

Der effektive Spin als Modell zur Beschreibung von ESR-Hyperfeinspektren polykristalliner Systeme

K. Dräger *

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 31 a, 123 – 127 [1976]; eingegangen am 20. Dezember 1975)

The Effective Spin as a Model to describe ESR-Hyperfine Spectra of polycrystalline Samples

Paramagnetic ions with hyperfine interaction generally have an involved ESR-spectrum. For host lattices of cubic symmetry it will be shown that while going from single crystals to powdered systems the true spin quantum number S can be substituted by an effective spin quantum number $S' = 1/2$. Using an isotropic spin Hamilton operator the energy-levels and their eigenfunctions as well as the transition probabilities are calculated explicitly.

The model is then applied to the ESR-spectrum of manganese-doped polycrystalline CaO. The theoretical spectrum fits the experimental up to $2 \cdot 10^{-5}$ and is in every respect comparable to results of the 3rd order perturbation theory. Above all the model reproduces the true values for the g -factor and the hyperfine coupling constant A as known from single crystal investigations. This is also verified for Mn^{2+} -ions on cubic sites of MgO and BaO.

Einleitung

Bei der ESR-Spektroskopie von paramagnetischen Ionen, die neben dem Moment der Elektronenhülle noch zusätzlich einen Kernspin besitzen, spaltet jeder Übergang in ein Multiplett auf¹. Im allgemeinen Fall treten dadurch recht verwickelte Spektren auf, die durch die Konkurrenz von Hyperfein-Wechselwirkung und Kristallfeldern 2. Ordnung verursacht werden. Ihre Deutung ist schwierig. Von größerer Übersicht sind dagegen die Verhältnisse in kubischen Gittern, auf die die folgenden Überlegungen mit Vorteil angewendet werden können. Im Vordergrund stehen dabei nicht Einkristalle, sondern polykristalline Proben von kubischer Struktur. Für diese Systeme wird nur ein Übergang des Hüllmomentes, nämlich der zentrale $| -1/2 \rangle \rightarrow | +1/2 \rangle$ -Übergang mit der $(2I+1)$ -fachen Aufspaltung durch den Kernspin beobachtet. Die übrigen Übergänge $| M-1 \rangle \rightarrow | M \rangle$ mit $M \neq 1/2$ sind bereits beim Einkristall winkelabhängig. Im Pulver bewirkt die Superposition von Übergängen aus der Vielzahl willkürlich orientierter Kristallite eine so starke Verbreiterung, daß die resultierende Linie im Untergrund verschwindet.

Bei dieser Ausgangslage wird es schwierig, dem experimentellen Spektrum verlässliche Informationen über die Kopplungsparameter zu entnehmen. Da einige Wertigkeitsstufen von paramagnetischen Ionen bislang aber nur in polykristallinem Material erzeugt

werden konnten, ist diese Situation generell nicht zu umgehen. Bei der Deutung solcher Spektren müssen sogar beträchtliche Unsicherheiten in Kauf genommen werden. So werden in kurzzeitig gesinternten polykristallinen MgO- und CaO-Proben u. a. anomale Mangan-Spektren beobachtet, die von Auzins et al.² auf Mn^{2+} -Ionen mit einem Spin von $S = 5/2$ und von Henderson³ auf Mn^{4+} -Ionen mit $S = 3/2$ zurückgeführt werden.

Diese Diskrepanz hat eine einfache Ursache: das gemessene Spektrum kann mit beiden Annahmen zufriedenstellend gedeutet werden.

Bei dieser Sachlage wird ersichtlich, daß der Gesamts Spin S das Pulverspektrum nicht nachhaltig beeinflussen kann. Für polykristalline Proben erscheint es daher lohnenswert, an Stelle der allgemeinen Theorie ein vereinfachendes Modell zu benutzen, das bei gleicher Genauigkeit in der Beschreibung des Spektrums den mathematischen Aufwand beträchtlich reduziert. Dieses Ziel läßt sich mit dem Konzept des effektiven Spins erreichen.

Das Modell des effektiven Spins

Zu den notwendigen Voraussetzungen dieser Aufgabenstellung zählt – wie schon erwähnt – die kubische Symmetrie des Wirtsgitters. Andernfalls führt die Anisotropie des g -Faktors wie auch das Kristallfeld 2. Ordnung zu starken Verzerrungen im Pulverspektrum⁴. Ausgangspunkt der Überlegungen ist daher der isotrope Spin-Hamilton-Operator.

$$\mathcal{H} = g \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + A \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}, \quad (1)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. Klaus Dräger, Laufgraben 24, D-2000 Hamburg 13; Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

wo \mathbf{H} das statische Magnetfeld, \mathbf{S} den Vektoroperator des elektronischen Spins und \mathbf{I} jenen des Kernspins kennzeichnen.

Alle Rechnungen lassen sich vereinfachen, wenn die z -Achse des Spinsystems mit der Richtung des homogenen Magnetfeldes zusammenfällt. Unter Verwendung der Leiteroperatoren

$$\begin{aligned} S_{\pm} &= S_x \pm i S_y, \\ I_{\pm} &= I_x \pm i I_y \end{aligned} \quad (2)$$

erfährt dann (1) die Darstellung

$$\mathcal{H} = g \mu_B H S_z + A S_z I_z + \frac{1}{2} A [S_+ I_- + S_- I_+]. \quad (3)$$

Die Eigenwerte dieses Operators für ein Ion mit beliebigem Spin S und Kernspin I sind von Bleaney⁵, Lacroix⁶ und Wieringen et al.⁷ in einer quantenmechanischen Störungsrechnung bis zur 3. Ordnung in A ermittelt worden. Für das Spektrum einer polykristallinen Probe sind aus dem System der $(2S+1) \cdot (2I+1)$ -Eigenwerte allerdings nur jene Niveaus wichtig, die dem elektronischen Übergang $| -1/2 \rangle \rightarrow | +1/2 \rangle$ entsprechen. Die so begrenzte Aufgabenstellung führt dann zu Recht auf die Frage, ob nicht überhaupt das Spektrum in gleicher Güte zu beschreiben ist, wenn an Stelle des tatsächlichen halbzahligen Spins S mit dem effektiven Spin $S' = 1/2$ gerechnet wird, der für das Pulverspektrum ausreichend erscheint.

Diese vereinfachende Annahme bringt den Vorteil, daß die Energieniveaus und Eigenzustände ohne

Aufwand sogar exakt angegeben werden können. Auf Grund der Vereinbarung $S' = 1/2$ beschränkt sich die Darstellung auf den Raum der folgenden Produktfunktionen

$$\begin{aligned} \psi_{\alpha}(m) &= | +1/2 \rangle | m \rangle \\ \psi_{\beta}(m) &= | -1/2 \rangle | m \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

mit $-I \leq m \leq +I$, die aus Eigenfunktionen der Drehimpulse aufgebaut sind. Für $m = -I$ und $m = +I$ sind die obigen Funktionen bereits Eigenfunktionen zu (3) mit den Eigenwerten

$$\begin{aligned} E_+(I) &= +\frac{1}{2} g \mu_B H + \frac{1}{2} A I, \\ E_-(-I) &= -\frac{1}{2} g \mu_B H + \frac{1}{2} A I. \end{aligned} \quad (5)$$

Alle anderen Eigenfunktionen f des Spin-Hamilton-Operators (3) gemäß

$$\mathcal{H} f = E f \quad (6)$$

ergeben sich wegen $S' = 1/2$ als Linearkombinationen von nur zwei Produktfunktionen durch den Ansatz

$$f = a \psi_{\alpha}(m) + b \psi_{\beta}(m+1) \quad (7)$$

für $-I \leq m < I$. Die Koeffizienten unterliegen dabei der Bedingung

$$a \bar{a} + b \bar{b} = 1 \quad (8)$$

die gefordert wird, um die Eigenfunktionen zu normieren. Mit (7) ist es dann möglich, das $2(2I+1)$ -dimensionale Eigenwertproblem auf eine Folge zweireihiger Unterdeterminanten zu reduzieren von der Form

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} g \mu_B H + \frac{1}{2} A m - E, & \frac{1}{2} A \sqrt{I(I+1) - m(m+1)}, \\ \frac{1}{2} A \sqrt{I(I+1) - m(m+1)}, & -\frac{1}{2} g \mu_B H - \frac{1}{2} A(m+1) - E \end{vmatrix} = 0. \quad (9)$$

Die Faktorisierung erlaubt, alle Energie-Eigenwerte explizit zu bestimmen. Man findet für $-I \leq m < I$

$$E_+(m) = -\frac{1}{2} A + \sqrt{[\frac{1}{2} g \mu_B H + \frac{1}{2} A(m + \frac{1}{2})]^2 + \frac{1}{4} A^2 [I(I+1) - m(m+1)]}, \quad (10)$$

$$E_-(m+1) = -\frac{1}{2} A - \sqrt{[\frac{1}{2} g \mu_B H + \frac{1}{2} A(m + \frac{1}{2})]^2 + \frac{1}{4} A^2 [I(I+1) - m(m+1)]}, \quad (11)$$

Die Entwicklungskoeffizienten der zugehörigen Eigenfunktionen werden durch Einsetzen nach (6) und (8) bestimmt. Aus Gründen der besseren Übersicht wird dazu die Abkürzung verwandt

$$k = \frac{A \sqrt{I(I+1) - m(m+1)}}{g \mu_B H + A(m + \frac{1}{2})}. \quad (12)$$

Für die Eigenfunktionen f_m^+ und f_{m+1}^- gemäß (7) ergeben sich dann die folgenden Koeffizienten

$$|a_m^+| = \frac{k/\sqrt{2}}{\sqrt{1+k^2} - \sqrt{1+k^2}}, \quad (13)$$

$$|a_{m+1}^-| = \frac{k/\sqrt{2}}{\sqrt{1+k^2} + \sqrt{1+k^2}}. \quad (14)$$

Diese Beziehungen beschreiben die Feldabhängigkeit der Eigenfunktionen in Konkurrenz zur Hyperfeinwechselwirkung. Die Koeffizienten b_m^+ und b_{m+1}^- folgen unmittelbar aus der Normierung (8).

Zunächst ein Wort zur Größenordnung. Im Bereich der Mikrowellenspektroskopie kann wegen

$$A \ll g \mu_B H \text{ bzw. } k \ll 1$$

für die Basisfunktionen mit der folgenden Gewichtung gerechnet werden

$$f_m^+ : |a_m^+| \approx 1, |b_m^+| \approx 0, \quad (15)$$

$$f_{m+1}^- : |a_{m+1}^-| \approx 0, |b_{m+1}^-| \approx 1, \quad (16)$$

d. h. der Mischungsgrad in den Eigenzuständen der Energie (7) ist relativ gering. Etwas deutlicher bringt dies der Mittelwert des Operators S_z zum Ausdruck; hierfür findet man wegen

$$\langle S_z^\pm \rangle = \langle f^\pm | S_z | f^\pm \rangle \quad (17)$$

als Folge der Hyperfein-Wechselwirkung von Elektron- und Kernspin

$$\langle S_z^\pm \rangle = \pm \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{1+k^2 \mp 1}}{1+k^2 \mp \sqrt{1+k^2}}. \quad (18)$$

Dieser Relation ist zu entnehmen, daß der Mittelwert $\langle S_z \rangle$ erst in 2. Ordnung für die ohnehin kleine Zahl k von dem reinen Spin-(1/2)-Zustand abweicht. Die Zustandsfunktionen für Energie und Drehimpuls stimmen also noch weitgehend überein. Dies ist auch der Inhalt von (15) bzw. (16).

Damit sind nahezu alle Voraussetzungen geschaffen, um das Modell des effektiven Spins auf spektroskopische Probleme anwenden zu können. Die erlaubten Übergänge in einem Mikrowellenfeld der Frequenz ν sind durch die Auswahlregel $\Delta m = 0$ festgelegt; für die Resonanzfeldstärken folgt damit in impliziter Form

$$E_+(m) - E_-(m) = h \nu. \quad (19)$$

Die Intensität eines solchen Überganges wird durch das zugehörige Matrixelement der zeitabhängigen Störung in (1) festgelegt; hier gilt

$$\langle f_m^+ | S_x | f_m^- \rangle = a_m^+ b_m^-. \quad (20)$$

Dieses Ergebnis bestimmt innerhalb des Hyperfeinmultipletts die relativen Absorptionsstärken. Denn nach (15) und (16) liegt der Betrag dieses Ausdruckes unabhängig von m und H sehr nahe bei 1. Die Intensitäten der $2I+1$ -Hyperfein-Linien werden sich daher nur wenig voneinander unterscheiden.

Anwendung auf Mn^{2+} -Spektren

Die Aussagen des beschriebenen Modells sind an experimentellen Pulverspektren von Mn^{2+} -Ionen in

den Oxiden einiger Erdalkali-Metalle geprüft worden. Dazu wurde untersucht, mit welcher Genauigkeit das theoretische Energieniveau-Schema nach (10) und (11) mit geeignet gewählten Konstanten für g und A die gemessenen Resonanzfelder wiedergeben kann. Die Auswahl des besten Parametersatzes erfolgte dabei nach dem Kriterium, daß durch ihn die mittlere Feldabweichung δH mit

$$\delta H = \sqrt{\frac{1}{2I+1} \sum_{m=-I}^{m=+I} [H_{th}(m) - H_{ex}(m)]^2} \quad (22)$$

zum Minimum gemacht wird. Diese Forderung ist angemessen, solange die Einzelfehler in einem zu δH vergleichbaren Intervall bleiben.

Die gemäß (22) durchgeführte Auswertung für das Pulverspektrum von manganotiertem Calcium-Oxid zeigt Abbildung 1. Alle Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur in einem X-Band-Spektrometer der AEG.

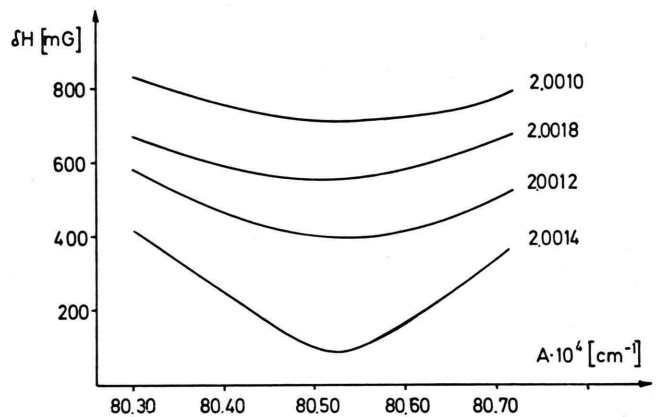


Abb. 1. Verlauf der mittleren Feldabweichung δH in Abhängigkeit von der Konstanten A der Hyperfein-Wechselwirkung für CaO ; der g -Faktor ist Parameter der Darstellung.

Zu jeweils vorgegebenem Wert für den g -Faktor ist der Verlauf von $\delta H = f(g, A)$ in Abhängigkeit von A dargestellt worden. Die Kurvenschar weist den besten A -Wert als relativ stabil gegenüber Variationen des g -Faktors aus. Die genaue Rechnung liefert für das Minimum

$$g = 2,00145 \pm 0,00005,$$

$$A = (80,52 \pm 0,01) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, \quad (23)$$

$$\delta H = 50 \text{ mG}.$$

Der kleine Wert von 50 mG für die mittlere Feldabweichung deutet eine hohe Übereinstimmung zwi-

schen Theorie und Experiment an; der relative Fehler liegt bei $2 \cdot 10^{-5}$. Diese Wertung wird durch den Vergleich der Einzelfehler bestätigt. Tabelle 1 enthält in den beiden ersten Spalten die Ergebnisse des diskutierten Modells. Neben den theoretischen Resonanzfeldern mit dem Parametersatz (23) sind die Einzelabweichungen gegenüber dem gemessenen Mn^{2+} -Spektrum in CaO aufgeführt. Danach erlaubt das Modell des effektiven Spins eine sehr gute Wiedergabe bei Pulverspektren. Diese Einschätzung läßt sich durch einen Vergleich mit den Ergebnissen der umfänglichen Störungsrechnung 3. Ordnung⁶ voll bestätigen. Die von Schneider und Sircar⁸ daraus abgeleitete explizite Beziehung für die Lage des Resonanzfeldes lautet nach Spezialisierung auf den aktuellen Fall des $|-1/2\rangle \rightarrow |+1/2\rangle$ -Überganges

$$H_{1/2,m} = H_0 - A' m - \frac{1}{2} A' (A'/H_0) \cdot [I(I+1) - m^2] - \frac{1}{2} A' \cdot (A'/H_0)^2 \cdot m \cdot [S(S+1) - \frac{5}{4}], \quad (24)$$

wobei für das Mn^{2+} -Ion der Wert $S=5/2$ einzusetzen ist. Auf der Grundlage von (24) sind nach einer Optimierung (22) mit $\delta H = 60 \text{ mG}$ die Resonanzfelder und ihre Einzelabweichungen ermittelt und im 2. Teil der Tab. 1 dargestellt worden. Hinsichtlich der Genauigkeit erweisen sich dabei beide Ansätze als gleichwertig.

$S' = 1/2$		$S = 5/2$	
H(m) [G]	Δ [G]	H(m) [G]	Δ [G]
2953.59	+0.06	2953.60	+0.07
3035.10	-0.02	3035.08	-0.04
3118.94	-0.05	3118.91	-0.08
3205.13	-0.05	3205.10	-0.08
3293.69	-0.02	3292.65	-0.07
3384.56	+0.06	3384.55	+0.06

Tab. 1. Theoretische Resonanzfelder des Hyperfein-Multipletts von Mn^{2+} -Ionen in CaO. Ermittelt nach dem Modell des effektiven Spins und nach der Störungstheorie 3. Ordnung für $\nu = 8,88554 \text{ GHz}$. Δ = Abweichung gegenüber dem Experiment.

Ist damit aber die Anwendbarkeit des Modells allgemein auch gesichert? Entscheidend für die positive Einschätzung erweist sich der Umstand, daß beide Ansätze auf besser als 0,3% zu den gleichen Parametern des Spin-Hamilton-Operators (1) führen. Tabelle 2 enthält dazu in einer Gegenüberstellung den g -Faktor und die Konstante A der Hyperfein-Wechselwirkung von Mn^{2+} -Ionen in CaO sowie in MgO und BaO. Alle aufgeführten Werte sind aus

einer Optimierung gemäß (22) an Pulverspektren gewonnen worden und können durch Einkristalldaten bestätigt werden. Für CaO liegen entsprechende Parameter von Low und Rubins⁹ sowie von Shuskus¹⁰ vor. ESR-Daten für MgO-Einkristalle teilen Walsh¹¹, Wertz et al.¹² sowie Low¹³ mit. BaO bildet eine Ausnahme insofern, als die Mn^{2+} -Ionen auf unterschiedlichen Gitterplätzen¹⁴ eingebaut werden. Die ESR-Daten der kubischen Gitterplätze sind von Zdansky¹⁵ nur an Pulvern ermittelt worden.

	Spin	g	$A \cdot 10^4 [\text{cm}^{-1}]$
MgO	$S' = 1/2$	2.00135	80.99
	$S = 5/2$	2.00132	81.24
CaO	$S' = 1/2$	2.00145	80.52
	$S = 5/2$	2.00144	80.76
BaO	$S' = 1/2$	2.00130	80.85
	$S = 5/2$	2.00130	81.08

Tab. 2. Spin-Hamilton-Parameter für Mn^{2+} -Ionen in kubischen Oxiden ermittelt aus Spektren polykristalliner Proben nach dem Modell des effektiven Spins und nach der Störungstheorie 3. Ordnung.

Als auffällig an den Werten der Tab. 2 ist noch zu vermerken, daß die Kopplungskonstante A für das Modell des effektiven Spins in allen Fällen um ca. $0,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ unter dem jeweiligen Wert der Störungsrechnung bleibt. Diese Differenz ist eindeutig aber nicht schwerwiegend. In ihrer Ursache ist sie zudem nicht notwendig auf einen Mangel des Modells zurückzuführen. Denn auch die Störungsrechnung arbeitet bei der expliziten Darstellung der Resonanzfelder (24) im Term der 2. und 3. Ordnung mit einer unzureichenden Näherung, wenn dort das tatsächliche Resonanzfeld H durch $H_0 - A'm$ ersetzt wird⁸.

Gesicherte Abweichungen des Modells von der allgemeinen Theorie und auch vom Experiment treten dagegen bei den verbotenen Übergängen mit $\Delta m = \pm 1$ auf. Während die Störungsrechnung nach Drumheller und Rubins¹⁶ in einem Spin-System mit $S=5/2$ diese Resonanzen durch die Kopplung von (1) an das kubische Kristallfeld der 4. Ordnung zuläßt, untersagt das Modell des effektiven Spins streng das Auftreten solcher Linien. Für das Matrixelement dieser Übergänge gilt nämlich exakt

$$\langle f_{m \pm 1}^+ | S_x | f_m^- \rangle = 0. \quad (25)$$

Übergänge dieser Art werden aber — wenn auch nur mit sehr geringer Intensität ($\approx 10^{-2}$) — in Zweierpaaren zwischen den erlaubten Linien beobachtet. Hier kommt zum Ausdruck, daß die magnetischen Energie-Eigenfunktionen der Mn^{2+} -Ionen in der Regel eine größere Zahl von Drehimpuls-Eigenfunktionen enthalten. Im vorgestellten Modell dagegen diagonalisieren gemäß (7) bereits die Linearkombinationen von je zweien die Energiematrix des Spin-Hamilton-Operators (1).

Schlußbetrachtung

Abgesehen von dem strengen Übergangsverbot zwischen Energieniveaus mit $\Delta m = \pm 1$ ist das Modell des effektiven Spins in der Lage, die Resonanzfelder (10, 11) und die Intensitäten (20) der erlaubten Übergänge mit großer Genauigkeit wieder-

zugeben. Im Unterschied zur Störungsrechnung können alle Lösungen exakt angegeben werden. Die auf diesem Wege ermittelten Spin-Hamilton-Parameter stimmen mit Einkristall-Daten überein. Es bedeutet daher keinen Informationsverlust, wenn bei der Deutung von Pulverspektren kubischer Systeme der wahre Spin S durch den effektiven Spin $S' = 1/2$ ersetzt wird. Dieses vereinfachende Konzept, das den Spin-Hamilton-Operator (1) selbst nicht abändert, setzt verschwindende Kristallfelder der 2. Ordnung voraus ($D = 0$) und sollte daher ebenso wie auf die kubischen Oxide der Erdalkali-Metalle auch auf ihre kubischen Fluoride anwendbar sein. Da weiterhin gelöste Komplexe paramagnetischer Ionen vielfach eine hochsymmetrische Anordnung haben, erscheint auch hier die Behandlung der Hyperfein-Wechselwirkung durch das Modell des effektiven Spins als zulässig.

¹ A. Abragam u. B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford 1970.

² P. Auzins, J. W. Orton u. J. E. Wertz, *Paramagnetic Resonance Vol. 1*, S. 90, Academic Press 1963.

³ B. Henderson u. T. P. Hall, *Proc. Phys. Soc.* **90**, 511 [1967].

⁴ N. N. Tikhomirova, S. N. Dobryakov u. I. V. Nikolaeva, *Phys. Stat. Sol. (a)* **10**, 593 [1972].

⁵ B. Bleaney, *Philos. Mag.* **42**, 441 [1951].

⁶ R. Lacroix, *Helv. Phys. Acta* **30**, 374 [1957].

⁷ J. S. Wieringen u. J. G. Rensen in *Paramagnetic Resonance, Vol. 1*, S. 105, Academic Press 1963.

⁸ J. Schneider u. S. R. Sircar, *Z. Naturforsch.* **17a**, 570 [1962].

⁹ W. Low u. R. S. Rubins in: *Paramagnetic Resonance, Vol. 1*, S. 79, Academic Press 1963.

¹⁰ A. J. Shuskus, *Phys. Rev.* **127**, 1529 [1962].

¹¹ W. M. Walsh, *Phys. Rev.* **122**, 762 [1961].

¹² J. E. Wertz, J. W. Orton u. P. Auzins, *J. Appl. Physics* **533**, 322 [1962].

¹³ W. Low, *Phys. Rev.* **105**, 793 [1957].

¹⁴ P. Weightman, D. E. Dugdale u. L. V. Holroyd, *J. Phys. C.: Sol. St. Phys.* **4**, 3292 [1971].

¹⁵ K. Zdansky, *Phys. Stat. Sol.* **28**, 181 [1968].

¹⁶ J. E. Drumheller u. R. S. Rubins, *Phys. Rev.* **133**, A 1099 [1964].