

Энергетическая дисперсия локализованных состояний в светочувствительных нанокристаллах

© В.И. Лейман

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров,
198095 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: valeri.leiman@ip.com.ru

(Поступила в Редакцию 5 мая 1999 г.

В окончательной редакции 9 сентября 1999 г.)

На основе зонной модели нанокристалла (НК) с центрами окраски коллоидного типа и дырочными ловушками одного сорта описана кинетика образования и термического разрушения центров окраски в НК CuCl и AgCl, распределенных в стеклянной матрице. Показана возможность экспериментального определения относительного распределения глубины дырочных состояний в светочувствительных НК в стекле. Обнаруженная энергетическая дисперсия локализованных дырочных состояний и ее изменения в НК связываются в соответствии с идеей Декстера с крупномасштабными тепловыми флуктуациями кристаллического поля. Предполагается наличие избыточного заряда на коллоидной частице и его влияние на локализованные дырочные состояния.

Подробные исследования кинетики релаксации центров окраски в светочувствительных нанокристаллах (НК) CuHal и AgHal, распределенных в стеклянной матрице, показали [1], что кинетическая кривая релаксации поглощения коллоидных частиц меди Cu_n спрямляется в координатах логарифма времени. Конкретный механизм процесса релаксации центров окраски и в этих системах до сих пор не выяснен. Предлагавшиеся ранее диффузионные модели кинетики электронно-дырочной рекомбинации для подобных систем [2–4] не в состоянии объяснить "остановку" процесса распада центров окраски, наблюдаемую в этих системах [5–8]. Далее предлагается механизм и кинетическая модель электронно-дырочных процессов при образовании и разрушении центров окраски (коллоидных частиц меди Cu_n или серебра Ag_n), образующихся в результате оптического возбуждения НК CuHal и AgHal.

1. Кинетическая модель

Исходя из результатов работ [9–11], можно представить механизм образования (разрушения) частиц Cu_n или Ag_n состоящим в первом приближении из процессов, показанных на зонной модели НК CuCl (рис. 1) с коллоидными частицами и дырочными ловушками одного сорта в условиях УФ возбуждения.

При УФ возбуждении в области фундаментального поглощения НК образуются электронно-дырочные пары. Два процесса в этой схеме способствуют росту коллоидных частиц. Электроны, захватываясь междоузельными катионами Cu⁺, способствуют образованию и росту частиц Cu_n и соответственно росту оптического поглощения, связанного с ними. Дырки захватываются на дырочных центрах захвата, способствуя стабилизации коллоидных частиц.

С другой стороны, два процесса приводят к уменьшению коллоидных частиц. Захват дырки коллоидной

частицей и последующий отрыв от нее катиона Cu⁺ приводит к разрушению коллоидной частицы и уменьшению наблюдаемого оптического поглощения. Электроны, возникающие при УФ возбуждении, с другой стороны, могут рекомбинировать с локализованной дыркой, что приведет к замедлению роста коллоидных частиц. Лимитирующей стадией всех этих процессов, как выяснилось [9–11], является захват и освобождение дырок из ловушек.

Наблюдаемые в этих системах особенности [1] кинетических закономерностей можно объяснить, если предположить наличие дисперсии по глубине дырочных центров захвата. Возникновение энергетической дисперсии локализованных состояний в НК может быть вызвано флуктуациями энергии кристаллической решетки в приповерхностном слое НК [12,13], куда могут встраиваться примесные атомы, образующие дырочные ловушки.

Представленная модель электронно-дырочных процессов позволяет, используя положения классической кинетической теории кристаллов [14], не только описать кинетику релаксации поглощения (разрушения) коллоидных частиц в рассматриваемых системах, но и, что не менее важно, впервые описать кинетику образования коллоидных центров окраски.

В первом приближении можно считать, что энергетическая дисперсия дырочных ловушек имеет нормальное гауссово распределение

$$\nu = \frac{\nu_0}{\sqrt{2\pi}s} \exp\left(-\frac{(E_0 - E)^2}{2s^2}\right), \quad (1)$$

где ν_0 — общее число дырочных ловушек во всех возбуждаемых НК, E и E_0 — энергетическая глубина ловушки и энергия в максимуме распределения, s — ширина распределения. Вероятность термического выброса из

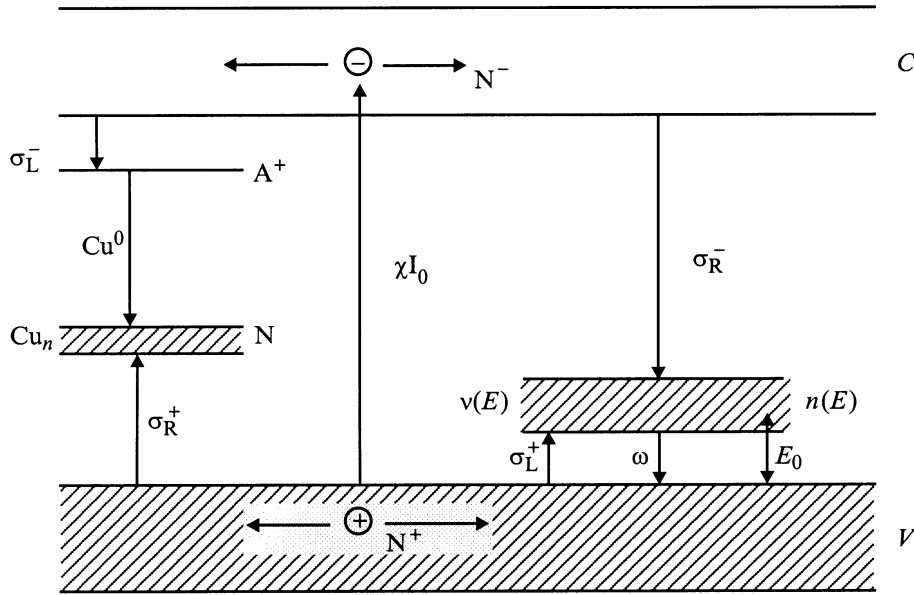


Рис. 1. Зонная модель НК CuCl с коллоидными частицами Cu_n и дырочными ловушками одного сорта при УФ возбуждении. V — валентная зона, C — зона проводимости. Остальные обозначения в тексте.

ловушки определяется ее глубиной E и температурой T

$$\omega = p \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2)$$

где p — частотный фактор.

В соответствии с предложенной моделью изменяющееся во времени общее количество во всех НК локализованных дырок $n(t)$ равно общему количеству атомов $N(t)$ в коллоидных частицах всех НК

$$n(t) = N(t). \quad (3)$$

Тогда процесс образования и разрушения коллоидных частиц, определяющих оптическое поглощение, можно описать кинетическими уравнениями, определяющими изменение во времени распределения дырок по ловушкам

$$\frac{d}{dt}n(E, t) = -\omega(E)n(E, t) - \sigma_R^- n(E, t)u^- N^- + \sigma_L^+ (\nu(E) - n(E, t))u^+ N^+, \quad (4)$$

$$u^- N^- = \frac{\chi I_0}{\sigma_R^- n(t) + \sigma_L^- A^+}, \quad (5)$$

$$u^+ N^+ = \frac{\int_0^\infty \omega(E)n(E, t)dE + \chi I_0}{\sigma_L^+ \int_0^\infty (\nu(E) - n(E, t))dE + \sigma_R^+ n(t)}, \quad (6)$$

где $\sigma_L^-, \sigma_R^-, \sigma_L^+, \sigma_R^+$ — эффективное сечение локализации и рекомбинации соответственно для электрона и дырки, u^- и u^+ — средняя скорость движения электрона

и дырки, N^- и N^+ — число свободных электронов и дырок, χ — оптическое поглощение на длине волны УФ излучения, I_0 — интенсивность возбуждения, A^+ — количество междоузельных катионов Cu^+ , имеющих во всех кристаллах. Величина A^+ в общем случае зависит от температуры [15].

Первый элемент в уравнении (4) определяет убыль дырок на ловушках с энергией E за счет термического выброса, второй член определяет убыль локализованных дырок в результате рекомбинации на них свободных электронов. Третье слагаемое определяет захват дырок пустыми ловушками с энергией E . (Подробное обоснование этих соотношений представлено в [14]).

Путем численных расчетов $n(E, t)$ и интегрированием по dE из (4) определяется кинетика изменения общего количества дырок на ловушках

$$n(t) = \int_0^\infty n(E, t)dE. \quad (7)$$

Оптическое поглощение $D(t)$ в соответствии с (3) пропорционально $n(t)$

$$D(t) = \gamma n(t), \quad (8)$$

где γ — эффективная сила осциллятора оптического поглощения атомов в коллоидных частицах.

2. Результаты эксперимента

На рис. 2 приведены результаты эксперимента по регистрации нарастания поглощения Cu_n -центров при УФ возбуждении, а также релаксации поглощения при

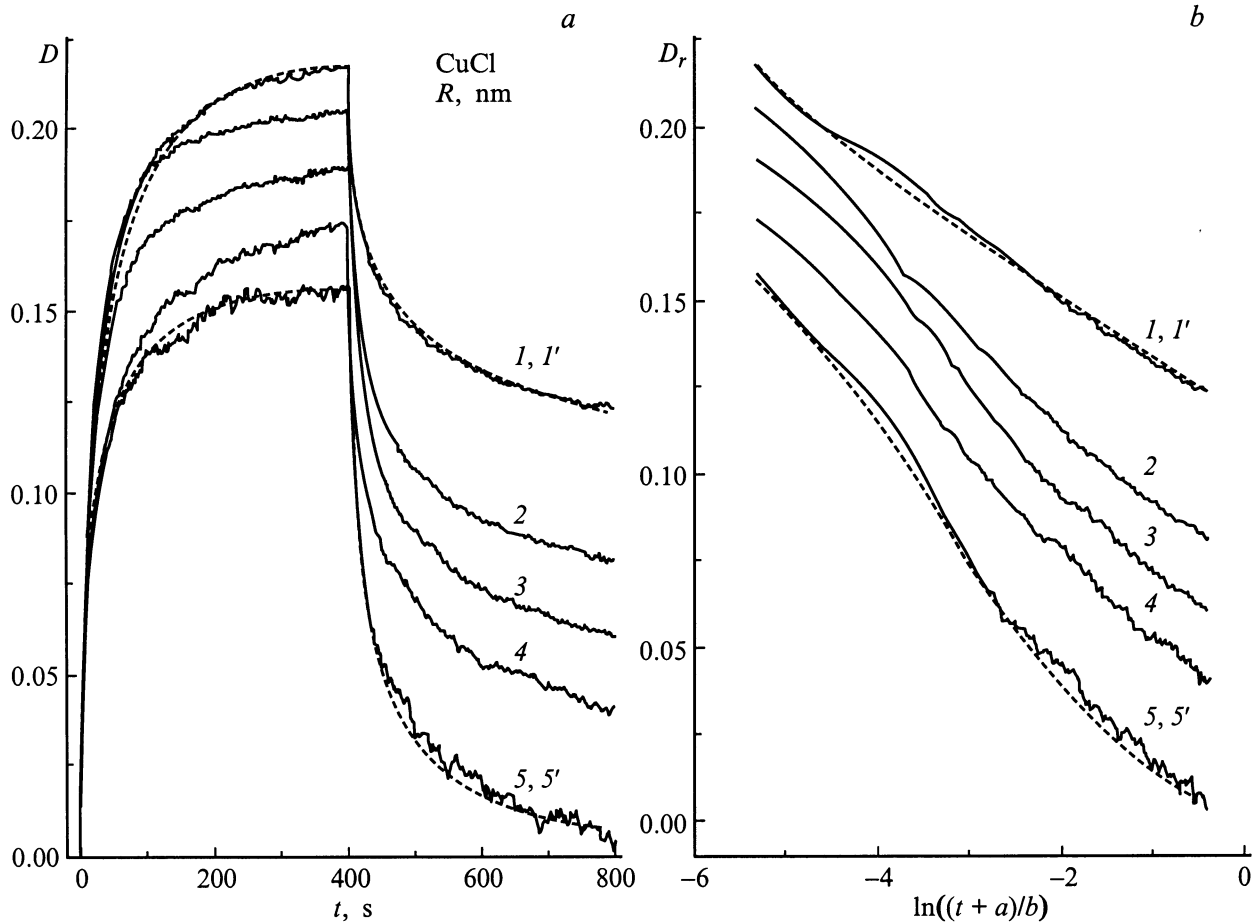


Рис. 2. Кинетика нарастания поглощения Cu_n -центров при УФ возбуждении и релаксации поглощения при выключении возбуждения для НК CuCl разного размера в стекле. *a* — нарастание и релаксация поглощения; *b* — релаксация поглощения; размер НК R , nm (1) 8.3, (2) 6.2, (3) 4.5, (4) 3.2, (5) 2.1; кривые $1'$ и $5'$ — расчет по соотношениям (3)–(8).

прекращении возбуждения для НК CuCl со средним радиусом от 2 до 8 nm. Эксперименты проводились на образце стекла с непрерывным изменением среднего радиуса НК CuCl вдоль образца, исследованного авторами ранее в [12,13]. На рис. 2, *b* отдельно приведены релаксационные участки кривых изменения поглощения $D_r(t)$ в координатах $\ln((t + a_1)/b_1)$. Большая часть кривых релаксации спрямляется при $a_1 = 0.05$ и $b_1 = 10$. Малая величина a_1 соответствует случаю сильного возбуждения [1].

На рис. 2 приведены расчетные кривые кинетики изменения поглощения для НК со средним радиусом 8 и 2 nm (кривые $1'$ и $5'$). $D(t)$ вычислялось после расчета распределения $n(E, t)$ в соответствии с (3)–(8). Полное совпадение расчетной кривой $1'$ с экспериментом (кривая 1) для НК радиуса 8 nm было получено при частотном факторе $p = 10^6$, энергии $E_0 = 0.47$ eV, ширине распределения $s = 0.23$ eV. Кинетические параметры $\sigma_R^- \nu_0 / \sigma_L^- A^+ = 0.05$ и $\sigma_L^+ / \sigma_R^+ = 0.06$. Относительная интенсивность УФ возбуждения $\chi I_0 / \nu_0 = 0.04$. Произведение $\gamma \nu_0 = 0.46$. При подборе параметров расчета выяснилось, что при УФ возбуждении НК нагреваются на

20–30 K, а после выключения возбуждения температура сразу возвращается к комнатной $T = 300$ K. Только при таком условии параметры расчетной кривой нарастания поглощения и его релаксации (при выключении УФ возбуждения) совпадают.

Из анализа полученных параметров кинетики следует, что вероятность локализации электрона на междоузельных ионах $\sigma_L^- A^+$ много больше рекомбинации с локализованными дырками $\sigma_R^- \nu_0$ (при их полном заполнении), а эффективное сечение захвата дырки коллоидной частицей σ_R^+ в 17 раз больше сечения локализации дырки на ловушке σ_L^+ . Такое соотношение сечений возможно, если примесный центр, образующий дырочную ловушку, имеет размер в одну постоянную решетки, а коллоидная частица в основном состоянии имеет некоторый отрицательный заряд.

Для НК размера 2 nm (кривые 5 и $5'$) расчетная полуширина распределения уменьшается до $s = 0.045$ (почти в 5 раз), величина $E_0 = 0.45$ eV (если предположить неизменной величину частотного фактора) и $\chi I_0 / \nu_0 = 0.03$. Остальные параметры те же.

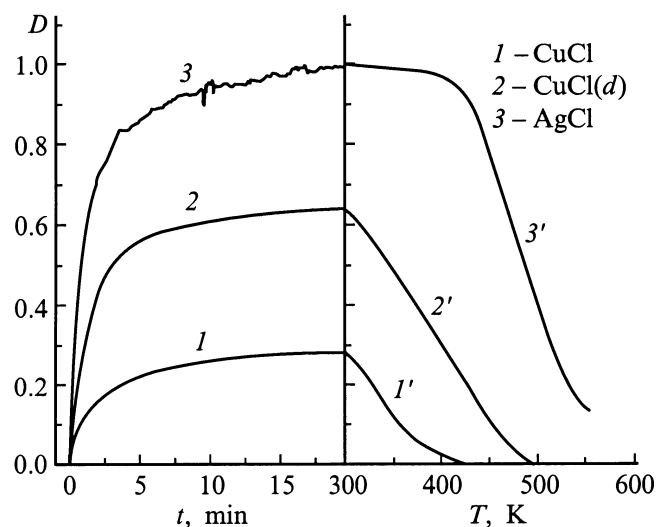


Рис. 3. Кривые $D(t, T)$ нарастания поглощения Cu_n - и Ag_n -центров при возбуждении НК CuCl и AgCl до насыщения и последующий линейный нагрев без выключения возбуждения. НК CuCl без дефектов (отжиг 30 min при 300°C) — кривые 1 и 1', с замороженными собственными дефектами — кривые 2 и 2' и НК AgCl — кривые 3 и 3'; скорость нагрева $c = 5 \text{ K/min}$.

Как выяснилось, наклон кривых релаксации поглощения $D_r(t)$ в координатах $\ln(t)$ на рис. 2, *b* определяется в основном шириной распределения s и соотношением σ_L^+/σ_R^+ . Уменьшение интенсивности УФ возбуждения приводит к усложнению кривой нарастания поглощения коллоидных частиц, что может быть связано с возможным образованием при УФ возбуждении радиационных дефектов, способствующих созданию новых дырочных ловушек в НК, а также с возможным наложением эффекта оптической сенсibilизации [16], способствующий

образованию дополнительного количества электронно-дырочных пар при оптическом возбуждении самих коллоидных частиц Cu_n .

Путем замены в соотношениях (3)–(8) переменных $dT = cdt$ (c — скорость нагрева) можно получить зависимость распределения дырок по ловушкам от температуры $n(E, T)$ и соответственно оптического поглощения $D(T)$. Как показали расчеты, производная $dD(T)/dT$ при УФ возбуждении до равновесного состояния дает кривую, пропорциональную плотности распределения ловушек по энергии $\nu(E)$. Если расчетную кривую $dD(T)/dT$ представить в координатах $E_T = kT, kl$ (параметр kl несколько больше значения $\ln(p)$), то она полностью совпадает с кривой распределения (1). Следовательно, при нагреве образца, возбужденного до насыщения, может быть получена кривая $D(T)$, которая представляет энергетическое сканирование по энергии E_T распределения дырочных ловушек в реальном эксперименте. Производная $dD(T)/dT$ будет пропорциональна распределению $\nu(E)$, если только при нагреве образца не включатся другие температурно-зависимые механизмы, неучтенные в расчете.

На рис. 3 и 4 показаны результаты такого эксперимента. На рис. 3 показано нарастание поглощения $D(t)$ (кривая 1) при УФ возбуждении и температурный спад поглощения $D(T)$ (кривая 1') при нагреве образца с НК CuCl размером 10 nm без выключения возбуждения. Кривые 2 и 2' соответствуют $D(t)$ и $D(T)$ для закаленных НК CuCl в том же образце. Закалка НК производилась при кратковременной выдержке образца при 500°C и быстром охлаждении до комнатной температуры. Аналогичный эксперимент был осуществлен для НК AgCl в стекле (кривые 3 и 3').

На рис. 4 (кривые 1–3) приведены производные $dD(T)/dT$, полученные из данных рис. 3 (кривые 1'–3'),

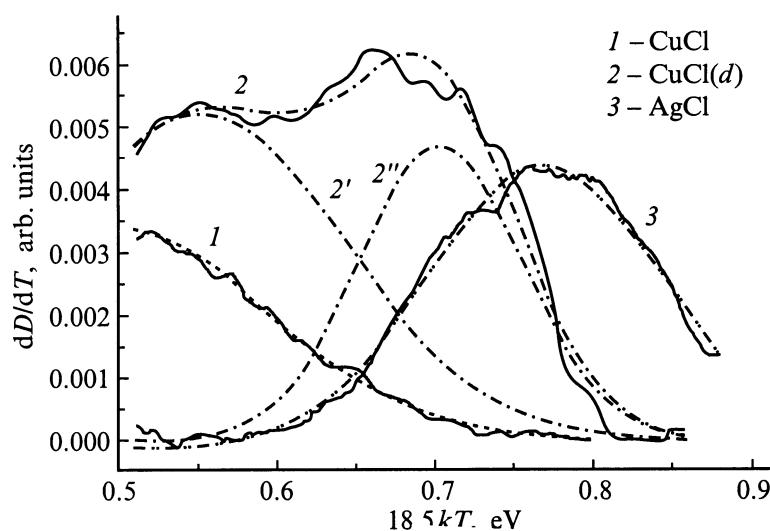


Рис. 4. Кривые $dD(T)/dT$ от соответствующих температурных участков кривых $D(T)$ (из рис. 3), отражающие относительное энергетическое распределение локализованных дырочных состояний для НК CuCl и AgCl в стекле и их интерполяция гауссианами. НК CuCl без дефектов — кривая 1; НК с замороженными собственными дефектами — кривые 2, 2' и 2''; НК AgCl — кривая 3.

и проведена их аппроксимация. Температурная шкала представлена в энергетических единицах $E_T = 18.5 \text{ kT}$.

Кривая 1 на рис. 4 для НК CuCl аппроксимируется спадом гауссового распределения с максимумом при $E_T = 0.5$ и шириной 0.095 eV . Энергия E_T близка к энергии E_0 , полученной из расчетов кинетики для НК радиуса 8 nm (см. выше), однако экспериментальная ширина распределения меньше расчетной ($s = 0.23 \text{ eV}$) в 2 раза. Это свидетельствует о более сильной температурной зависимости кинетики в исследуемых НК, чем дает соотношение (2). Для выяснения этого факта необходимы дополнительные исследования.

Для закаленных НК CuCl кривая $dD(T)/dT$ имеет более сложную форму (кривая 2 на рис. 4). Ее разложение показало, что закалка НК привела к добавлению дырочных ловушек второго типа (стабилизированных термических дефектов — катионных вакансий или их агрегатов) с максимумом распределения в области энергий $E_T = 0.70 \text{ eV}$ и шириной распределений 0.055 eV . Вследствие этого в 2 раза эффективнее образуются коллоидные частицы (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3).

Энергетическое сканирование образцов стекла со светочувствительными НК AgCl дает максимум на кривой $dD(T)/dT$ (кривая 3 на рис. 4) при еще большей энергии $E_T = 0.77 \text{ eV}$ при ширине распределения 0.073 eV . Большая глубина дырочного центра в НК AgCl объясняет слабую релаксацию при комнатной температуре поглощения Ag_n -частиц, наблюдаемую в эксперименте.

Таким образом, закономерности кинетики образования и разрушения коллоидных частиц меди или серебра в светочувствительных НК CuHal или AgHal обусловлены энергетической дисперсией локализованных дырочных состояний. Уменьшение радиуса НК от 8 до 2 nm приводит к уменьшению глубины дырочных центров и постепенному уменьшению в несколько раз ширины энергетического распределения дырочных ловушек.

3. Обсуждение результатов

Энергетическая дисперсия локализованных состояний в НК можно объяснить, в первую очередь, используя идею Декстера [17] о присутствии крупномасштабных флуктуаций кристаллического поля, возникающих благодаря тепловым колебаниям решетки. Вследствие деформации решетки Δ изменяется энергия локализованного состояния

$$E(\Delta) = E_0 - E_1 \Delta. \quad (9)$$

Ширина дисперсии локализованного состояния определяется случайной величиной $P(\Delta) = \text{const} \times \exp(-B\Delta^2/2kT)$, равной вероятности возникновения в НК деформации Δ (B — некоторое среднее значение константы упругости).

Константу упругости можно вычислить из данных по модулю Юнга для CuCl [18] и принять среднее значение $B = 1.0$ (при $T = 300 \text{ K}$), тогда распределению 1 на

рис. 4 соответствует коэффициент $E_1 = 0.6 \text{ eV}$, который определяет амплитуду колебаний кристаллического поля. Для распределения 2'' на рис. 4, связанного с термическими дефектами Френкеля в НК CuCl, величина $B = 3$. Таким образом, около термических дефектов константа упругости выше (если принять величину E_1 неизменной) и флуктуации кристаллического поля уменьшаются. При уменьшении радиуса НК CuCl до 2 nm ширина дисперсии дырочных состояний уменьшается до 0.045 eV , что соответствует $B = 4.5$. Значительное уменьшение константы упругости, возможно, связано с обрезанием фононного спектра со стороны длинных волн, которые не могут превышать размер НК.

В НК AgCl ширина дисперсии локализованных дырочных состояний составляет 0.077 eV (см. распределение 3 на рис. 4), что соответствует $B = 1.7$ (при константе $E_1 = 0.6 \text{ eV}$).

В связи с наличием избыточного отрицательного заряда на коллоидной частице (о чем упоминалось выше), необходимо учесть возможное влияние электрического поля на фотоэлектронные процессы в исследуемых НК. В работах [19–21] подробно рассмотрены на примере активированных ионных кристаллов KCl–In механизмы влияния внешнего электрического поля на фотоэлектронные процессы. В электрическом поле увеличивается вероятность распада возбужденного состояния примеси [19]. Применительно к исследуемому НК поле заряженного Cu_n -центра может увеличить вероятность распада экситона при УФ возбуждении около этого центра. В связи с этим локализация дырки может произойти недалеко от места распада экситона, в области действия электрического поля Cu_n -центра. Под действием поля может уменьшиться не только глубина дырочной ловушки, но и частотный фактор [20]. Если локализация дырок будет иметь некоторое распределение $P(r)$ по расстоянию от заряженного центра, тогда глубина дырочных ловушек $E(r)$ будет иметь определенную дисперсию в связи с разной напряженностью электрического поля $F(r)$ и определяться соотношением [20]

$$E(r) = E_0 - bF(r)^{0.5}, \quad (10)$$

E_0 — глубина локализованного состояния вне поля, b — коэффициент пропорциональности (в случае кулоновского центра $b = 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$ [20]).

Если захват дырки происходит на ближайше от Cu_n -центра ловушки, тогда распределение $P(r)$ соответствует вероятности нахождения ближайшей ловушки [21]

$$P(r)dr = 4\pi r^2 N \exp\left(-\frac{4}{3}\pi r^3 N\right) dr, \quad (11)$$

где N — концентрация ловушек.

Действительно, дисперсия глубины электронных состояний, локализованных вблизи заряженного центра, была обнаружена ранее методом термовысвечивания [22]. Среднее расстояние до ближайшей ловушки

определяется из (11) как $r_c = 0.55N^{-1/3}$ и при указанной в [22] концентрации составляет 3.2 nm.

Для того чтобы поле Cu_n -центра обусловило ширину дисперсии локализованных состояний в 0.1 eV (распределение 1 на рис. 4), необходим захват дырок на расстояние r_c , где согласно (10), величина поля должна быть $6 \cdot 10^7$ V/m. При избыточном заряде на коллоидной частице $q = 0.5e$ (e — заряд электрона) и диэлектрической проницаемости $\varepsilon = 10$ (для CuCl) это расстояние $r_c^- = 1.13$ nm. Столь близкий захват дырок возможен только при очень большой концентрации ловушек, что маловероятно.

Скорее всего, энергетическая дисперсия локализованных состояний обусловлена тепловыми флуктуациями кристаллического поля, а поле заряженного центра сдвигает все распределение в сторону меньших энергий при уменьшении размера НК. Наблюдаемое в эксперименте уменьшение E_0 на 0.02 eV при уменьшении радиуса НК от 8 до 2 nm возможно, если, согласно (10), напряженность поля составит $4 \cdot 10^5$ V/m. Такое поле на расстоянии 4 nm (расстояние по диаметру частицы) может создать заряд на Cu_n -центре величиной $q = 0.07e$.

Общее количество атомов в НК CuCl радиуса 2 nm около 1500, по диаметру укладывается всего 7 постоянных решетки a (для CuCl с решеткой цинковой обманки $a = 0.54$ nm). Какая доля из атомов Cu идет на образование коллоидной частицы Cu_n , узнать из спектров поглощения невозможно, так как существующие теоретические расчеты с привлечением теории Ми [23,24] приведены для частиц Cu_n с размером, сравнимым с размером всего НК. Если произвести калибровочные измерения поглощенной энергии УФ излучения и определить количество НК в исследуемом образце, тогда из данных параметров кинетики можно определить количество ловушек в отдельном кристалле и количество атомов в коллоидной частице. Такие исследования будут выполнены в дальнейшем.

Остается пока неясным вопрос о величине эффективного избыточного заряда на коллоидной частице Cu_n , подвижном катионе Cu^+ (перемещающемся в основном по тетраэдрическим пустотам решетки НК [25]) и конфигурации потенциала локализованных дырочных состояний. В малых кристаллах при построении модели процессов образования коллоидных частиц необходимо также учесть (при низких температурах) возможное проявление эффектов туннельного захвата и локализации зарядов [21].

В соответствии с соотношением (8) количество атомов в Cu_n -частице в кристалле CuCl можно определить экспериментально, если определить общее количество дырочных ловушек ν_0 из данных параметра кинетики и затем определить количество дырочных ловушек, приходящихся на отдельный НК. Для этого необходимо проведение калибровочных измерений поглощенной энергии УФ излучения и количество НК определенного размера в исследуемом образце. Такие исследования будут выполнены в дальнейшем.

Список литературы

- [1] А.А. Аникин, В.К. Малиновский, А.А. Соколов. Физика и химия стекла **13**, 2, 209 (1987).
- [2] R.J. Araujo, N.F. Borrelli. J. of App. Phys. **47**, 4, 1370 (1976).
- [3] R.J. Araujo, N.F. Borrelli, D.A. Nolan. Phil. Mag. **B40**, 4, 279 (1979).
- [4] W. Moller, E. Sutter. Optik (Germ.) **75**, 1, 37 (1986).
- [5] T. Flohr, R. Helbig. Glastech. Ber. (Germ.) **59**, 10, 292 (1986).
- [6] S.K. Chandhuri, N. Biswas, S. Thiagarajan. Indian Ceram. Soc. (Transl.) **48**, 1, 1 (1989).
- [7] Л.В. Грачева, В.А. Цехомский. Физика и химия стекла **4**, 2, 192 (1978).
- [8] А.В. Доценко, В.К. Захаров. Физика и химия стекла **6**, 2 224 (1980).
- [9] Л.В. Грачева, В.И. Лейман, В.А. Цехомский. Физика и химия стекла **5**, 3, 380 (1979).
- [10] Л.В. Грачева, В.И. Лейман. Физика и химия стекла **13**, 2 280 (1987).
- [11] П.М. Валов, Л.В. Грачева, В.И. Лейман, Т.В. Неговорова. Физика и химия стекла **19**, 4, 578 (1993).
- [12] П.М. Валов, В.И. Лейман. Письма в ЖЭТФ **66**, 7, 481 (1997).
- [13] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **41**, 2, 310 (1999).
- [14] В.В. Антонов-Романовский. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. Наука, М. (1966). 324 с.
- [15] Я.И. Френкель. Собр. избр. тр. Т. 3. Кинетическая теория жидкостей. АН СССР, М.–Л. (1959). 460 с.
- [16] А.А. Ашкалунин, П.М. Валов, В.И. Лейман, В.А. Цехомский. Физика и химия стекла **10**, 3, 325 (1984).
- [17] L.D. Dexter. Nuovo Chimento. Suppl. **7**, 245 (1958).
- [18] K. Kunc, M. Balkanski, M.A. Nucinovici. Phys. Stat. Sol. **B72**, 2, 229 (1975).
- [19] В.П. Денкс, В.И. Лейман. Тр. ИФА АН ЭССР **42**, 109 (1974).
- [20] В.И. Лейман, В.П. Денкс, А.Э. Дудельзак. ФТТ **15**, 8, 2454 (1973).
- [21] В.И. Лейман. ФТТ **14**, 12, 3650 (1972).
- [22] В.И. Лейман. ФТТ **15**, 2, 503 (1973).
- [23] А.В. Доценко, В.К. Захаров, С.А. Кучинский, Т.Е. Чеботарев. ЖПС **39**, 5, 795 (1983).
- [24] R. Rupp. J. Appl. Phys. **59**, 4, 1355 (1986).
- [25] J.B. Boyce, T.M. Hayes, J.C. Mikkelsen. Phys. Rev. **B23**, 6, 2876 (1981).