

Résonance paramagnétique électronique de Gd^{3+} dans $PbTe$, phénomènes d'échange

G. BRUN, J. F. DUMAS, A. BRUNO, et J. C. TEDENAC*

*Laboratoire de Physicochimie des Matériaux, UA 407, USTL,
Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France*

Received June 27, 1988; in revised form January 3, 1989

$Pb_{1-x}Gd_xTe$ est un semiconducteur semimagnétique dont le domaine de solubilité est limité à $0 \leq x \leq 0.1$. La substitution des ions Pb^{2+} par les ions des terres rares Gd^{3+} et Eu^{2+} dans la structure NaCl, est discutée à partir des mesures des constantes de maille et de RPE. Les mesures des largeurs de raie de résonance de monocristaux $Pb_{0.995}Gd_{0.005}Te$ et $Pb_{0.98}Gd_{0.02}Te$ et de poudres polycristallines, en fonction de l'orientation, de la composition et de la température permettent de préciser les conditions dans lesquelles interviennent les différents phénomènes d'échange. Un système de relaxation de type Korringa faisant intervenir les électrons de conduction a pu être décelé pour les échantillons très faiblement concentrés. Dès que la concentration en ion paramagnétique excède 1% ce sont les interactions dipole–dipole qui dominent la largeur de raie; cependant seuls des phénomènes de rétrécissement par échange permettent d'expliquer sa dépendance angulaire alors qu'elle n'est presque plus sensible aux fluctuations thermiques. © 1989 Academic Press, Inc.

Semimagnetic semiconductors with rare-earth magnetic ions $Pb_{1-x}Gd_xTe$ have been prepared as single and polycrystals. The solid solution range is limited to $x \leq 0.1$ and the gadolinium–lead ion substitution is discussed in the NaCl-type structure. EPR linewidth measurements performed on single and polycrystals as a function of orientation, temperature, and composition allow determination of the major relaxation mechanisms. The measured thermal broadening of the line on $Pb_{1.995}Gd_{0.005}Te$ is of Korringa-type and very small. When concentration exceeds $x = 0.01$, dipolar interaction dominates the linewidth; however, exchange narrowing is needed to explain the angular dependence. Meanwhile, it does not change at all with temperature. © 1989 Academic Press, Inc.

Introduction

Les premiers travaux concernant les propriétés électriques et magnétiques d'échantillons monocristallins du système $Pb_{1-x}Gd_xTe$ ont été publiés par notre groupe dès 1985 (1) et depuis cette date d'autres précisions ont été apportées par la même équipe (2 à 6) ou différents auteurs (7). Il s'agit de

* Auteur auquel la correspondance devra être adressée.

systèmes semi-conducteurs semi-magnétiques permettant d'étudier les interactions d'échange induites par les moments magnétiques des ions paramagnétiques plus ou moins isolés sur les électrons libres d'un réseau hôte. La RPE apporte à cette étude des informations directes concernant le réseau environnant, la formation possible d'amas ioniques (clusters), la création de défauts lors du dopage. Ce point de vue est à l'origine des travaux de Bacskey et coll.

(9) qui concluent à l'insertion des ions Gd^{3+} en position interstitielle dans les systèmes PbX ($X = S, Se, Te$) tandis que les ions Eu^{2+} occuperaient les sites du réseau par simple substitution. De même des considérations sur la largeur de raie RPE et plus précisément l'observation simultanée de raies de résonance large et plus fine permettent à Bartkowski et coll. (10) de conclure à la présence d'amas ou clusters ioniques. Cependant il ne lui est pas possible de préciser s'il s'agit d'une simple répartition au hasard ou de la formation de microzones ségréguées et par conséquent hétérogènes au cristal hôte. C'est pourquoi il nous a paru indispensable d'envisager ces systèmes non pas comme résultant d'un simple dopage mais comme de véritables solutions solides en délimitant leur domaine par les techniques de métallurgie et de radiocristallographie. Ayant établi que la substitution des ions Gd^{3+} et Eu^{2+} pouvait se faire nor-

malement sur les sites du Pb^{2+} dans certains domaines de composition, la RPE nous permet de vérifier une répartition au hasard et de mesurer ses effets en fonction de la concentration et de la température.

I. Etude comparée des domaines de solution solide

La caractérisation par diffraction R.X sur poudre, d'échantillons polycristallins obtenus par fusion à $1000^{\circ}C$ pour $Pb_{1-x}Gd_xTe$ ($1200^{\circ}C$ pour $Pb_{1-x}Eu_xTe$) de mélanges $PbTe +$ terre rare en quantités correspondantes, trempe et recuit d'une semaine à $700^{\circ}C$ (et $800^{\circ}C$) nous a permis de vérifier leur homogénéité et de délimiter les domaines de solution solide. Les valeurs des paramètres de maille en fonction de la concentration en ions magnétiques sont calculées par un programme d'affinement. Les résultats sont présentés sur la figure 1

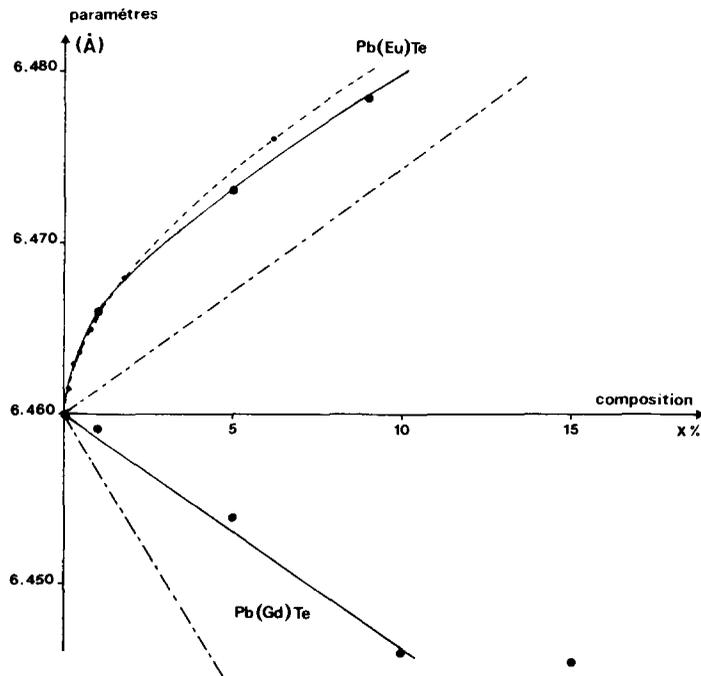


FIG. 1. Variation des paramètres de maille en fonction de la composition, pour les composés $Pb(Gd)Te$ et $Pb(Eu)Te$ nos résultats; résultats de Bauer et coll. (12); loi de Vegard?

et les tableaux I et II. Nous avons vérifié que la présence d'une phase supplémentaire cristallisée dans un mélange à base de PbTe pouvait être détectée par l'apparition d'un ensemble de raies de diffraction dès que sa concentration dépassait 0,5%. Les échantillons Pb_{1-x}Gd_xTe apparaissent bi ou polyphasés pour $x > 0.1$. L'addition de Gd³⁺ se fait avec une contraction de maille, tandis que l'addition de Eu²⁺ entraîne un "gonflement" du réseau.

Dans le cas de Pb_{1-x}Eu_xTe l'évolution du paramètre n'est pas linéaire en fonction de la concentration, surtout pour les très faibles valeurs de x . Des résultats récents concernant la fabrication de couches minces de ce matériau (12) indiquent la présence d'une solution solide continue dans tout l'intervalle de composition. Dans les deux cas on observe un léger écart par rapport à la loi de Vegard, significatif de la présence de forces de torsion s'exerçant sur des liaisons essentiellement covalentes (13).

II. Discussion concernant la substitution de Gd³⁺

Selon les résultats de Bacskay (9) "les ions Eu²⁺ sont supposés occuper les sites du réseau et les ions Gd³⁺ des sites interstitiels". Ces conclusions sont liées aux observations suivantes: les valeurs des paramètres b_4 pour les échantillons dopés à l'euporium décroissent de PbS à PbSe et PbTe; ces même valeurs pour les chalcogénures dopés au gadolinium restent constantes. Il s'agit des paramètres qui appa-

TABLEAU I
VALEURS DES PARAMÈTRES DE MAILLE OBTENUES
POUR Pb(Gd)Te

Concentration en at.% Gd:	0	1	5	10	15
Paramètres de maille (nm):	0.6460	0.6458 ±0.0002	0.6454 ±0.0002	0.6446 ±0.0002	0.6445 ±0.0002

TABLEAU II
VALEURS DES PARAMÈTRES DE MAILLE OBTENUES
POUR Pb(Eu)Te

Concentration en at.% Eu:	0	1	5	9
Paramètres de maille (nm):	0.6460	0.6466 ±0.0003	0.6473 ±0.0003	0.6478 ±0.0003

raissent dans l'hamiltonien de spin utilisé pour décrire la structure fine d'un ion dans un environnement cubique:

$$\mathcal{H} = g\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + 1/60 b_4 O_4 + 1/1260 b_6 O_6.$$

La valeur et le signe de b_4 et b_6 dépendent directement des différents environnements cristallographiques. Les mesures de b_4 et b_6 ont été effectuées par d'autres auteurs (10) depuis les travaux de Bacskay, et par nous-même (8-16). Les résultats obtenus confirment la tendance observée. Pourtant l'explication par une insertion des ions Gd³⁺ en site interstitiel ne nous paraît pas correcte. Bacskay n'envisageait qu'un phénomène de dopage et nous avons vu que la solution solide s'étend jusqu'à 10% molaire. De simples considérations géométriques liées aux différences de dimension entre les deux ions ($r_{Eu^{2+}} = 1,17 \text{ \AA}$ et $r_{Gd^{3+}} = 0,98 \text{ \AA}$) peuvent expliquer les valeurs systématiquement plus importantes de b_4 dans les cas des composés dopés à l'euporium.

La décroissance de b_4 pour les échantillons PbS, PbSe et PbTe dopés à l'euporium et sa relative constance pour les même échantillons dopés au gadolinium peuvent être directement reliés aux valeurs calculées des variations relatives des volumes de maille entre les chalcogénures de plomb et ceux d'euporium ou de gadolinium comme on l'observe sur le tableau III.

Plus la distorsion introduite par la substitution des ions est faible et plus grande est la valeur observée pour b_4 . Tout cela paraît cohérent et ne nécessite pas une différence d'interprétation entre l'euporium et le ga-

TABLEAU III

X	$b_4(\text{PbX}_{1-x}\text{Eu}_x)^a$	$(\text{VEuX}/\text{VPbX})$ V_m^b	$b_4(\text{PbX}_{1-x}\text{Gd}_x)^a$	$(\text{VPbX}/\text{VGdX})$ V_m^b
S	448	0.0086	55.5	0.196
Se	266	0.0326	87.3	0.189
Te	129	0.0598	96	0.149

^a Valeurs citées par Bacskay et coll. (9).

^b Valeurs ASTM.

dolinium. Il y a bien substitution dans les deux cas.

III. Etude de la largeur de raie de RPE

Les essais ont porté sur les échantillons polycristallins de $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$ ($0 < x < 0.1$) étudiés par radiocristallographie X. Des mesures de susceptibilité magnétique préalables ont permis de vérifier que les quantités de gadolinium ajoutées coïncidaient avec les concentrations en Gd^{3+} attendues.

Les deux échantillons monocristallins $\text{Pb}_{0,995}\text{Gd}_{0,005}\text{Te}$ et $\text{Pb}_{0,98}\text{Gd}_{0,02}\text{Te}$ ont été ob-

tenus par la technique de Bridgman en utilisant une vitesse de déplacement dans le gradient de 0,4 mm/hr. Leur homogénéité a été vérifiée par examen métallographique et leur composition par analyse en microsonde de Castaing et mesure de susceptibilité magnétique.

Pour les spectres de poudres microcristallines la largeur de raie est considérée comme égale à la distance pic à pic de la raie dérivée; pour les monocristaux la raie étant fortement dysonienne il faut procéder aux corrections nécessaires pour apprécier la largeur réelle (17, 18).

A. Largeur de raie en fonction de l'orientation du cristal

La figure 2 représente les spectres obtenus à partir du monocristal $\text{Pb}_{0,98}\text{Gd}_{0,02}\text{Te}$ placé de sorte que le plan (110) étant parallèle au champ magnétique on puisse l'orienter successivement selon les axes [100], [111] et [110]. On observe une seule raie principale dont la largeur et l'intensité varient en fonction de l'orientation. Les raies de la structure fine sont présentes pour des valeurs de champ convenables mais leurs intensités sont très faibles. Sur la figure 3, les points représentant la largeur de raie en fonction de l'angle θ que fait le monocristal tournant dans le plan (110) avec la direction du champ peuvent être représentés par une courbe de fonction

$$\Delta H = A + Bp^2(\theta)$$

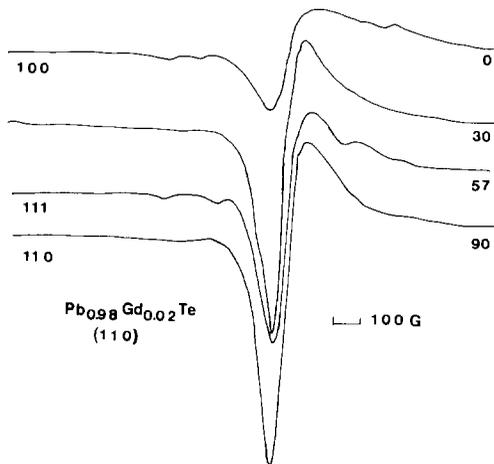


FIG. 2. Spectre du monocristal de $\text{Pb}_{0,98}\text{Gd}_{0,02}\text{Te}$ orienté de sorte que les axes principaux [100], [111], [110] soient parallèles au champ ($T = 300$ K).

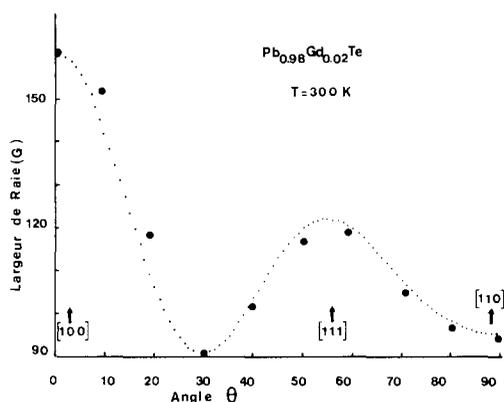


FIG. 3. Evolution de la largeur de raie en fonction de θ pour le monocristal $\text{Pb}_{0.98}\text{Gd}_{0.02}\text{Te}$ à 300 K.

où pour l'échantillon étudié, les valeurs de A et B sont égales à 91 et 70 G, respectivement; l'expression $p(\theta)$ est donnée par la formule connue:

$$p(\theta) = 1 - 5(\sin^2\theta - \frac{3}{4}\sin^4\theta).$$

Le spectre de la figure 4 est obtenu avec le cristal $\text{Pb}_{0.995}\text{Gd}_{0.005}\text{Te}$ orienté de sorte que l'axe [100] soit parallèle au champ magnétique. On observe une structure fine parfaitement dessinée dès la température ambiante. La raie centrale correspondant à la transition $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ possède une largeur de 20 G qui varie peu avec l'orientation (± 2 G) tandis que les raies représentant les autres transitions se déplacent selon le schéma connu (14).

B. Largeur de raie en fonction de la concentration en ions magnétiques

Les résultats sont rassemblés sur la figure 5 et dans le tableau IV et concernent uniquement des échantillons polycristallins. Si ΔH est sensiblement proportionnel à la concentration en ions magnétiques aux faibles valeurs, ($\Delta H = 16500x$) on constate que la droite s'infléchit très fortement pour les concentrations supérieures à 1%. Sur le tableau IV on voit que nos valeurs sont proches de celles de Hedgcock (11) excepté

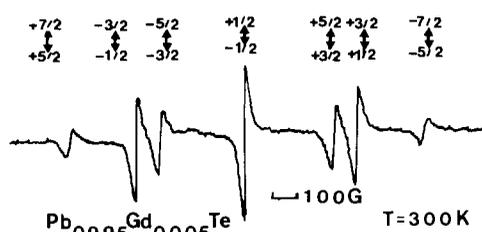


FIG. 4. Structure fine du spectre RPE obtenue pour un monocristal de $\text{Pb}(\text{Gd})\text{Te}$ ($x = 0.005$) orienté suivant un axe [100].

pour la composition $x = 0.05$ où la valeur indiquée est largement supérieure à la nôtre. Malgré la similitude de certains résultats, il ne nous paraît pas possible d'établir une loi de dépendance linéaire comme ces auteurs l'ont fait. L'explication la plus vraisemblable de nos résultats, en relation avec l'étude de l'influence de la température que nous présentons plus loin, est que la largeur de raie est dominée par les interactions dipole-dipole. Si cette influence existait seule, on observerait une augmentation linéaire $\Delta H = f(x)$ pour les faibles valeurs de x et $\Delta H = f(\sqrt{x})$ pour $x > 0.01$ (14). C'est à peu près ce qu'on observe expérimentalement: le trait pointillé de la figure 5 correspond à la fonction $\Delta H = 850\sqrt{x}$. Des résultats semblables ont été obtenus avec des échantillons de

TABLEAU IV

VALEURS DE ΔH MESURÉES POUR DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS EN Gd DANS LE COMPOSÉ $\text{Pb}(\text{Gd})\text{Te}$ (à 300 K)

x [Gd]	ΔH (Gauss)	g	ΔH (Gauss) ^a	g^a
0,0025	43,4	1,991(4)	—	—
0,005	69,3	1,991(1)	75	1,992
0,01	86,4	1,992	115	1,990
0,02	—	—	138	1,993
0,029	151	1,995	—	—
0,05	172	1,992(6)	240	2,003
0,07	233	1,993(6)	—	—
0,1	292	1,994	—	—

^a Valeurs mesurées par Hedgcock et coll. (11).

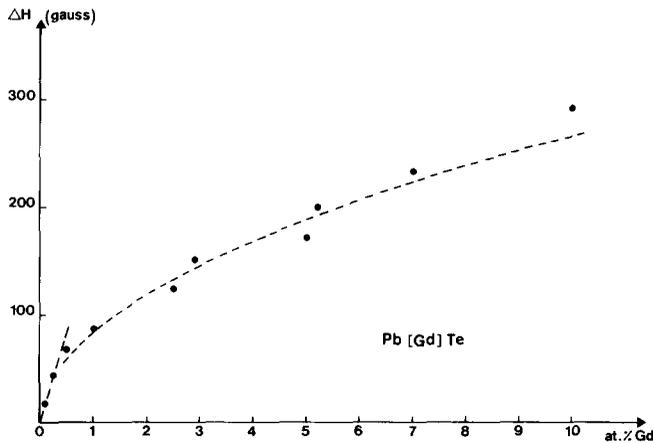


FIG. 5. Variation de la largeur de raie en fonction de la concentration en Gd^{3+} dans des composés polycristallins $Pb_{1-x}Gd_xTe$.

$Pb_{1-x}Gd_xSe$ où x varie de 0.001 à 0.1 ($\Delta H = 10500x$ aux faibles concentrations et $\Delta H = 860\sqrt{x}$ entre 1% et 10%). Pour les échantillons dopés à l'euprium les résultats ne sont pas différents; la présence d'une structure hyperfine due aux noyaux Eu_{151} et Eu_{153} entraîne un élargissement de la raie aux faibles concentrations, de sorte qu'on observe une largeur de raie résiduelle de près de 100 G à "concentration nulle".

C. Largeur de raie en fonction de la température

Cette étude a été réalisée sur les échantillons monocristallins $Pb_{1-x}Gd_xTe$, $x = 0.005$ et $x = 0.02$. La figure 6 représente une partie du spectre obtenu avec l'échantillon le plus dilué orienté de telle façon que l'axe [100] soit parallèle au champ magnétique. On observe une diminution de la largeur de raie par abaissement de température accompagnée d'une augmentation importante de l'intensité (remarquez que le gain a été diminué de moitié dans le cas de l'enregistrement effectué à 4 K). La mobilité et, par voie de conséquence la conductivité électrique, devenant très importantes, l'effet de peau est prépondérant ($\sigma \approx 10^7 \Omega m^{-1}$, le coefficient de pénétration a pour valeur $\delta =$

$(2/\sigma\mu\nu)^{1/2}$, μ étant la permittivité du vide et $\nu = 10^{10}$ cps, $\delta \approx 1 \mu$ à 4 K) et la composante de dispersion non négligeable comme on peut le voir dans la forme de la raie. La figure 7 représente l'évolution de ΔH de la raie centrale du spectre correspondant à la transition $+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ en fonction de la température.

Généralement l'existence d'une interaction d'échange— $J \cdot S \cdot s$ entre les spins S des moments magnétiques localisés et s des porteurs de charges peut être observée par spectroscopie RPE. En étude isotherme on obtient un déplacement de g tel que

$$\Delta g = J \times \eta(E_F)$$

où J est la constante d'échange et $\eta(E_F)$ la densité d'état des porteurs au niveau de

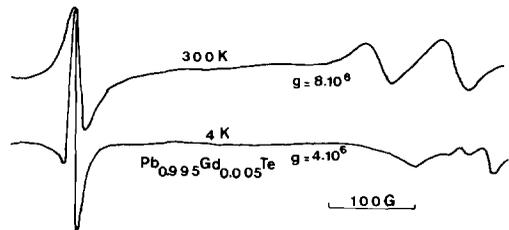


FIG. 6. Evolution de la structure fine $Pb_{0.995}Gd_{0.005}Te$ monocristallin en fonction de la température.

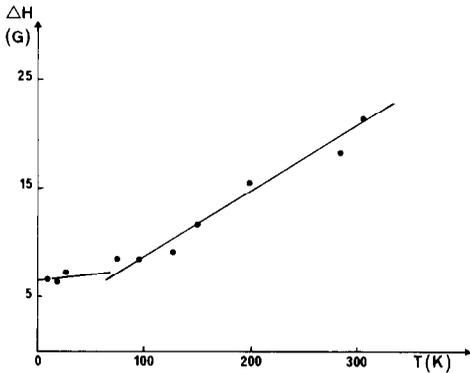


FIG. 7. Variation de la largeur de raie en fonction de la température obtenue pour l'échantillon monocristallin $\text{Pb}_{0.995}\text{Gd}_{0.005}\text{Te}$.

Fermi. En outre, un mécanisme de relaxation type Korringa conduit à une variation de la largeur de raie ΔH en fonction de la température de la forme (19)

$$d(\Delta H)/dT = \pi \cdot k/g_{\beta} \cdot J^2 \cdot \eta^2(E_F).$$

Nous attribuons donc l'évolution constatée (Fig. 7) à une interaction d'échange entre moments localisés et porteurs de charge. La valeur $d(\Delta H)/dT$ obtenue est très faible (0.068 G/K) surtout si on la compare à des valeurs observées par ailleurs dans des composés semblables. Urban et Sperlich (15) à partir d'échantillons $\text{Sn}_{0.96}\text{Gd}_{0.04}\text{Te}$ mesurent un $d(\Delta H)/dT = 0.7$ G/K plus de dix fois supérieur. De sorte que les constantes d'échange calculées sont effectivement très différentes:

$$\begin{aligned} \text{pd}(\text{Gd})\text{Te} \quad J \cdot \eta(E_F) &= 1.37 \times 10^{-3} \\ \text{Pd}(\text{Gd})\text{Te} \quad J \cdot \eta(E_F) &= 5.5 \times 10^{-3}. \end{aligned}$$

IV. Discussion et conclusions

Les résultats de radiocristallographie ont permis d'affirmer que pour le système $\text{Pb}(\text{Gd})\text{Te}$ il existait une zone importante de solution solide, les atomes de gadolinium se substituant aux atomes de plomb pour au moins 10% de ceux-ci. Pour que la substitution soit effective dans ce domaine il faut

prendre un certain nombre de précautions et tenir compte notamment des températures élevées de fusion des tellurures de gadolinium. Des temps de recuit prolongés sont nécessaires pour les plus fortes concentrations et il est très difficile d'obtenir des monocristaux dont la composition en atomes de gadolinium dépasserait 5%. Les vitesses de déplacement de l'échantillon dans le gradient de température doivent être très lentes et on mesure un gradient de composition très important, la majorité du gadolinium se retrouvant en queue de lingot.

Sur les spectres obtenus à partir des monocristaux orientés tels que $\text{Pb}_{0.98}\text{Gd}_{0.02}\text{Te}$ (fig. 1) nous n'avons jamais observé la présence simultanée d'une raie fine d'ion isolé et d'une raie plus large comme l'ont décrite Bartkowski et coll. (10). En supposant que la raie due à des ions isolés soit masquée à la température ambiante, elle apparaîtrait très certainement à basse température. Or nous avons vu que la diminution de température modifie considérablement le spectre de $\text{Pb}_{0.995}\text{Gd}_{0.005}\text{Te}$ et augmente de façon importante l'intensité des raies (fig. 6) tandis qu'il a une faible influence sur le spectre de $\text{Pb}_{0.98}\text{Gd}_{0.02}\text{Te}$ (fig. 8).

En dehors de cette remarque notable, les

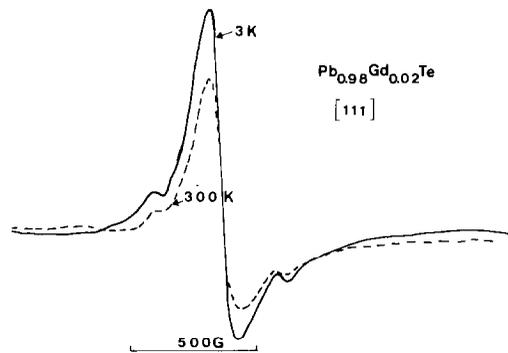


FIG. 8. Variation du spectre de l'échantillon monocristallin $\text{Pb}_{0.98}\text{Gd}_{0.02}\text{Te}$ orienté [111], en fonction de la température.

observations faites en fonction de la température sur les deux échantillons pris séparément sont très proches de celles décrites par les auteurs (10) sur un cristal $\text{Pb}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{Te}$, la raie d'ion isolé semblable à celle de $\text{Pb}_{0,995}\text{Gd}_{0,005}\text{Te}$ (fig. 4) et la raie du "cluster" à celle de $\text{Pb}_{0,98}\text{Gd}_{0,02}\text{Te}$ (fig. 2). Des spectres de RPE réalisés sur des échantillons monocristallins de concentration intermédiaire font apparaître un élargissement progressif des raies et une augmentation relative de l'intensité de la raie centrale.

Nous avons vu qu'en dépit d'une forte concentration en porteurs dans ce type de composé (de 10^{17} à 10^{19} selon la concentration (2)), les phénomènes d'échange de type Korringa sont très limités sinon inexistants.

La largeur de raie est dominée par des phénomènes d'échange et d'interaction dipole-dipole. L'échange entraîne ou maintient un retrécissement de la raie de résonance et son action est à caractère anisotrope, ce qui peut expliquer la fonction p^2 utilisée pour décrire l'évolution de la figure 3. Des mesures d'aimantation (3) effectuées sur les échantillons pulvérulents ont permis de calculer une valeur de J , la constante d'échange, égale à 1.2 K et $J/h = 2.5 \times 10^4$ MHz et indiquent que le phénomène est important. Il est cependant difficile à partir de nos seules observations d'évaluer l'influence respective de l'échange et des interactions dipolaires qui elles, contribuent à un élargissement isotrope de la raie.

Remerciement

Les auteurs remercient Jean Pierre du Laboratoire Louis Néel, CNRS, Grenoble, qui a réalisé les spectres RPE basse température.

Références

1. M. AVEROUS, B. A. LOMBOS, C. FAU, ET COLL., *Phys. Status Solidi B* **131**, 759 (1985).
2. M. AVEROUS, B. A. LOMBOS, C. FAU, ET COLL., *J. Magn. Magn. Mater.*, **54** (1986).
3. A. BRUNO, J. P. LASCARAY, M. AVEROUS, ET COLL., *Phys. Rev. B* **35**(4), 2068 (1987).
4. M. AVEROUS, B. A. LOMBOS, A. BRUNO, ET COLL., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **89**, 141 (1987).
5. H. BELLAKHDER, M. AVEROUS, J. CALAS, ET COLL., *Solid State Commun.* **63**(1), 51 (1987).
6. A. BRUNO, J. P. LASCARAY, ET M. AVEROUS, *Phys. Rev. B* **37**(3), 1186 (1988).
7. M. GORSKA, J. R. ANDERSON, ET Z. GOLACKI, *Mater. Res. Soc. Symp. Boston* **89**, 119 (1986).
8. J. F. DUMAS, B. LIAUTARD, J. C. TEDENAC, ET G. BRUN, in "Proceedings, III European Conference Sol. Chem., May 1986," p. 342.
9. G. B. BACSKAY, P. J. FENSHAM, I. M. RITCHIE, ET R. N. RUFF, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1213 (1968); **30**, 713 (1969).
10. M. BARTKOWSKI, D. J. NORTHCOTT, J. M. PARK, A. H. REDDOCH, ET F. T. HEDGCOCK, *Solid State Commun.* **56**, 659 (1985).
11. F. T. HEDGCOCK, P. C. SULLIVAN, ET J. T. GREMBOWICZ, *Canad. J. Phys.* **64**, 1345 (1986).
12. A. KROST, B. HARBECKE, R. PAYMONVILLE, M. SCHLEGEL, E. J. FANTNER, K. E. AMBROSCH, ET G. BAUER, *J. Phys. C*, **18**, 2119 (1985).
13. C. Y. FONG, W. WEBER, ET J. C. PHILLIPS, *Phys. Rev. B* **14**, 5387 (1976).
14. A. ABRAGAM ET B. BLEANEY, "RPE des ions de transition," p. 521, P.U.F. (1971).
15. P. URBAN ET G. SPERLICH, *Solid State Commun.* **16**, 927 (1975).
16. J. F. DUMAS, Thèse, USTL, Montpellier (1988).
17. F. J. DYSON, *Phys. Rev.* **98**, 349 (1955).
18. M. PETER, D. SHALTIEL, J. H. WERNICK, H. J. WILLIAMS, J. B. MOCK, ET R. C. SHERWOOD, *Phys. Rev.* **126**, 1395 (1962).
19. P. URBAN, D. DAVIDOV, B. ELSCHNER, T. PLEFKA, ET G. SPERLICH, *Phys. Rev. B* **12**, 72 (1975).