

## Etude des Propriétés Magnétiques de la Variété Monoclinique du Monogermaniure de Fer

C. MAX

*Laboratoire de Chimie Minérale B, Université de Nancy I, Case Officielle No. 140, 54037, Nancy Cedex, France*

G. LE CAËR

*Laboratoire de Métallurgie, Ecole des Mines, Parc de Saurupt, 54000, Nancy, France*

ET

B. ROQUES

*Laboratoire de Chimie Minérale B, Université de Nancy I, Case Officielle No. 140, 54037, Nancy Cedex, France*

Received May 31, 1974; revised August 15, 1974

One of the three allotropic varieties of iron monogermanide has been studied. This phase includes three iron sites located, respectively, at the lattice points 4(*i*), 2(*a*), and 2(*c*). Magnetic measurements revealed the existence of two transition points and an antiferromagnetic behavior, not totally compensated.

Using the Mössbauer effect the nature of these magnetic transformations was further studied. It was confirmed by X-ray diffraction spectra and dilatometer measurements.

The Mössbauer sites were identified with the crystallographic ones; the magnitude of the hyperfine fields and of the isomer shift are discussed in terms of *spd* hybridization. Mössbauer spectroscopy reveals further information on the magnetic interaction existing between the three iron sublattices. These conclusions are confirmed by the effects seen when cobalt and nickel are substituted for iron.

La phase étudiée, stable entre 1013 et 1023 K, est l'une des trois variétés allotropiques du monogermaniure de fer. Elle a la même structure monoclinique que le monogermaniure de cobalt, avec huit atomes métalliques par maille qui occupent, respectivement, les positions cristallographiques 4(*i*), 2(*a*) et 2(*c*) (1); les entourages des trois sites de fer sont précisés dans le Tableau I.

Une étude par spectrométrie Mössbauer (2) et des mesures thermomagnétiques (3) ont montré que ce germaniure est antiferromagnétique entre  $T_c \simeq 110$  K et  $T_N \simeq 345$  K; d'après Wäppling et al. (2), la transition observée vers 110 K correspond probablement à un changement de structure cristalline mais cette interprétation n'a pas été vérifiée.

Projetant d'étudier les propriétés des phases ternaires isomorphes,  $Fe_{1-x}Co_xGe$  et  $Fe_{1-x}Ni_xGe$ , il nous a paru utile de compléter les données sur  $FeGe$  en réalisant de nouvelles mesures d'aimantation et d'effet Mössbauer.

Pour confirmer certains résultats de ce travail, nous mentionnons également quelques propriétés de phases ternaires, alliées au cobalt ou au nickel.

### Préparation des Echantillons

Les échantillons de germaniure sont préparés de la manière suivante.

Le mélange stoechiométrique de métal et de germanium, finement broyé, est d'abord traité pendant trois jours à 650°C, dans une

TABLEAU I  
DISTANCES INTERATOMIQUES INFÉRIEURES  
A 3,5 Å DANS FeGe MONOCLINIQUE

		Distances (Å)
Fe 4(i)	Ge 4(i)	2,468
	Ge 4(i)	2,486
	2 Fe 4(i)	2,502
	2 Ge 4(i)	2,519
	Fe 2(a)	2,652
	2 Ge 4(i)	2,666
	Fe 2(c)	2,687
Fe 2(a)	Ge 4(i)	2,805
	2 Fe 2(c)	2,467
	4 Ge 4(i)	2,479
	2 Ge 4(i)	2,497
Fe 2(c)	2 Fe 4(i)	2,652
	4 Ge 4(i)	2,434
	2 Ge 4(i)	2,450
	2 Fe 2(a)	2,467
	2 Fe 4(i)	2,687

ampoule de quartz préalablement dégazée jusqu'à une pression voisine de  $10^{-5}$  Torr; la poudre est alors placée dans un creuset en alumine pour qu'elle ne réagisse pas avec la paroi de l'ampoule.

Le produit est recuit à  $745^{\circ}\text{C}$ , dans une deuxième ampoule contenant de l'iode. L'homogénéisation est complète en moins de trois jours car elle est facilitée par la formation d'iodures gazeux qui assure un transport chimique.

A la fin de ce traitement, l'échantillon est refroidi rapidement, par trempe de l'ampoule dans de l'eau à  $0^{\circ}\text{C}$ , et le germaniure monoclinique est ainsi obtenu à l'état métastable.

### Etude Magnétique

L'étude magnétique a été effectuée sur un magnétomètre de type Foner, à échantillon vibrant, de 4,2 K à la température ambiante et dans des champs variant de 0 à 20 kG.

La courbe thermomagnétique  $\chi^{-1} = f(T)$  (Fig. 1a), tracée entre 4,2 et 300 K, indique un comportement antiferromagnétique avec une transition à  $T_c = 122 \pm 3$  K. A cette

température l'aimantation est maximale:  $\sigma = 0,96$  uem/g, tandis qu'à 4,2 K, elle n'est que de 0,68 uem/g quand le champ appliqué est de 20 kG.

Nous avons complété ces mesures à plus haute température en utilisant la méthode de Faraday. La courbe  $\chi^{-1} = f(T)$  (Fig. 1b) présente un second point de transition  $T_N = 342 \pm 3$  K, au-dessus duquel la phase devient paramagnétique. Malaman et al. (3) ont observé une troisième transition vers 600 K, qui correspond à la transformation du mono-germaniure en la variété stable, cubique B20. Dans ces conditions, l'extrapolation de la courbe  $\chi^{-1} = f(T)$  est très imprécise; elle conduit néanmoins à une valeur positive de la température de Curie paramagnétique, ce qui montre l'existence d'interactions anti-ferromagnétiques prépondérantes (4).

Des mesures antérieures (3) avaient montré l'existence d'une faible composante ferromagnétique à la température de 77 K. Pour confirmer ce résultat, nous avons mesuré, à l'aide du magnétomètre de Foner, l'aimantation de l'échantillon en fonction d'un champ appliqué variant de  $-20$  à  $+20$  kG, à trois températures: 4,2, 115 et 289 K.

Les cycles d'hystérésis sont symétriques; aussi n'avons nous représenté sur la Fig. 2 que les courbes correspondant à des champs appliqués positifs.

Nous avons constaté un léger phénomène de relaxation magnétique surtout lors des mesures effectuées à 4,2 K. Ce trainage apparaît pour des valeurs bien définies du champ appliqué: au début de la courbe d'aimantation, jusqu'à 5000 G, puis de 10 000 à 15 000 G, où il devient maximum. Le trainage est plus important pour les valeurs négatives du champ et tend toujours à augmenter l'aimantation; les zones de relaxation sont celles où les deux branches du cycle d'hystérésis ne sont pas confondues. Ce phénomène n'est pas dû à une rotation des grains sous l'influence du champ magnétique appliqué mais il est probablement d'origine structurale.

Les deux courbes  $\sigma(H)_T$  tracées au-dessous de 122 K (Fig. 2) indiquent bien une composante ferromagnétique non négligeable, qui ne varie pratiquement pas avec la température. A 4,2 K, l'aimantation spontanée extrapolée

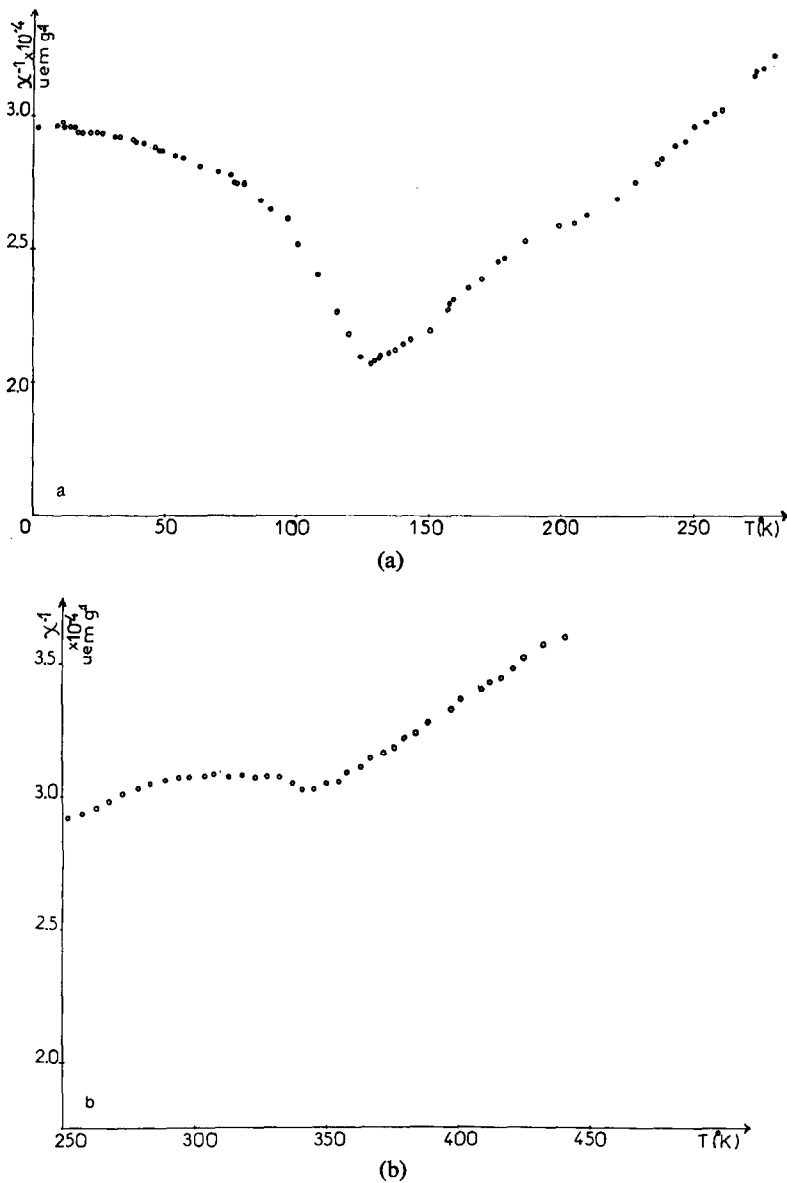


FIG. 1. Courbes thermomagnétiques  $\chi^{-1} = f(T)$ . a, de 4,2 à 300 K effectuée au magnétomètre de Foner; b, de 250 à 400 K effectuée à la balance magnétique.

à champ nul a une valeur voisine de 0,10 uem/g. Elle chute fortement au-dessus de 122 K et est ainsi pratiquement nulle à la température ambiante:  $\sigma(0) = 0,003$  uem/g à 289 K.

Le monogermaniure de fer monoclinique est donc faiblement ferromagnétique au-dessous de 122 K.

Dzialoshinski (4) a interprété cette propriété dans une étude phénoménologique basée sur la symétrie. Il conclut qu'un ferromagnétique faible est en fait un antiferromagnétique dans lequel les moments magnétiques des sous-réseaux, au lieu d'être rigoureusement antiparallèles, sont décalés d'un certain angle.

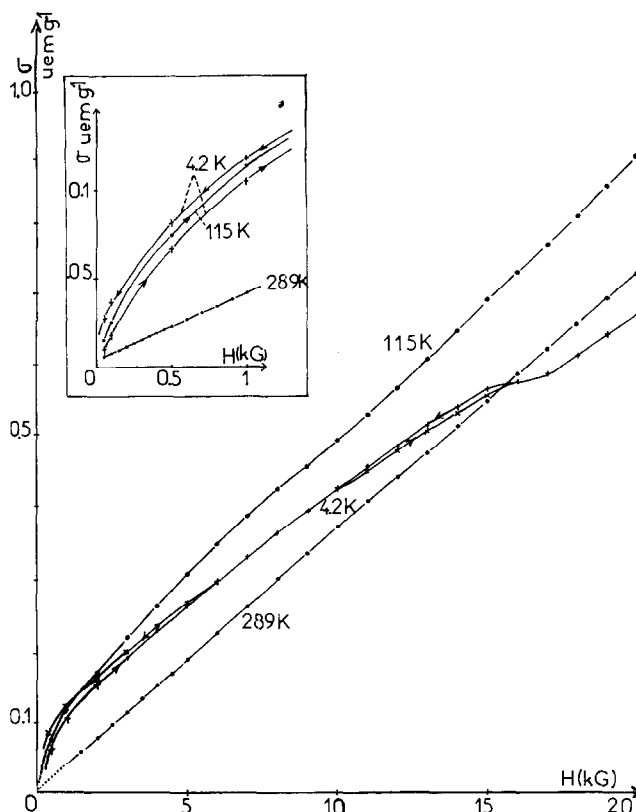


FIG. 2. Courbes de première aimantation  $\sigma(H)_T$  réalisées à 4,2, 115 et 289 K.

Au-dessus de cette température critique, et jusqu'à 345 K, le composé est antiferromagnétique presque totalement compensé.

### Spectrométrie Mössbauer

#### Conditions Opératoires

L'étude est effectuée avec un spectromètre Elron à accélération constante.

Les échantillons ont une épaisseur effective de  $15 \text{ mg/cm}^2$ .

L'échelle des vitesses est définie à partir d'un spectre étalon de fer métallique à 296 K. Les déplacements isomériques sont mesurés par rapport au centre de ce spectre.

Les spectres de FeGe, réalisés entre 4,2 et 368 K, sont analysés à l'aide d'un programme de dépouillement qui utilise une méthode de moindres carrés et permet d'imposer des contraintes linéaires entre les différents paramètres cherchés (5). Ce programme résoud

le spectre en un ensemble de pics élémentaires; il fournit les positions, amplitudes et largeurs à mi-hauteur des raies supposées Lorentziennes, ainsi que les écarts types sur ces valeurs.

#### Résultats

La Fig. 3 présente trois spectres caractéristiques de FeGe à 77, 296 et 368 K, respectivement. Ils comportent trois sites de fer notés I, II et III.

Tous ces sites sont magnétiques au-dessous de  $T_c = 122 \text{ K}$  mais le site III devient paramagnétique à cette température, comme le montre le doublet quadrupolaire de la Fig. 3b; les deux autres sites, I et II, restent magnétiques jusqu'à  $T_N = 342 \text{ K}$ .

Les populations respectives  $P_I$ ,  $P_{II}$  et  $P_{III}$ , permettent d'attribuer le site I au fer  $4(i)$  puisque  $P_I$  est double de  $P_{II}$  et de  $P_{III}$ . Celles-ci étant égales, il faudra s'appuyer sur d'autres

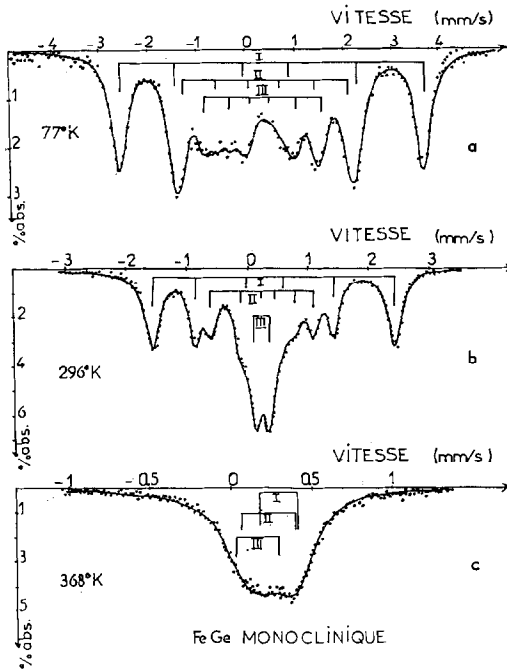


FIG. 3. Spectres Mössbauer de FeGe monoclinique réalisés à 77, 296 et 368 K.

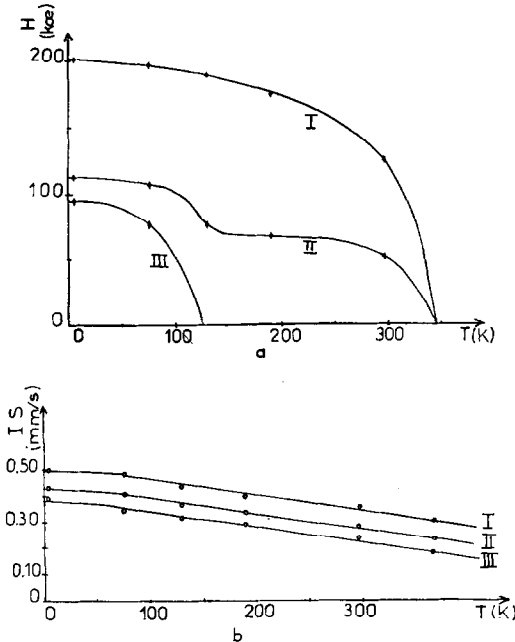


FIG. 4. Variation, avec la température, des champs hyperfins et des déplacements isomériques des trois sites de fer de FeGe monoclinique.

arguments pour caractériser les sites 2(a) et 2(c).

La Fig. 4 présente les variations des champs hyperfins et des déplacements isomériques de chacun des trois sites en fonction de la température.

A 4,2 K, les champs ont les valeurs respectives suivantes:  $H_I = 200 \pm 2$  kOe,  $H_{II} = 112 \pm 4$  kOe,  $H_{III} = 96 \pm 3$  kOe. Ainsi:  $H_I > H_{II} > H_{III}$ .

A 122 K,  $H_{III}$  s'annule et les variations de  $H_{II}$  présentent une discontinuité d'environ 40 kOe; par contre, les variations de  $H_I$  semblent monotones autour de cette température.

Les déplacements isomériques des trois sites sont tels que:  $IS_I > IS_{II} > IS_{III}$ , à toute température.

A 4,2 K,  $IS_I = 0,49 \pm 0,01$  mm sec<sup>-1</sup>,  $IS_{II} = 0,43 \pm 0,03$  mm sec<sup>-1</sup>,  $IS_{III} = 0,39 \pm 0,01$  mm sec<sup>-1</sup>. Leurs variations avec la température, liées à l'effet Doppler du second ordre, montrent la cohérence de l'indexation des trois sites (Fig. 4b).

La Fig. 5 représente les variations des effets quadrupolaires  $EQ_j^i$  des trois sites  $i = I, II$  et  $III$ , dans chacun des domaines de température  $j$  définis par  $j = 1$  pour  $T < T_c$ ,  $j = 2$  pour  $T_c < T < T_N$  et  $j = 3$  pour  $T > T_N$ . Pour les états paramagnétiques, nous n'avons porté que des valeurs absolues puisque le signe de l'effet quadrupolaire n'est pas directement accessible dans ces conditions.

L'effet quadrupolaire  $EQ_m^i$  d'un site  $i$  dans l'état magnétique est lié à celui  $EQ_p^i$  dans l'état paramagnétique par:

$$EQ_m^i = EQ_p^i(3 \cos^2 \theta_i - 1/2) \quad (1)$$

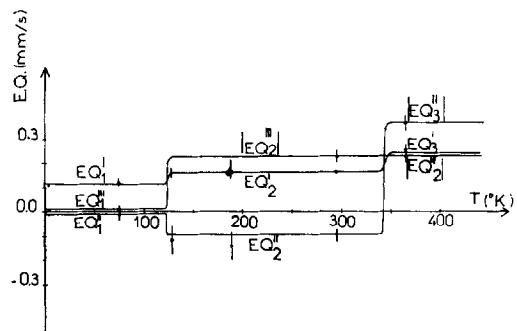


FIG. 5. Variation, avec la température, des effets quadrupolaires des trois sites de fer de FeGe monoclinique.

à condition que  $EQ_m^i$  soit une perturbation devant l'énergie magnétique hyperfine et que  $EQ_p^i$  soit indépendant de la température, ce qui est bien le cas pour la phase étudiée. Dans la relation (1),  $\theta_i$  est l'angle entre la direction du champ magnétique interne et l'axe principal  $z$  du tenseur gradient de champ électrique du site  $i$ . Suivant la valeur de cet angle, le facteur  $(3 \cos^2 \theta_i - 1/2)$  varie entre  $+1$  et  $-0,5$ .

L'effet quadrupolaire du site I présente deux discontinuités, à  $T_c$  et  $T_N$ , respectivement :

$$\begin{aligned} EQ_1^I &= 0,12 \pm 0,01 \text{ mm sec}^{-1} \\ EQ_2^I &= 0,15 \pm 0,01 \text{ mm sec}^{-1} \\ |EQ_3^I| &= 0,23 \pm 0,03 \text{ mm sec}^{-1} \end{aligned}$$

Le rapport  $(EQ_2^I/|EQ_3^I|)$  étant égal à  $0,65$ , le facteur angulaire doit être positif. Il en résulte que  $EQ_3^I$  est positif.

L'effet quadrupolaire du site II présente également des discontinuités à  $T_c$  et  $T_N$  :

$$\begin{aligned} EQ_1^{II} &= -0,006 \pm 0,026 \text{ mm sec}^{-1} \\ EQ_2^{II} &= -0,096 \pm 0,008 \text{ mm sec}^{-1} \\ |EQ_3^{II}| &= 0,360 \pm 0,030 \text{ mm sec}^{-1} \end{aligned}$$

Comme le rapport  $(EQ_2^{II}/|EQ_3^{II}|)$  vaut  $0,26$ , il est impossible de déterminer le signe du facteur angulaire et, par conséquent, celui de  $EQ_3^{II}$ .

L'effet quadrupolaire du site III présente une seule discontinuité à  $T_c$ .

$$\begin{aligned} EQ_1^{III} &= 0,01 \pm 0,02 \text{ mm sec}^{-1} \\ |EQ_2^{III}| = |EQ_3^{III}| &= 0,220 \pm 0,021 \text{ mm sec}^{-1}. \end{aligned}$$

Comme pour  $EQ^{II}$ , la détermination du signe de  $EQ^{III}$  est impossible dans l'état paramagnétique.

Notons enfin que  $EQ_3^I$  et  $|EQ_2^{III}|$  sont très voisins alors que  $|EQ_3^{II}|$  leur est très supérieur.

### Discussion

Nous discuterons conjointement les valeurs des champs hyperfins et des déplacements isomériques, puis celles des effets quadrupolaires.

*Champs hyperfins et déplacements isomériques.* Notre étude montre qu'à  $4,2 \text{ K}$  :  $|H_I| > |H_{II}| > |H_{III}|$ , alors que Wäppling concluait à :  $|H_I| > |H_{III}| > |H_{II}|$ . Les dé-

placements isomériques varient dans le même sens que les champs puisque :  $IS_I > IS_{II} > IS_{III}$  à toute température.

Dans le composé semimétallique étudié, il existe probablement une bande spd hybride qui associe les électrons  $d$  du fer et les électrons  $sp$  du germanium.

Cette hybridation tend à diminuer le champ interne. En réduisant la polarisation des électrons  $d$ , elle limite la contribution de coeur des électrons  $s$ . La contribution due au terme de contact de Fermi, qui provient du caractère  $s$  de la bande hybride, tend également à diminuer le champ interne puisque ces électrons ont la même polarisation que celle des électrons  $d$ .

Le degré d'hybridation et la diminution corrélative du champ interne sont d'autant plus grands que les atomes de germanium sont plus nombreux et plus proches dans l'entourage de l'atome de fer.

Or le Fe 2(c) se distingue des deux autres par des distances Fe-Ge nettement plus courtes et il est plus éloigné des Fe 4(i) que le Fe 2(a) (Tableau I). Il paraît donc raisonnable de l'associer au champ le plus faible  $H_{III}$ .

L'hybridation a deux effets contraires sur la valeur du déplacement isomérique. Celle-ci peut diminuer, puisque la contribution de bande augmente, mais aussi croître en raison de l'écrantage plus fort des électrons.

La diminution observée de  $IS_I$  à  $IS_{III}$  traduit sans doute un transfert croissant d'électrons  $4s$  entre germanium et fer.

Etabli à partir des calculs de bandes du fer de Wakoh et Yamashita (6), le diagramme d'étalonnage des déplacements isomériques proposé par Fatseas (7) s'applique mieux que celui de Walker et al. (8) à des composés semimétalliques comme les carbures, siliciures et germaniures. En limitant l'influence des électrons  $d$  et en renforçant celle des électrons  $s$ , il permet d'expliquer que des transferts importants d'électrons  $d$  n'entraînent que de faibles variations du déplacement isomérique. Par contre, celui-ci peut diminuer fortement à la suite d'un apport d'électrons  $4s$ , même si ce transfert est très limité.

Dans des sites de fer ayant la même coordinence en germanium, l'apport d'électrons  $4s$  doit diminuer en fonction de la distance

TABLEAU II

Composé FeGe	Site cristallographique de Fe	Distance moyenne Fe-Ge (Å) <sup>a</sup>	IS (mm/sec)	Site Mössbauer
Monoclinique	2(c)	2,437 (6)	0,24	Fe <sub>III</sub>
Monoclinique	2(a)	2,485 (6)	0,28	Fe <sub>II</sub>
Hexagonal	3(f)	2,493 (6)	0,29	
Monoclinique	4(i)	2,554 (6)	0,35	Fe <sub>I</sub>
		2,589 (7)		

<sup>a</sup> (n) = Nombre de germanium voisins.

Fe-Ge moyenne; le déplacement isomérique doit donc augmenter parallèlement.

Or, les sites 2(a) et 2(c) de la variété monoclinique de FeGe ont sensiblement le même entourage octaédrique que le fer 3(f) de la variété hexagonale.

Le Tableau II regroupe les distances Fe-Ge moyennes dans ces trois sites et les valeurs respectives de  $IS_{II}$ ,  $IS_{III}$  et  $IS_{3(f)}$  (2, 9, 10), mesurées à la température ambiante. Il montre clairement qu'il faut attribuer  $IS_{III}$  au Fe 2(c) pour que les déplacements isomériques varient de façon monotone en fonction des distances. C'est un argument supplémentaire en faveur de notre indexation.

Le Fe<sub>I</sub> est plus difficilement comparable aux autres car il a un entourage différent, de sept atomes de germanium à une distance moyenne de 2,589 Å; l'un de ceux-ci est tout de même très éloigné, à 2,805 Å, et il a probablement une influence beaucoup moins grande que les six autres. Dans cette hypothèse,  $IS_I$  suit encore très bien la loi de variation des déplacements isomériques.

Les électrons 4s doivent apporter une contribution négative au champ interne mais celle-ci est faible et ne peut pas compenser la diminution des autres termes.

Pour ces raisons, nous identifions le Fe<sub>II</sub> au Fe 2(a) et le Fe<sub>III</sub> au Fe 2(c). tout comme Wäppling qui a abouti à la même conclusion en suivant une démarche différente.

$H_{III}$  s'annule à 122 K et seuls les sites 4(i) et 2(a) restent magnétiques jusqu'à  $T_N = 342$  K. Pour expliquer le comportement du monogermanium, il faut donc admettre que chacun des sous-réseaux I et II est antiferromagnétique puisque les sites 4(i) et

2(a) diffèrent à la fois par leur entourage et leur population. Si chaque sous-réseau est antiferromagnétique, il ne donne effectivement lieu qu'à un ensemble de six raies. La faible composante ferromagnétique, relevée au magnetomètre de Foner entre 4,2 et 122 K, implique l'existence d'un petit angle entre les spins. Cette propriété ne peut pas être décelée sur les spectres Mössbauer où elle ne se traduit que par un certain élargissement des raies.

Les variations des champs avec la température apportent d'ailleurs des indications sur les interactions magnétiques des différents types de fer. Les interactions Fe 4(i)-Fe 2(a) doivent être prépondérantes; bien que plus faible, le couplage Fe 2(a)-Fe 2(c) n'est pas négligeable puisque les variations de  $H_{II}$  présentent une forte discontinuité à la température de transition du Fe 2(c); par contre, cette transition n'a pas d'effet sensible sur

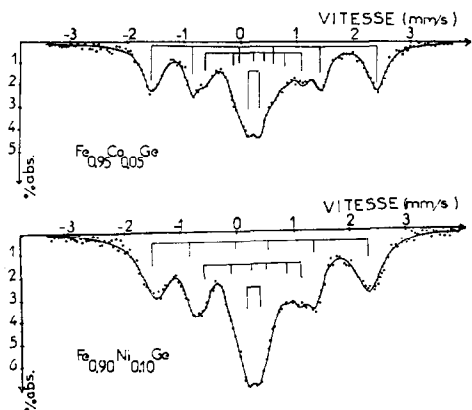


FIG. 6. Spectres Mössbauer des solutions solides monocliniques Fe 0,95 Co 0,05 Ge et Fe 0,90 Ni 0,10 Ge à la température ambiante.

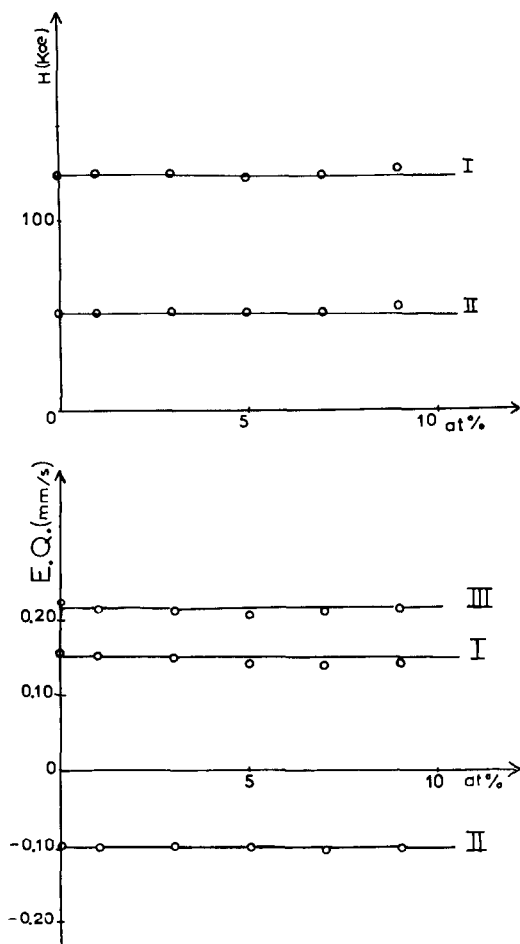


FIG. 7. Variation, avec le teneur en cobalt, des paramètres hyperfins à la température ambiante (champ interne, effet quadrupolaire) des trois sites de fer des solutions solides monocliniques  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$ .

les variations de  $H_I$  et les interactions Fe  $4(i)$ -Fe  $2(c)$  sont probablement très faibles ou même nulles.

Ces conclusions sont confirmées par la considération des distances Fe-Fe (Tableau I) et par les propriétés des phases ternaires monocliniques  $\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x\text{Ge}$ , avec  $T = \text{Co}$  et  $\text{Ni}$ . La spectrométrie Mössbauer montre que le cobalt et le nickel se substituent d'abord au Fe  $2(c)$ . L'accroissement du taux de substitution  $x$  jusqu'à une valeur voisine de 0,10 se traduit par une forte décroissance de la température de transition  $T_c$  du site  $2(c)$ , alors que la température de Néel  $T_N$  et les paramètres

Mössbauer des sites  $4(i)$  et  $2(a)$  restent sensiblement constants (Figs. 6 et 7).

*Effets quadrupolaires.* Les effets quadrupolaires ne varient qu'à  $T_c$  et  $T_N$ .

La comparaison des spectres de diffraction X à 77 et 296 K, ainsi que les résultats de mesures dilatométriques, montrent que le réseau cristallin ne subit aucune modification à  $T_c$ . Les variations d'effet quadrupolaire à cette température sont donc provoquées par une rotation des spins.

Le fer a sensiblement le même entourage octaédrique en germanium dans la variété hexagonale, type B35, du monogermaniure et dans les sites  $2(a)$  et  $2(c)$  de la variété monoclinique. Dans la forme hexagonale, l'axe principal  $z$  du tenseur gradient de champ électrique est perpendiculaire à l'axe  $c$  (2); il est donc vraisemblablement perpendiculaire à l'axe  $b$  dans les sites  $2(a)$  et  $2(c)$  de la phase monoclinique.

### Conclusion

La variété monoclinique du monogermaniure de fer présente deux transitions magnétiques.

Au-dessous de 122 K, elle a un comportement antiferromagnétique avec une faible composante ferromagnétique; les trois sous-réseaux de fer sont alors magnétiques.

A 122 K, il se produit une rotation des spins et le sous-réseau 2 ( $c$ ) devient paramagnétique.

A partir de cette température et jusqu'à 345 K, chacun des deux autres sous-réseaux,  $4(i)$  et  $2(a)$  est antiferromagnétique.

Les interactions  $4(i)$ - $2(a)$  sont prépondérantes; celles des sous-réseaux  $2(c)$  et  $4(i)$  sont pratiquement nulles mais pas celles des Fe  $2(c)$  et Fe  $2(a)$ .

L'étude des solutions solides  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$  et  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$  confirme ces conclusions; l'ensemble de ces résultats sera publié prochainement.

### Acknowledgments

Nous remercions vivement J. Hübsch du laboratoire de minéralogie et cristallographie de l'Université de Nancy I qui a effectué les mesures au magnétomètre



de Foner et A. Chamberod du centre d'Etudes nucléaires de Grenoble qui a réalisé le spectre Mössbauer de FeGe à 4,2°K.

### Références

1. M. RICHARDSON, *Acta Chem. Scand.* **21**, 753 (1967).
2. R. WÄPPLING, L. HÄGGSTRÖM, ET E. KARLSON, *Physica Scripta* **2**, 233 (1970).
3. B. MALAMAN, A. COURTOIS, J. PROTAS, ET B. ROQUES, *C.R. Acad. Sci.* **276** (1973).
4. A. HERPIN, "Théorie du Magnétisme," Presses Universitaires de France, 1968.
5. G. LE CAËR, Thèse d'Etat Nancy (1974).
6. S. WAKOH ET J. YAMASHITA, *J. Phys. Soc. Japan* **25**, 1272 (1968).
7. G. A. FATSEAS, *Phys. Rev. B* **8**, 43 (1973).
8. L. R. WALKER, G. K. WERTHEIM, ET V. JACCARINO, *Phys. Rev. Letters* **6**, 98 (1961).
9. V. I. NIKOLAEV, S. S. YAKIMOV, I. A. DUBOVTSEV, ET Z. G. GAVRILOVA, *Jetp Letters* **2**, 235 (1965).
10. S. TOMIYOSHI, H. YAMAMOTO, ET H. WATANABE, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 4, 709 (1966).