



**HAL**  
open science

# Piégeage des interstitiels par des impuretés divalentes dans KBr : Sr

G. Guillot, A. Nouailhat

► **To cite this version:**

G. Guillot, A. Nouailhat. Piégeage des interstitiels par des impuretés divalentes dans KBr : Sr. Journal de Physique, 1981, 42 (11), pp.1577-1581. 10.1051/jphys:0198100420110157700 . jpa-00209352

**HAL Id: jpa-00209352**

**<https://hal.science/jpa-00209352>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

61.70B — 61.70D — 61.80F

## Piégeage des interstitiels par des impuretés divalentes dans KBr : Sr

G. Guillot et A. Nouailhat

Laboratoire de Physique de la Matière (\*), Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Bâtiment 502, 20, avenue Albert-Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France

\* (Reçu le 8 juillet 1981, accepté le 28 juillet 1981)

**Résumé.** — Des études sur les cinétiques de croissance des bandes Hayes Nichols ( $H_N$ ) et  $D_3$  dans KBr dopé strontium irradié aux électrons à 77 K montrent que ces deux bandes satisfont une loi quadratique avant la saturation des centres  $H_N$ . Ceci est en accord avec un modèle où les dipôles impureté-lacune piègent des centres H et où le centre  $D_3$  est un di-interstitiel formé par la capture d'un second interstitiel libre, par le centre  $H_N$ . Les résultats montrent qu'un centre H piégé a une très forte section de capture pour un interstitiel halogène libre. La valeur à saturation des centres  $H_N$  varie comme la racine carrée de la concentration en impuretés divalentes. Un modèle possible pour le complexe formé des interstitiels halogènes et du dipôle est suggéré.

**Abstract.** — Studies on the creation kinetics of the Hayes Nichols ( $H_N$ ) and  $D_3$  band in  $Sr^{2+}$  doped KBr by electron irradiation at 77 K show that these two bands obey a square root relation before  $H_N$  centre saturation. This is in agreement with a model in which the impurity vacancy dipoles trap H centres and the  $D_3$  centre is a di-interstitial halogen centre formed by capture of a second free interstitial at the  $H_N$  centre. The results show that a trapped H centre has a rather high cross section for a free one. It is found that the saturation value of the created  $H_N$  centres is proportional to the square of the divalent impurity concentration. A possible model for the complex formed by the halogen interstitials and the dipole is suggested.

1. **Introduction.** — Lorsque  $CaBr_2$  ou  $SrBr_2$  sont dissous dans KBr, les ions divalents se substituent aux ions potassium et des lacunes cationiques de compensation de charge apparaissent en nombre égal. La présence de ces impuretés cationiques divalentes produit une augmentation du rendement de formation des centres F durant les premiers stades de coloration aussi bien à température ambiante qu'à basse température [1, 2, 3].

On ne connaît pas encore clairement quels sont les rôles respectifs de l'impureté divalente, de la lacune cationique de compensation isolée ainsi que du complexe impureté-lacune en ce qui concerne la stabilisation de l'interstitiel halogène mobile (centre H) et tous les mécanismes qui contrôlent la croissance des défauts.

A température ambiante, la hauteur du premier stade de coloration est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en impuretés divalentes et ceci a été interprété par la stabilisation des interstitiels mobiles sur les pièges saturables que constituent les lacunes cationiques de compensation [2, 4]. Toutefois, il a été montré, récemment, dans KCl(Sr) que le

nombre de dipôles impureté-lacune décroît proportionnellement au nombre de centres F créés en accord numérique étroit avec ceux-ci [5], ce qui remet fortement en question la validité du modèle de Ikeya *et al.* [2, 4] et qui semble prouver que le principal piège à interstitiel est le dipôle impureté-lacune.

Deux bandes d'absorption dans l'ultraviolet sont produites par irradiation dans KBr et KCl dopés avec des impuretés divalentes entre 300 et 77 K. Dans KBr :  $Ca^{++}$  apparaît la bande de Hayes Nichols (centre  $H_N$ ) à 343 nm et la bande  $D_3$  à 266 nm [6, 7]. Les bandes correspondantes dans KCl :  $Ca^{++}$  ont été identifiées respectivement à 323 nm et à 222 nm [8]. Ces deux défauts sont complémentaires des centres F créés, mais leur comportement en fonction de la dose d'irradiation est totalement différent : la bande  $H_N$  se sature à faible dose d'irradiation alors que la bande  $D_3$  croît proportionnellement à la bande F jusqu'à des doses d'irradiation importantes où la concentration en centres  $D_3$  est supérieure à la concentration en impuretés divalentes [7]. Ceci suggère que plusieurs centres H sont stabilisés par une impureté pour former un centre  $D_3$ .

Contrairement à ce qui se passe pour les défauts associés aux impuretés monovalentes, on ne dispose

(\*) Equipe de recherche associée au C.N.R.S.

pratiquement d'aucun résultat de résonance paramagnétique électronique sur la structure de ces centres [9]. Certains renseignements ont pu être toutefois obtenus en étudiant la dépendance du rendement de formation des centres  $H_N$  et  $D_3$  en fonction de la concentration en impuretés [7], ainsi que l'évolution de ces centres en fonction de la température de recuit [5, 10]. Cependant, les modèles donnés pour ces centres interstitiels diffèrent d'un auteur à l'autre. Itoh et Ikeya [7] ont d'abord suggéré que le centre  $H_N$  est un centre H stabilisé par une lacune d'ion positif isolée et que le centre  $D_3$  est un centre H stabilisé au voisinage d'une paire impureté-lacune. Originellement, Crawford [11] avait proposé le premier modèle pour le centre  $H_N$  et Hayes le second modèle pour le même centre [12].

Récemment, Hoshi *et al.* [13] ont montré que la croissance de la bande  $D_3$  est proportionnelle au carré de la bande  $H_N$  dans KBr :  $Ca^{++}$  à 77 K et 195 K. Ces auteurs en concluent que les défauts responsables des bandes  $H_N$  et  $D_3$  pourraient être respectivement un centre H piégé sur un dipôle impureté-lacune et un di-interstitiel stabilisé également sur un dipôle. Cette hypothèse est en accord avec les observations de Sonder [3] où la bande  $D_3$  dans KCl continue à croître après que la concentration en centres F soit supérieure à la concentration en impuretés, ce qui suggère que plus de deux interstitiels sont stabilisés par une impureté divalente pour former le centre  $D_3$ . D'autre part, Hobbs a montré que les impuretés divalentes pouvaient servir de point de nucléation pour des agglomérats d'interstitiels par des expériences de microscopie électronique [14, 15].

Le but de ce travail est d'étudier sur KBr :  $Sr^{++}$  dopé avec différentes concentrations d'impuretés les cinétiques de création des centres  $H_N$  et  $D_3$  pour obtenir des renseignements complémentaires sur leur structure et la dépendance en racine carrée de la concentration en impuretés divalentes de la hauteur du premier stade de coloration : en effet, ce résultat est l'argument le plus décisif pour un mécanisme mettant en jeu les lacunes cationiques isolées comme piège à interstitiel saturable [2], mais il est en désaccord avec le fait que la concentration de dipôles décroît et que ceux-ci semblent constituer le piège principal pour les interstitiels mobiles [5, 10].

**2. Techniques expérimentales et résultats.** — Les échantillons étudiés sont des cristaux de KBr dopés respectivement avec  $5 \times 10^{-2}$  mole % et  $5 \times 10^{-1}$  mole % de strontium dans le bain en provenance de Korth. Le dosage du strontium par spectrophotométrie de flamme a donné les concentrations suivantes  $330 \pm 50$  ppm et  $1\,200 \pm 200$  ppm pour les deux dopages.

Les cristaux ont été recuits à 450 °C pendant une heure sous atmosphère inerte, puis portés rapidement à température ambiante. Ce traitement thermique est suffisant pour disperser les agrégats de dipôles et ainsi environ 90 % des impuretés se retrouvent sous

la forme de paires isolées cation divalent-lacune associée [16, 17, 18].

Ces échantillons sont irradiés avec des électrons de moyenne énergie sur un cryostat à azote liquide. L'absorption optique du cristal peut être mesurée de façon continue sous irradiation entre 200 et 1 000 nm [19].

Pour KBr, compte tenu du taux de dépôt d'énergie qui peut varier entre  $10^{19}$  et  $5 \times 10^{21}$  eV/cm<sup>3</sup>.s, de l'épaisseur de la couche irradiée, de l'énergie de production des défauts et des réactions secondaires qui gouvernent leur accumulation, nous pouvons mesurer des concentrations en centres sur plus de trois ordres de grandeur (de  $10^{16}$ /cm<sup>3</sup> à  $5 \times 10^{19}$ /cm<sup>3</sup>) pour des durées d'irradiation allant de 10 à  $10^3$  s. Les spectres d'absorption optique des cristaux irradiés à 190 K montrent la présence de la bande F et deux bandes dues à des centres interstitiels : la bande  $H_N$  à 343 nm et la bande  $D_3$  à 266 nm. La bande  $H_N$  croît très rapidement en fonction de la dose d'irradiation, puis se sature alors que la bande  $D_3$  continue à augmenter aux hautes doses. La figure 1 montre que la concentration en centres  $D_3$  varie comme le carré de la concentration en centres  $H_N$  avant leur saturation.

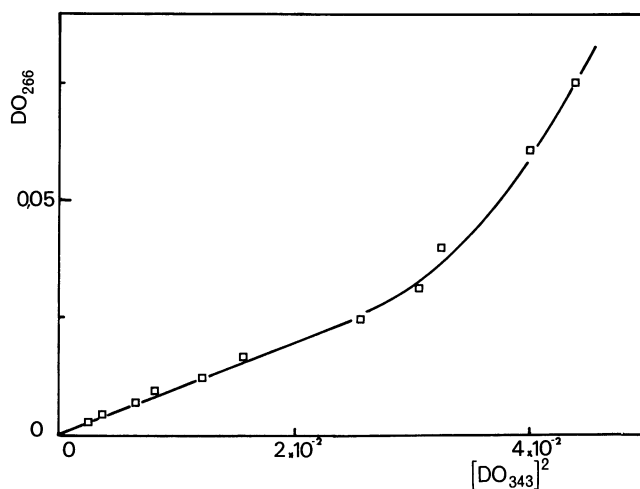


Fig. 1. — Densité optique au maximum de la bande  $D_3$  (266 nm) en fonction du carré de la densité optique de la bande  $H_N$  (343 nm) dans KBr : Sr (1 200 ppm) irradié aux électrons à 77 K.

[Optical density at the  $D_3$  band maximum (266 nm) as a function of the square of the optical density of the  $H_N$  band (343 nm) in KBr : Sr (1 200 ppm) electron irradiated at 77 K.]

La figure 2 représente les valeurs de saturation  $H_{N\infty}$  de la bande  $H_N$  que nous avons trouvées pour les deux concentrations en strontium utilisées ainsi que les valeurs obtenues dans la référence [13] pour KBr : Ca.  $H_{N\infty}$  varie pratiquement comme la racine carrée de la concentration en impuretés divalentes et cela indépendamment de la nature de l'impureté. Pour le calcul de la concentration des centres  $H_N$ , nous avons utilisé une largeur à mi-hauteur de 0,5 eV et

une forcè d'oscillateur de 0,3 en accord avec Hoshi *et al.* [13].

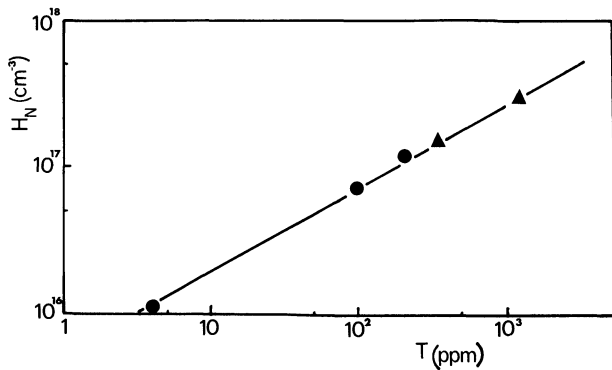


Fig. 2. — Concentration des centres  $H_N$  formés à saturation en fonction de la concentration en impuretés divalentes dans KBr : Ca et KBr : Sr (—●— : valeurs pour KBr : Ca d'après réf. [13] ; —▲— : valeurs du présent travail dans KBr : Sr).

[Saturation  $H_N$  centre concentration as a function of divalent impurity concentration in KBr : Ca and KBr : Sr (—●— : for KBr : Ca from ref. [13] ; —▲— : for this work in KBr : Sr).]

**3. Interprétation. Discussion.** — La croissance quadratique de la concentration des centres  $D_3$  en fonction de la concentration en centres  $H_N$  a été également observée par Hoshi *et al.* [13] dans KBr : Ca et par Marat-Mendès *et al.* dans KCl : Sr [20] pour les deux bandes équivalant à 316 nm et 216 nm.

En outre, le nombre de dipôles impureté-lacune détruits sous irradiation est proportionnel au nombre de centres F créés avec une constante de proportionnalité pratiquement égale à 1 dans les cristaux traités thermiquement pour avoir uniquement des dipôles isolés [20]. Les centres interstitiels créés sont donc très certainement liés aux complexes impureté divalente-lacune cationique et non à ces mêmes entités sous forme isolée. La relation quadratique entre les concentrations des deux centres  $H_N$  et  $D_3$  montre de plus que, de toute évidence, le centre  $D_3$  est dû à l'agrégation de deux centres  $H_N$ , ce résultat étant analogue à la relation entre les centres  $V_4$  (ou  $H_2$ ) et les centres H à la température de l'hélium liquide [21] ou à la relation entre les centres F et  $F_2$  sous irradiation [1].

Si l'on suppose alors que le centre  $H_N$  est un centre H stabilisé par un complexe lacune-impureté et que le centre  $D_3$  est un centre di-H stabilisé par ce complexe, on peut écrire les équations de taux suivantes :

$$\frac{dH_N}{dt} = \sigma_T T i - \sigma_{H_N} H_N i \quad (1)$$

$$\frac{dD_3}{dt} = \sigma_{H_N} H_N i \quad (2)$$

avec :

$H_N, D_3$  : concentrations en centres  $H_N$  et  $D_3$ ,  
 $\sigma_T, \sigma_{H_N}$  : section de capture des complexes impureté divalente-lacune cationique et du centre  $H_N$  pour un interstitiel halogène mobile,

$T_0$  et  $T$  : concentrations des complexes aux temps  $t = 0$  et  $t$ ,

$i$  : densité de centres H libres.

Si  $\sigma_T T_0 \gg \sigma_{H_N} H_N$  et si  $H_N + D_3 \ll T_0$ , les relations (1) et (2) conduisent à :

$$D_3 \approx \left( \frac{\sigma_{H_N}}{2 \sigma_T T_0} \right) H_N^2 \quad (3)$$

Les approximations faites sont relativement assez grossières mais expliquent néanmoins correctement la croissance quadratique de la bande  $D_3$  en fonction de la bande  $H_N$  au début de l'irradiation, cette relation étant analogue à la relation entre les centres  $V_4$  et les centres H à  $LH_e T$  [21].

En supposant une largeur à mi-hauteur de 0,5 eV et une force d'oscillateur identique pour les deux centres, la pente de la droite de la figure 1 nous donne la valeur du rapport  $\sigma_T/\sigma_{H_N}$  connaissant la concentration en impuretés :

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_{H_N}} \approx 3 \times 10^{-2} \quad (4)$$

Cette très faible valeur implique qu'un interstitiel mobile a une probabilité d'interagir beaucoup plus grande avec un centre  $H_N$  déjà formé qu'avec un complexe à cause de la forte distorsion de réseau introduit par l'interstitiel halogène. Notons que ce résultat confirme ceux de Hoshi *et al.* sur KBr : Ca qui ont trouvé  $\sigma_T/\sigma_{H_N} = 4 \times 10^{-2}$  [13].

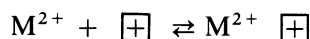
Il apparaît donc que le centre  $D_3$  est un bi-interstitiel dont la nucléation a lieu au voisinage d'un complexe impureté divalente-lacune cationique, non pas par la rencontre au hasard de deux interstitiels mobiles, mais plutôt par l'action d'un centre H déjà stabilisé par le complexe (centre  $H_N$ ) sur un centre H mobile. Aux hautes concentrations de défauts, des amas de centres interstitiels se forment par ce mécanisme au voisinage du complexe. Hobbs a d'ailleurs montré dans KI :  $Ca^{++}$  que la nucléation des agrégats d'interstitiels a lieu sur les impuretés divalentes : les agglomérats étant de plus petite taille et plus nombreux dans les cristaux dopés que dans les cristaux purs [14, 15].

La dépendance de la hauteur du premier stade de coloration avec la racine carrée de la concentration en impuretés divalentes (que nous retrouvons pour  $H_{N\infty}$ ) a été, jusqu'à présent, le principal argument pour un mécanisme de piégeage sur les lacunes cationiques isolées [2]. Ce résultat expérimental est, toutefois, en désaccord avec le modèle de piégeage des interstitiels libres par les dipôles impureté-lacune car suivant (1) et (2), la valeur de saturation de la concentration des centres  $H_N$  est :

$$(H_N)_\infty = \frac{\sigma_T}{\sigma_{H_N}} \cdot T_0 \quad (5)$$

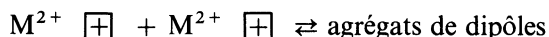
avec  $T_0$  : concentration initiale de pièges à interstitiels.

En effet, en appliquant la loi d'action de masse à l'équation d'équilibre donnant la concentration thermique de lacunes isolées et de lacunes complexées avec les cations divalents :



il est facile de montrer que la concentration de lacunes isolées doit varier comme la racine carrée de la concentration totale en impureté divalente  $I_0$  et que la concentration des dipôles doit être sensiblement proportionnelle à  $I_0$ .

Toutefois, dans l'hypothèse où les dipôles impuretés-lacunes sont en équilibre avec les agrégats de dipôles suivant l'équation :



la loi d'action de masse, lorsque la concentration d'agrégats de dipôles est très supérieure à la concentration de dipôles isolés  $T_0$ , montre que  $T_0$  est alors proportionnel à la racine carrée de la concentration en impuretés divalentes  $I_0$ .

Ceci aurait l'avantage de réconcilier le modèle de piégeage des interstitiels libres par les dipôles et la variation en racine carrée de la concentration en impuretés divalentes pour la hauteur du premier stade de coloration. Néanmoins, dans les cristaux trempés, on s'attend à ce que la plupart des dipôles soient sous forme isolée et non sous forme d'agrégats. Par conséquent, la conclusion précédente ne semble pas valable.

La dépendance du niveau de saturation du premier stade de coloration (mesurée ici par la concentration  $H_{N\infty}$ ) avec la racine carrée de la concentration en impuretés divalentes (Fig. 2) pourrait alors s'interpréter dans le modèle récemment proposé par Comins *et al.* [22]. Ces auteurs décrivent la formation des centres F autour de 300 K dans des halogénures alcalins dopés en ions divalents par un système d'équations cinétiques prenant en compte : i) la stabilisation de centres H et de di-H par les dipôles impuretés-lacunes avec formation respective des centres  $H_N$  et  $D_3$ , ii) le dépiégeage d'interstitiels sous irradiation. Une solution analytique approchée de ces équations montre alors que la concentration en centres F à saturation obtenue à la fin de la première étape de croissance varie comme la racine carrée de la concentration d'impuretés cationiques. Nos résultats obtenus à 77 K tendraient à prouver que ce mécanisme aurait également lieu à basse température.

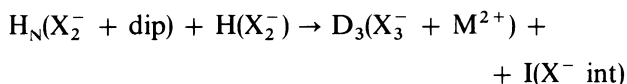
A partir d'irradiations effectuées à 4 K et à 77 K suivies d'annihilation thermique, Hoshi *et al.* [13], ainsi que Marat-Mendès *et al.* [10] ont montré que la bande Hayes Nichols (centre  $H_N$ ) est très probablement un centre halogène interstitiel (centre H) stabilisé par un complexe impureté-lacune. La structure détaillée de ce centre n'est pas encore éclaircie mais le modèle de Hayes [12] est le plus probable.

Bien que la présente étude établisse le caractère di-interstitiel du centre  $D_3$  dans KBr : Sr, sa structure

exacte n'est pas encore connue. D'ailleurs un problème similaire existe pour les centres  $V_4$  (di-interstitiels halogènes) dans les cristaux purs. Des calculs théoriques [23, 24] ont examiné la stabilité de plusieurs configurations de di-interstitiels telles qu'une molécule  $Cl_2^0$  où l'atome Cl occupe le centre du cube et une molécule linéaire  $Cl_3^-$  sur un site anionique suivant  $\langle 111 \rangle$ . Des travaux récents de Mitsushima *et al.* [25] semblent confirmer que le premier modèle s'applique pour le centre  $V_4$  dans KBr. Cependant, les bandes d'absorption correspondant aux centres  $V_4$  et  $D_3$  sont situées dans la région spectrale caractéristique de l'absorption de l'ion moléculaire  $Br_3^-$  [26, 27]. On sait, par des mesures de dichroïsme que les centres  $V_4$  et  $D_3$  sont orientés suivant des directions  $\langle 100 \rangle$  [9]. De plus, il a été montré récemment, à la suite d'expériences de blanchiment optique, que le centre  $D_3$  possède dans le réseau une charge effective positive, alors que le centre  $V_4$  n'est pas chargé positivement [28].

Le modèle du centre  $V_4$  qui satisfait au mieux toutes les données expérimentales semble être le suivant : le centre  $V_4$  est un ion  $Br_3^-$  qui occupe deux sites anioniques et un site cationique, orienté suivant l'une des directions  $\langle 100 \rangle$  et a une charge effective de zéro [28].

La création du centre  $D_3$  dans KBr : Sr a lieu au voisinage d'un dipôle, d'abord par formation d'un centre  $H_N$  et ensuite par piégeage d'un autre centre H mobile sur le centre  $H_N$  (Fig. 3) :



(avec  $X^-$  : ion halogène, dip : complexe impureté divalente  $M^{2\pm}$  lacune cationique).

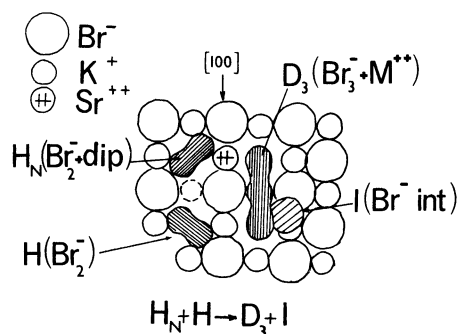


Fig. 3. — Modèle pour la formation du centre  $D_3$  dans KBr : Sr. [Model for the  $D_3$  centre formation in KBr : Sr.]

Suivant cette réaction, un ion halogène  $Br^-$  est formé en plus du centre  $D_3$ . Pour que la molécule  $Br_3^-$  soit située dans deux sites anioniques et un site cationique, il est nécessaire que l'ion  $Br^-$  soit situé dans une position interstitielle. Dans ce modèle, la formation de centre  $D_3$  est accompagnée par la génération d'ions  $Br^-$  interstitiels dans le réseau.

## Bibliographie

- [1] CRAWFORD JR, J. H., *Adv. Phys.* **17** (1968) 93.  
[2] IKEYA, M., ITOH, N., OKADA, T., SUITA, T., *J. Phys. Soc. Japan* **21** (1966) 1304.  
[3] SONDER, E., BASSIGNANI, G., CAMAGNI, P., *Phys. Rev.* **180** (1969) 882.  
[4] ITOH, N., IKEYA, M., *J. Phys. Soc. Japan* **22** (1967) 1170.  
[5] MARAT-MENDES, J. N., COMINS, J. D., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C7-12, 27, 132.  
[6] HAYES, W., NICHOLS, G. M., *Phys. Rev.* **117** (1960) 993.  
[7] ITOH, N., IKEYA, M., *J. Phys. Soc. Japan* **22** (1967) 1170.  
[8] VOSZKA, R., HORVATH, T., WATTERICH, A., *Acta Phys. Acad. Sci. Hungariae* **24** (1968) 255.  
[9] ITOH, N., *Cryst. Latt. Defects* **3** (1972) 115.  
[10] MARAT-MENDES, J. N., COMINS, J. D., *J. Phys. C* **10** (1977) 4425.  
[11] CRAWFORD, J. H., NELSON, C. M., *Phys. Rev. Lett.* **5** (1960) 314.  
[12] HAYES, W., *J. Appl. Phys. suppl.* **33** (1962) 329.  
[13] HOSHI, J., SAIDOH, M., ITOH, N., *Cryst. Latt. Defects* **6** (1975) 15.  
[14] HOBBS, L. W., HUGHES, A. E., POOLEY, D., *Phys. Rev. Lett.* **28** (1972) 234.  
[15] HOBBS, L. W., HUGHES, A. E., POOLEY, D., *Proc. R. Soc. London A* **332** (1973) 167.  
[16] MUCCILLO, R., ROLFE, J., *Phys. Status Solidi (b)* **61** (1974) 579.  
[17] CAPELLETTI, R., FIESCHI, R., *Cryst. Latt. Defects* **1** (1969) 69.  
[18] COOK, J. S., DRYDEN, J. S., *Proc. Phys. Soc.* **80** (1962) 479.  
[19] GUILLOT, G., Thèse Doctorat d'Etat, Lyon (1976).  
[20] MARAT-MENDES, J. N., COMINS, J. D., *Cryst. Latt. Defects* **6** (1975) 141.  
[21] ITOH, N., SAIDOH, M., *Phys. Status Solidi* **33** (1969) 649 ; *J. Phys. Chem. Solids* **34** (1973) 1165.  
[22] COMINS, J. D., CARRAGHER, B. O., *J. Physique Colloq* **41** (1980) C6-166.  
[23] WHITE, W. W., GREENE, A. C., *Cryst. Latt. Defects* **1** (1969) 83.  
[24] CATLOW, C. R. A., DILLER, K. M., NORGETT, M. J., *J. Phys. C* **8** (1975) 134.  
DILLER, K. M., D. Phil. Thesis Oxford (AERE Report TP 642) (1975).  
[25] MITSUSHINA, Y., MORITA, K., MATSUNAMI, N., ITOH, N., *J. Phys. C* **7** (1976) 37, 95.  
[26] JAANSON, N., GINDINA, R., LUSHCHIK, C., *Fiz. Tverd. Tela* **16** (1974) 379.  
[27] HERSH, H. N., *Phys. Rev.* **105** (1957) 1410.  
[28] ELANGO, A. A., NURAKHMETOV, T. N., *Sov. Phys. Solid State* **18** (1976) 4, 658. *Phys. Status Solidi (b)* **78** (1976) 529.
-