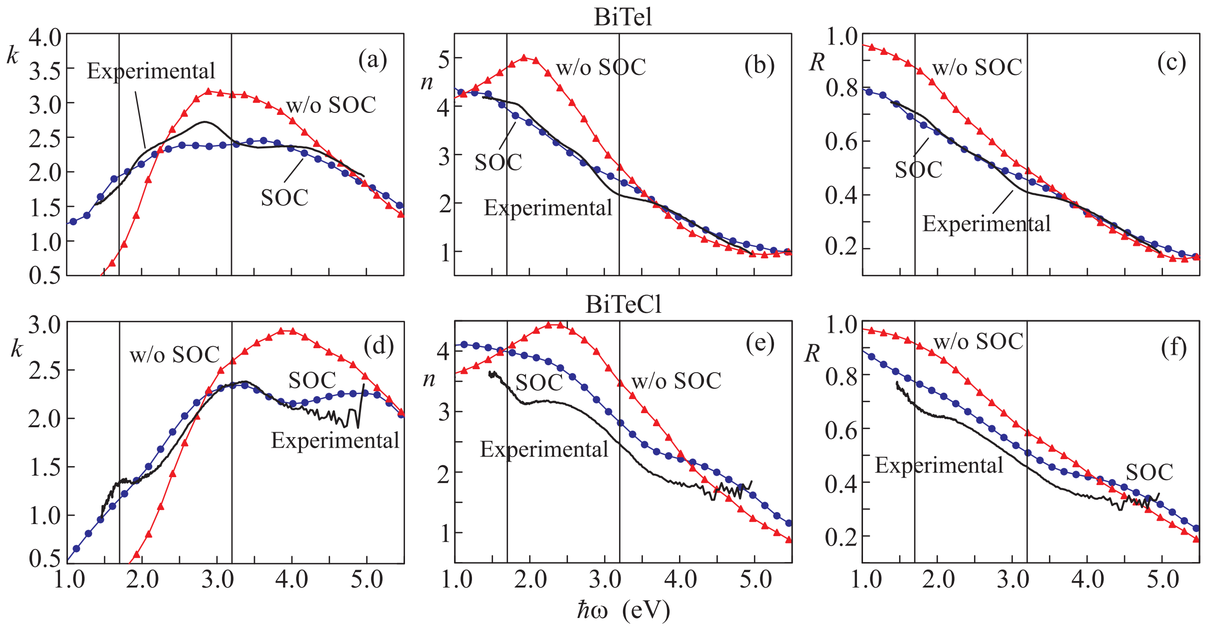

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a–c) – Зависимости показателя поглощения k, показателя преломления n и спектра отражения R от энергии фотона для BiTeI. Черная линия соответствует экспериментально измеренной величине (Experimental). Синяя кривая с кружками – теоретически полученные значения с учетом СОВ (SOC). Красная кривая с треугольниками – теоретические значения без учета СОВ (w/o SOC). Вертикальными черными линиями выделена область энергий, соответствующая видимому свету. (d–f) – То же, что и на панелях a–c, для BiTeCl

мости величин n, k и R в области переходов 1–5.5 эВ. Для исследуемых соединений в отличие от области бóльших энергий получаемые в данном интервале результаты слабо зависят от вклада ЭЛП. Однако учет СОВ на этапе расчета электронного спектра является существенным для описания оптических свойств. Из рисунка видно, что результаты, полученные с учетом СОВ, значительно лучше согласуются с экспериментом, чем полученные без его учета, особенно для случая BiTeI. Отметим, что влияние СОВ на величину k наиболее значительное.

В поведении оптических характеристик при увеличении частоты света имеются различия: показатель преломления n и спектр отражения R образуют ниспадающие кривые, тогда как показатель поглощения k возрастает до определенной частоты, формируя экстремум. Спад величин n и R менее значителен без учета СОВ. При этом кривая для величины n образует некоторый экстремум в области видимого света при энергиях 2 и 2.3 эВ для BiTeI и BiTeCl соответственно. Отметим, что в теоретических результатах, полученных с учетом СОВ, а также в результатах измерений ярко выраженного экстремума для величины n не наблюдается. Экстремум в дисперсии показателя поглощения k более выражен без учета СОВ. С его же учетом теоретическое положение данного экстремума не совпадает с экспериментальным для BiTeI, несмотря на хорошее согласие теории и эксперимента в целом. Вместе с тем в случае соединения BiTeCl его положение на границе ультрафиолетовой области видимого света хорошо воспроизводится теорией.

Таким образом, в данном письме представлены основные результаты исследования оптических и диэлектрических свойств теллурогалоидов висмута BiTeI и BiTeCl – материалов с гигантским спин-орбитальным расщеплением в объеме и на поверхности. Показано, что эффекты спин-орбитального взаимодействия оказывают существенное влияние на оптические показатели поглощения и преломления. При исследовании диэлектрических свойств выявлена значительная пространственная анизотропия диэлектрических констант в плоскости $(a^* b^*$ и в направлении, перпендикулярном данной плоскости. Обнаружены и исследованы объемные плазменные колебания, соответствующие σ- и $\sigma+\pi$-пикам в функции потерь. Важным фактором, влияющим на положение данных пиков, являются эффекты локального поля. Это свидетельствует о значительном влиянии неоднородности кристаллической структуры. Полученные результаты также указывают и на возможность наличия существенной анизотропии диэлектрических и оптических свойств на поверхности данных соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (# 15-02-01797) и Санкт-Петербургского государственного университета (# 11.50.202.2015) в рамках программы “Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета”.

1. S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. **56**, 665 (1990).
2. J. C. Egues, G. Burkard, and D. Loss, Appl. Phys. Lett. **82**, 2658 (2003).
3. K. Ishizaka, M. S. Bahramy, H. Murakawa, M. Sakano, T. Shimojima, T. Sonobe, K. Koizumi, S. Shin, H. Miyahara, A. Kimura, K. Miyamoto, T. Okuda, H. Namatame, M. Taniguchi, R. Arita, N. Nagaosa, K. Kobayashi, Y. Murakami, R. Kumai, Y. Kaneko, Y. Onose, and Y. Tokura, Nat. Mat. **10**, 521 (2011).
4. S.V. Eremeev, I.A. Nechaev, Yu.M. Koroteev, P.M. Echenique, and E. V. Chulkov, Phys. Rev. Lett. **108**, 246802 (2012).
5. G. Landolt, S.V. Eremeev, Y.M. Koroteev, B. Slomski, S. Muff, T. Neupert, M. Kobayashi, V.N. Strocov, T. Schmitt, Z.S. Aliev, M.B. Babanly, I.R. Amiraslanov, E.V. Chulkov, J. Osterwalder, and J.H. Dil, Phys. Rev. Lett. **109**, 116403 (2012).
6. A. Crepaldi, L. Moreschini, G. Autèsb, C. Tournier-Colletta, S. Moser, N. Virk, H. Berger, Ph. Bugnon, Y.J. Chang, K. Kern, A. Bostwick, E. Rotenberg, O.V. Yazyev, and M. Grioni, Phys. Rev. Lett. **109**, 096803 (2012).
7. I. P. Rusinov, I. A. Nechaev, S. V. Eremeev, C. Friedrich, S. Blúgel, and E. V. Chulkov, Phys. Rev. B **87**, 205103 (2013).
8. G. Landolt, S. V. Eremeev, O. E. Tereshchenko, S. Muff, K. A. Kokh, J. Osterwalder, E. V. Chulkov, and J. H. Dil, Phys. Rev. B **91**, 081201(R) (2015).
9. S.V. Eremeev, I.P. Rusinov, I.A. Nechaev, and E. V. Chulkov, New J. Phys. **15**, 075015 (2013).
10. L. Moreschinia, G. Autèsb, A. Crepaldic, S. Mosera, J.C. Johannsenc, K.S. Kima, H. Bergerc, Ph. Bugnonc, A. Magrezc, J. Denlingera, E. Rotenberga, A. Bostwicka, O.V. Yazyev, and M. Grionic, J. Electr. Spec. Rel. Phenom (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2014.11.004.
11. M. Sakano, M.S. Bahramy, A. Katayama, T. Shimojima, H. Murakawa, Y. Kaneko, W. Malaeb, S. Shin, K. Ono, H. Kumigashira, R. Arita, N. Nagaosa, H.Y. Hwang, Y. Tokura, and K. Ishizaka, Phys. Rev. Lett. **110**, 107204 (2013).
12. G. Landolt, S. V. Eremeev, O. E. Tereshchenko, S. Muff, B. Slomski, K. A. Kokh, M. Kobayashi, T. Schmitt, V.N. Strocov, J. Osterwalder, E.V. Chulkov, and J. H. Dil, New. J. Phys. **15**, 085022 (2013).
13. S. V. Eremeev, I. A. Nechaev, and E. V. Chulkov, JETP Lett. **96**, 437 (2012).
14. S. Fiedler, L. El-Kareh, S.V. Eremeev, O.E. Tereshchenko, C. Seibel, P. Lutz, K.A. Kokh, E.V. Chulkov, T.V. Kuznetsova, V.I. Grebennikov, H. Bentmann, M. Bode, and F. Reinert, New J. Phys. **16**, 075013 (2014).
15. J. Mauchain, Y. Ohtsubo, M. Hajlaoui, E. Papalazarou, M. Marsi, A. Taleb-Ibrahimi, J. Faure, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov, and L. Perfetti, Phys. Rev. Lett. **111**, 126603 (2013).
16. A. Akrap, J. Teyssier, A. Magrez, P. Bugnon, H. Berger, A. B. Kuzmenko, and Dirk van der Marel, Phys. Rev. B **90**, 035201 (2014).
17. M.K. Tran, J. Levallois, P. Lerch, J. Teyssier, A. B. Kuzmenko, G. Auts, O. V. Yazyev, A. Ubaldini, E. Giannini, D. van der Marel, and A. Akrap, Phys. Rev. Lett. **112**, 047402 (2014).
18. C. Martin, A. V. Suslov, S. Buvaev, A. F. Hebard, P. Bugnon, H. Berger, A. Magrez, and D. B. Tanner, Phys. Rev. B **90**, 201204 (2014).
19. X. Xi, C. Ma, Z. Liu, Z. Chen, W. Ku, H. Berger, C. Martin, D. B. Tanner, and G. L. Carr, Phys. Rev. Lett. **111**, 155701 (2013).
20. Yu. S. Ponosov, T. V. Kuznetsova, O. E. Tereshchenko, K. A. Kokh, and E. V. Chulkov, JETP Lett. **98**, 557 (2014).
21. A. A. Makhnev, L. V. Nomerovannaya, T. V. Kuznetsova, O. E. Tereshchenko, and K. A. Kokh, Opt. Spectr. **117**, 764 (2014).
22. http://elk.sourceforge.net.
23. H. Ehrenreich and M. H. Cohen, Phys. Rev. **115**, 786 (1959).
24. S. Sharma, J.K. Dewhurst, A. Sanna, and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **107**, 186401 (2011).
25. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
26. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
27. R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, North Holland Press, Amsterdam (1977).
28. I. Yu. Sklyadneva, R. Heid, K.-P. Bohnen, V. Chis, V. A. Volodin, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, P. M. Echenique, and E. V. Chulkov, Phys. Rev. B **86**, 094302 (2012).
29. K. A. Kokh, S. V. Makarenko, V. A. Golyashov, O. A. Shegai, and O. E. Tereshchenko, CrystEngComm. **16**, 581 (2014).
30. X. Zubizarreta, V. M. Silkin, and E. V. Chulkov, Phys. Rev. B **90**, 165121 (2014).
31. S.C. Liou, M.W. Chu, R. Sankar, F.T. Huang, G. J. Shu, F. C. Chou, and C. H. Chen, Phys. Rev. B **87**, 085126 (2013).
32. E. A. Taft and H. R. Philipp, Phys. Rev. **138**, A197 (1965).