Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 42 (1969)

Heft: 1

Artikel: Caractéristiques paramagnétiques de centres luminescents dans les halogénures alcalins

Autor: Porret, F. / Rossel, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-114060

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Caractéristiques paramagnétiques de centres luminescents dans les halogénures alcalins

par **F. Porret** et **J. Rossel**
Institut de Physique de l'Université, Neuchâtel

(18 V 68)

Summary. The changes observed in the E.P.R. spectra of Mn^{2+} and Eu^{2+} doped KI and CsI crystals under thermal treatment are compared with the luminescent properties of CsI. The occurrence and the role of divalent ion-vacancy complexes are clarified.

E.P.R. spectra of the V_K center type for low temperature X ray irradiated KI(Tl^+) and RBI(Tl^+) crystals are analysed. Analogous spectra in CsI(Tl^+) are discussed in relation to trapped holes behaviour in the blue (4300 Å) and UV (3250 Å) luminescence of CsI.

I. Introduction

La luminescence de cristaux purifiés d'halogénures alcalins, en particulier de CsI, apparaît essentiellement liée d'une part à des excitons relaxés, d'autre part à des lacunes cationiques associées à des ions étrangers divalents [1, 2, 3]. A basse température ($T < 80\,°K$ dans CsI) une certaine proportion des paires électron-trou n'intervient pas comme exciton. L'électron est trappé sur le complexe ion-lacune et le trou est auto-piégé dans le réseau. On observe alors par thermoluminescence l'émission caractéristique du complexe, provoquée par la recombinaison du trou avec l'électron trappé (4300 Å dans CsI) et, par stimulation IR on provoque l'émission propre de l'exciton relaxé (environ 3250 Å dans CsI) créée par réunion de l'électron dépiégé et du trou self-trappé. La réciprocité quantitative des deux mécanismes a été établie [2, 3].

Dans le présent travail, nous essayons d'établir de façon plus directe l'existence physique des complexes lacune ion d'une part et celle de trous auto-piégés d'un type pourrait être analogue aux V_K, d'autre part.

La méthode utilisée consiste à détecter et à étudier le spectre de résonance paramagnétique électronique associé à chacun de ces défauts ponctuels [4].

Nos tentatives de mettre en évidence le paramagnétisme du centre luminescent lié au complexe ion-lacune n'ont pas été concluantes, par suite de la faible concentration de tels centres sous irradiation stationnaire. Nous avons fait appel alors aux ions paramagnétiques Mn^{2+} et Eu^{2+} ayant des effets de luminescence analogues à Ca^{2+} ou Sr^{2+} pour étudier la localisation de l'ion divalent dans le cristal et avons observé la réalité de son association avec des lacunes cationiques. Il a été possible en outre de mettre en évidence des effets d'agrégation produits par traitement thermique et qui modifient les spectres de structure hyperfine. Ces observations sont compatibles avec les propriétés observées pour la luminescence.

Dans la deuxième partie nous donnerons une brève description des dispositifs expérimentaux utilisés et de leurs performances. La troisième partie est consacrée à l'étude des spectres de résonance de Mn^{2+} et Eu^{2+} dans KI et CsI et à leur interprétation pour établir la présence et les caractéristiques de l'association ion-lacune ainsi que les effets d'irradiation et de migration associés à ces centres.

Les essais de production par irradiation X à basse température de centres paramagnétiques du type trou auto-piégé dans les cristaux de KI, RbI et CsI dotés en thallium sont décrits dans la quatrième partie. Le spectre RPE abservé dans KI est caractéristique des centres V_K et confirme des résultats récents obtenus pour ce cristal [5]. De même, un spectre analogue, caractéristique des centres V_K, est mis en évidence pour le cristal RbI.

Les résultats préliminaires obtenus dans le cas beaucoup plus critique de CsI sont décrits ensuite. Dans une cinquième et dernière partie, nous présentons une discussion des résultats obtenus et quelques conclusions.

II. Dispositifs et méthodes de mesure

Le spectromètre RPE travaille à 9,5 GHz avec une fréquence de modulation de 100 kHz produite par une bobine fixée à proximité de l'échantillon. Les cavités de mesure, en araldite métallisée (couche d'or de 25 μ) sont adaptées à la haute fréquence de modulation et fonctionnent dans le mode TE_{111} ($Q = 8000$). Le porte-échantillon permettant l'orientation du cristal dans le champ H_0 a été spécialement étudié pour des mesures dans des cryostats à azote et He liquide avec possibilité d'irradiation par une source X externe. La sensibilité du spectromètre a été contrôlée au moyen de la résonance du DPPH et trouvée égale à $5 \cdot 10^{12}$ spins/Gauss. Un schéma de la cavité et de ses accessoires est donné dans la figure 1. Une description plus détaillée de l'ensemble spectrométrique a été publiée ailleurs [4].

Le dispositif d'irradiation par rayons X comprend essentiellent un tube Philips «Mod. 150/Be» travaillant sous 150 kV et 2 ou 12 mA. Le rayonnement atteint le cristal dans la cavité à travers des parois de pyrex de 4,5 mm d'épaisseur totale. La dose d'irradiation est variable. En général, le temps d'exposition pour une anticathode de tungstène distante de 7 cm du cristal était de l'ordre de 1 à 7 h.

La plupart des cristaux utilisés ont été produits dans notre laboratoire. Les substances de départ sont des poudres de KI et de CsI «Suprapur» de chez Merck. Nous avons préparé les monocristaux dotés de trois manières différentes: méthode de Bridgman, diffusion des impuretés à l'intérieur du cristal et nivellement par zone. Les concentrations contrôlées par différentes méthodes sont notées ici pour les cristaux mesurés: $KI(Mn^{2+})$ diffusion 30 ppm, $KI(Mn^{2+})$ nivellement par zone 1000 ppm, $CsI(Mn^{2+})$ diffusion 50 ppm, $KI(Eu^{2+})$ nivellement par zone 480 ppm, $CsI(Eu^{2+})$ nivellement par zone 120 ppm, $CsI(Tl^{+})$ et $RbI(Tl^{+})$ Bridgman 1000 ppm dans la fonte. Utilisé à ces concentrations, l'ion Tl qui est un piège à électrons efficace, doit favoriser la formation de trous autopiégés lors de l'irradiation à basse température. Utilisé dans nos études de luminescence comme dotage de CsI, ce ion favorise la composante à 3250 Å correspondant à l'émission de l'exciton relaxé et qui apparaît également dans la thermoluminexcence. Une description plus complète des techniques utilisées pour la production, la purification et l'analyse des cristaux est donnée dans [6].

III. Signification des spectres RPE des complexes ioniques dans KI, RbI et CsI

Nous mentionnerons une étude préalable que nous avons effectuée sur Al_2O_3 (Mn^{2+}) pour observer l'influence d'un champ cristallin non cubique et en établir les caractéristiques à partir du spectre RPE [7].

Cet effet est analogue à celui attendu pour l'association d'une lacune cationique avec un ion divalent dans un halogénure alcalin. D'autre part nous nous référons au

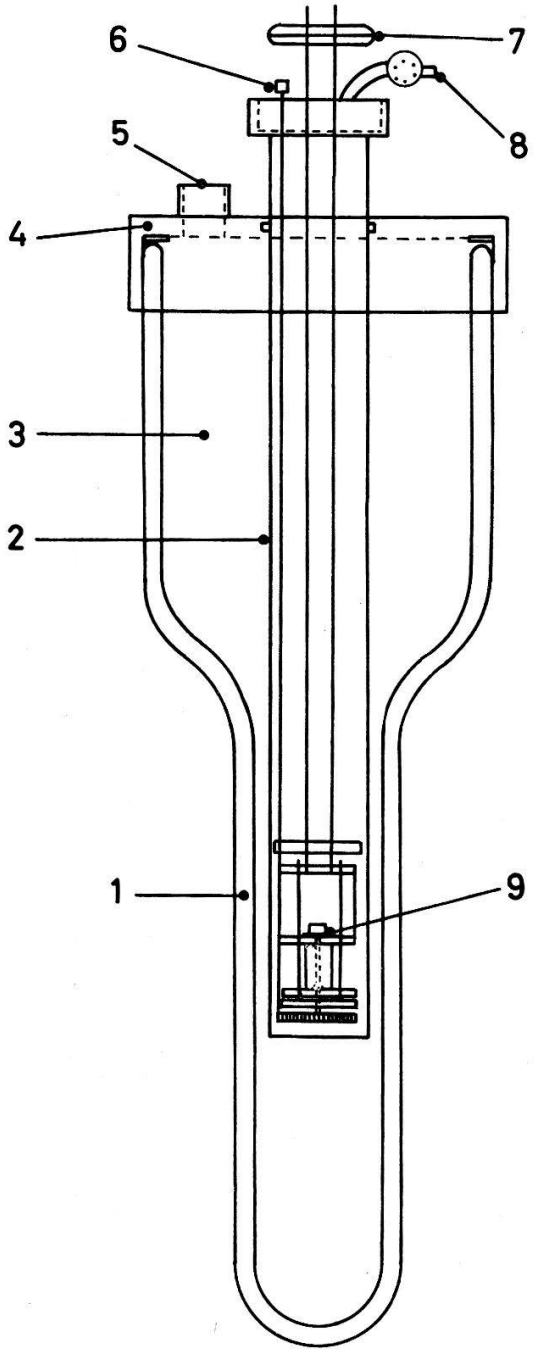

Figure 1

Dispositif de mesure et d'irradiation à $T > 57\,°K$.

1) Dewar en Pyrex. 2) Enceinte en Pyrex pour gaz d'échange. 3) Réservoir de N_2 liquide ou solide. 4) Couvercle étanche. 5) Orifice de pompage pour obtention de N_2 solide. 6) Tige de commande pour orientation du cristal. 7) Flasques microondes avec fenêtre de mica. 8) Orifice pour le gaz d'échange. 9) Cavité avec échantillon, système d'orientation et bobine de modulation.

travail de WATKINS [8] concernant l'association d'ions 2+ et de lacunes dans $NaCl(Mn^{2+})$.

Nous nous limiterons dans cet exposé à indiquer les résultats significatifs du point de vue de la luminescence. L'étude, le dépouillement et l'interprétation détaillée du spectre de $KI(Eu^{2+})$ où apparaît nettement une association ion-lacune cationique ainsi que les spectres de résonance pour $KI(Mn^{2+})$, $CsI(Mn^{2+})$ et $CsI(Eu^{2+})$ sont présentés dans des articles séparés [4, 7].

1° *Dotage avec Mn^{2+}*

Les spectres de monocristaux de KI(Mn) et CsI(Mn) ne présentent qu'une seule large raie sans structure hyperfine apparente. L'interprétation proposée est que la grande majorité des ions se groupent en agrégats (probablement sur les dislocations) et que la large raie provient de la superposition de structures correspondant à des orientations statistiques des centres. Une trempe énergique avec refroidissement très rapide ne modifie pas le spectre. Cela signifie que l'ion Mn^{2+} petit est trop mobile pour se stabiliser en association avec une lacune cationique, en nombre suffisant pour s'observer par résonance. Cela n'empêche pas Mn d'avoir pour la raie à 4300 Å de CsI un effet analogue aux ions Ca et Sr, à savoir une intensification lors de l'augmentation du dotage [3].

2° *Dotage avec Eu^{2+}*

Ce cas est plus intéressant. En effet, le rayon ionique plus grand permet par trempe une stabilisation d'ions sous forme de complexe ion-lacune en quantité décelable sur le spectre de résonance magnétique. Cette situation est spécialement nette pour $KI(Eu^{2+})$ où le spectre RPE mesuré à température ambiante comprend dans le cas cubique 7 groupes de 6 raies ($J = 7/2$, $I = 5/2$, $\Delta m_J = +1$, $\Delta m_I = 0$). Il peut s'interpréter, dans notre cas plus complexe, quantitativement de façon satisfaisante sur la base d'un hamiltonien de spin tenant compte d'une composante C_{2V} du champ

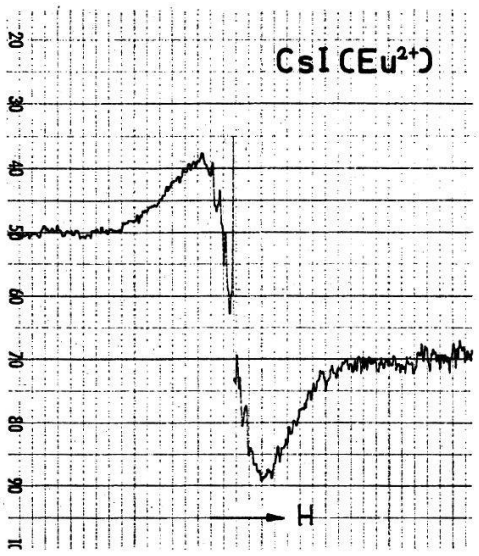

Figure 2

Spectre paramagnétique de $CsI(Eu^{2+})$ préparé par nivellement par zone. A la grande raie unique (indépendante de l'orientation; $\Delta H = 300 \pm 20$ Gauss) se superposent les raies de structure hyperfine.

cristallin. Cette symétrie cristalline non cubique apparaît comme directement causée par la présence d'une lacune en position de proche voisin de l'ion paramagnétique. La correspondance entre la position des raies mesurées et calculées suivant ce modèle est meilleure que 1% pour un calcul au 3ème ordre de perturbation et ceci pour différentes orientations du monocristal dans le champ H_0. La réalité physique du complexe ion-lacune apparaît dans ce cas comme démontrée.

La situation est moins nette pour CsI(Eu^{2+}) où on observe une seule grande raie mais avec, en superposition, la dentelure de structure hyperfine (Figure 2). La séquence des rayons ioniques (en Å): $Mn^{2+} = 0{,}80$; $Eu^{2+} = 1{,}24$; $K^+ = 1{,}33$; $Cs^+ = 1{,}67$; permet d'admettre que Eu^{2+} se stabilise au voisinage d'une lacune plus fortement que Mn^{2+} et mieux dans KI que dans CsI.

Le pourcentage des ions Eu^{2+} associés, évalué sur la base du spectre RPE, ne dépasse pas 10% et on admet une situation analogue à celle estimée par l'étude en luminescence de CsI(Sr^{2+}) (Rayon de $Sr^{2+} = 1{,}12$ Å) [2].

Comme le dotage en Eu^{2+} était de 120 ppm, une quantité de quelques 12 ppm seulement est distribuée uniformément dans le cristal sous forme de complexes ion-lacune et intervient dans l'émission luminescente du complexe lors de l'irradiation ionisante.

3° *Effets de migration en relation avec la luminexcence*

Dans le cas de NaCl(Mn^{2+}) les observations correspondent à la Figure 3 pour un cristal trempé (500 °C sous vide durant 1 jour puis refroidissement brusque à température ordinaire dans un bain de CCl_4) et à la Figure 4 pour le même cristal entreposé pendant 3 semaines à température ordinaire. La diminution d'intensité (env. 50%) des raies de structure hyperfine au profit d'une large raie permet de conclure que les ions Mn^{2+} associés aux lacunes après la trempe se sont, en majorité, réunis en agrégats après 3 semaines. La situation est réversible: en trempant le cristal une nouvelle fois,

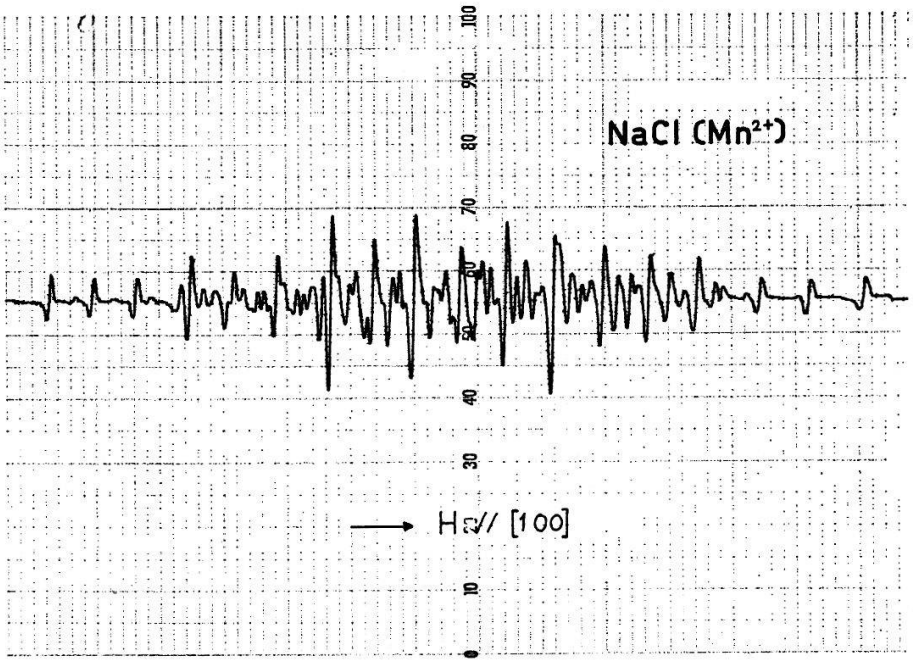

Figure 3

Spectre de résonance de NaCl(Mn^{2+}) trempé (500 °C et refroidissement brusque) pour H || [100].

on fait réapparaître la structure hyperfine, c'est-à-dire une distribution homogène des complexes ion-lacune.

Le cas d'un cristal de $KI(Eu^{2+})$ préparé par nivellement par zone et mesuré 5 mois plus tard (Figure 5a) et après un traitement thermique (120 °C pendant 2 h puis refroidissement à la température ambiante par contact avec une plaque de verre) (Figure 5b) est significatif. Comme le nivellement par zone donne un cristal ayant les mêmes caractéristiques paramagnétiques qu'après une trempe, on voit que la migration est également réversible. La diminution d'un facteur 5 observée ici de la structure hyperfine par migration et formation d'agrégats est compatible avec la longue période de 5 mois.

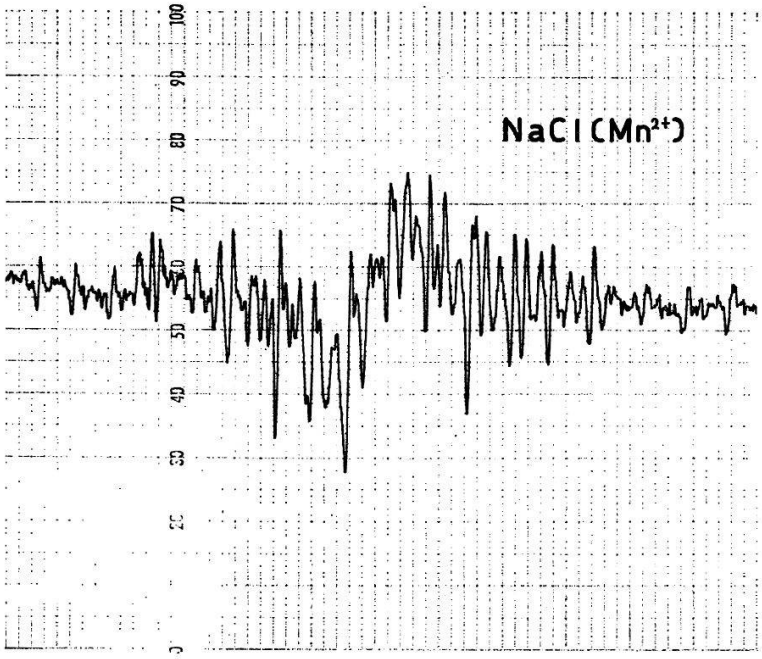

Figure 4

Spectre de $NaCl(Mn^{2+})$. Même cristal que pour fig. 3 mais entreposé à température ambiante durant 3 semaines. On voit apparaître le contour d'une raie unique au détriment de la structure hyperfine.

L'augmentation de l'intensité de la composante luminescente bleue de CsI (4300 Å) avec la concentration en ions divalents est bien établie [3]. En outre on a observé un net accroissement de cette composante par trempe du cristal [10]. Les premières tentatives d'explication de cet effet comme étant dû à une augmentation de la concentration en paires de Schottky n'ont pas été maintenues vu l'inefficacité d'une trempe pour la stabilisation des paires. Il apparaît en effet que la vitesse de recombinaison des paires de Schottky est plus grande que la vitesse de formation des associations ion-lacune et que celle-ci est élevée (temps de formation des complexes évalué à $3 \cdot 10^{-3}$ sec pour $NaCl(Ni^{2+})$ [11]. Dans ces conditions, aucune trempe n'est suffisamment rapide pour stabiliser les paires de Schottky ou pour congeler des ions isolés.

L'augmentation d'intensité hyperfine et l'accroissement de la composante luminescente par trempe peuvent donc être mis en parallèle et expliqués par la dissolution des agrégats au profit de la formation de complexes ion-lacune discutés ci-dessus.

4° *Irradiation par rayons X*

Un des effets produits est la formation dans le cristal de paires électron-trou comme par irradiation par les particules β. Le mécanisme de capture des électrons par un complexe ion-lacune discuté dans l'introduction devrait intervenir et modifier les propriétés paramagnétiques du complexe. C'est bien essentiellement ce qui s'observe. Un cristal de $KI(Eu^{2+})$ fournit à la température de N_2 liquide un spectre à structure détaillé. Maintenu à cette température et soumis à une irradiation X (7 heures avec 115 kV et 1,3 mA en moyenne) il fournit un nouveau spectre dont l'intensité hyperfine a diminué d'un facteur 2. Lorsqu'il est ramené à la température normale puis remesuré à N_2 liquide, le même cristal donne un spectre de résonance essentiellement restauré.

Bien qu'une mesure simultanée de la thermoluminescence n'ait pas pu être effectuée, on peut interpréter l'effet observé par une recombinaison des trous auto-

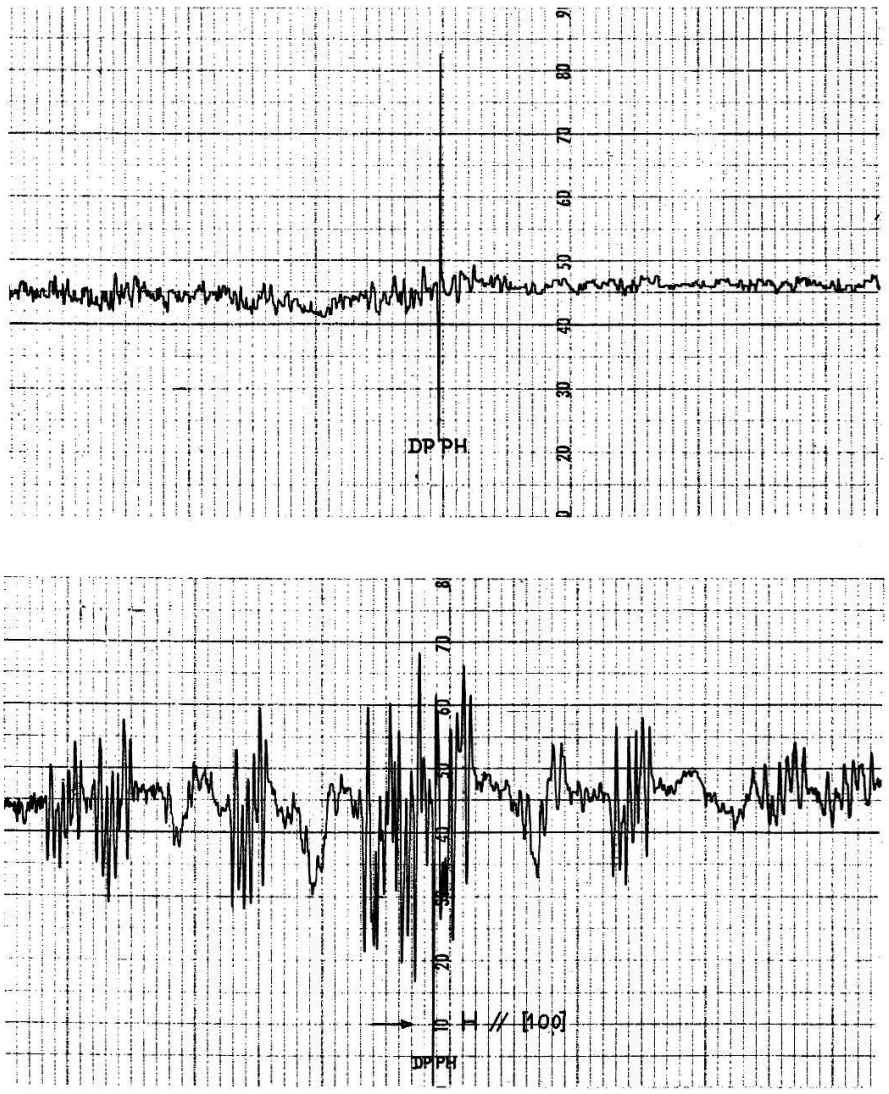

Figure 5

a) Intensité du spectre de $KI(Eu^{2+})$ produit par nivellement par zone mais entreposé à température ambiante pendant 5 mois.

b) Spectre du même cristal que sous a) après traitement thermique (2 h à 120 °C puis contact avec plaque de verre à température normale). La restitution du spectre intense est nette.

piégés sur les électrons trappés par les complexes, restituant ainsi les propriétés paramagnétiques de ces derniers.

Remarquons que la présence de trous self-trappés n'a pas été mise en évidence dans ce cas sur les spectres observés. D'autre part, notre hypothèse qu'il s'agirait d'une modification des complexes par capture d'un électron, n'est confirmée qu'indirectement. On peut cependant admettre qu'il y a formation de centres Z (complexe ion-lacune + électron) dont la structure exacte reste encore à préciser. Nous pensons que la formation de centres du type Z_1 proposés par PICK [12] est la plus probable dans notre cas où se produit l'association d'un ion 2+ et d'une lacune en proche voisin.

IV. Paramagnétisme de trous self-trappés

L'idée que l'irradiation β ou X de cristaux d'halogénures crée au-dessous d'une température critique T_c des trous self-trappés lorsque des pièges à électrons efficaces existent, devrait trouver confirmation par l'observation de spectres de résonance typiques de centres V_K (ions moléculaires X_2^-) ou de nature voisine.

L'irradiation par rayons X des cristaux KI(Tl+), RbI(Tl+) et CsI(Tl+) à 77 °K puis de CsI(Tl+) à 57 et 20 °K et la mesure consécutive de signaux de RPE ont donné les résultats suivants:

1° Le spectre des V_K dans KI tel qu'il a été récemment observé et interprété [5] a été obtenu. Ceci permet de comparer le cas de I_2^- aux résultats connus pour Cl_2^- et d'en établir les caractéristiques sensiblement plus compliquées en vue de l'exploration de CsI (Figure 6).

2° Dans le cas de RbI(Tl+) on savait que $T_c \simeq 125$ °K et est supérieur à $T_c =$ 105 °K pour KI(Tl+), donc que les conditions d'observation étaient similaires et même moins critiques. Le spectre obtenu Figure 7 est quasi identique à celui de KI(Tl+). Ce résultat confirme le fait attendu que l'état fondamental de I_2^- est indépen-

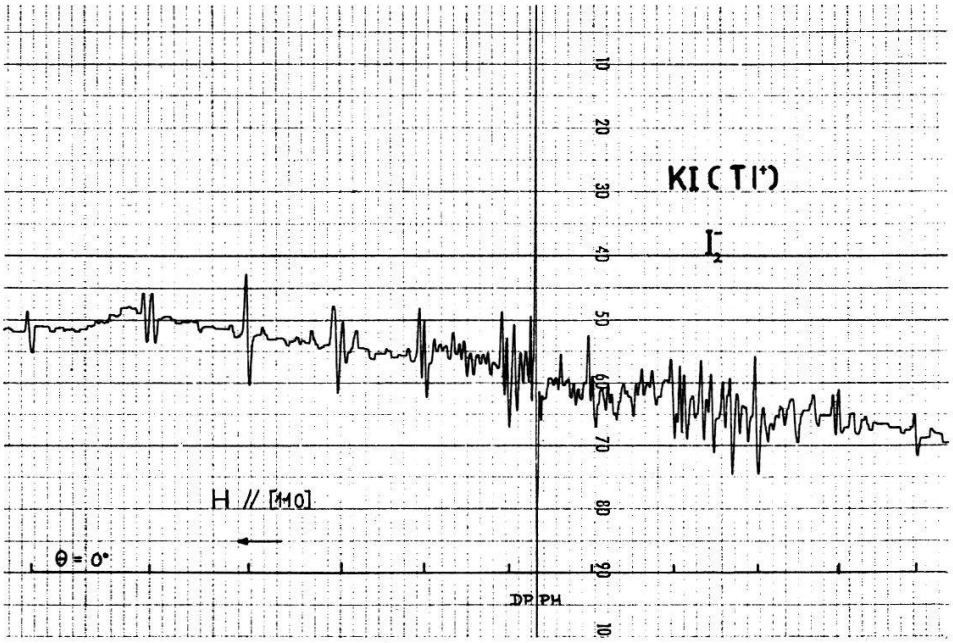

Figure 6

Spectre de I_2^- (centre V_K) dans KI(Tl+) après irradiation X (140 kV, 2 mA, 3 h) à 77 °K et mesuré à cette température avec H || [110].

dant des distances interréticulaires et de l'intensité du champ cristallin. Cependant on doit s'attendre à des différences pour un cristal du type CsCl comme CsI où l'axe de la molécule I_2^- doit se fixer dans les trois directions des arêtes [100] plutôt que dans les six directions des diagonales des faces [110]. En outre la possibilité de mouvement de libration autour des orientations privilégiées n'est pas exclu à priori. L'étude détaillée des spectres de I_2^- dans KI(Tl+) et RbI(Tl+) fait l'objet d'une publication séparée [9].

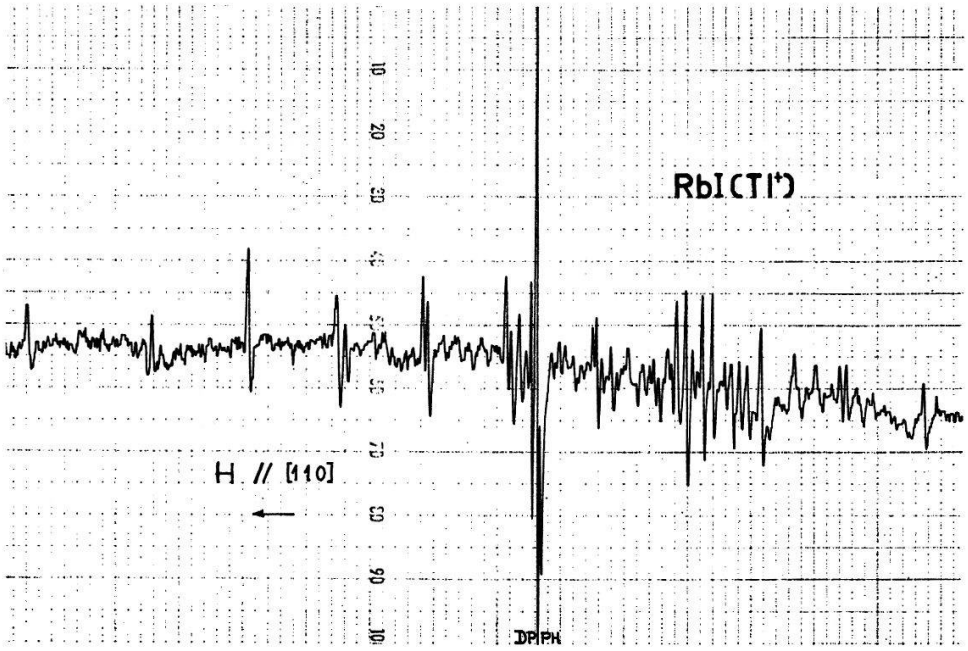

Figure 7

Spectre des centres V_K dans RbI(Tl+) après irradiation par rayons X (140 kV, 2 mA, 4 h) à 77 °K et mesuré à cette température avec H || [110].

3° Il a été difficile d'obtenir un spectre RPE distinct dans le cas de CsI(Tl+). Les tentatives lors d'irradiation à 77 °K et 57 °K n'ont donné aucun résultat en dépit du fait que les observations de thermoluminescence [3] indiquent une température critique de libération $T_c \simeq 87$ °K. Ce n'est qu'à la suite d'irradiations X (150 kV, 12 mA durant 1 à 1 h 30) à des températures de 23 °K, 18 °K et 9 °K que des mesures RPE aux mêmes températures ont permis d'enregistrer des spectres à structure hyperfine très complexe (H_0 || [100], direction assurée par orientation du monocristal par rayons X). Une étude détaillée de ces spectres est difficile et n'a pas encore été faite. Cependant leur aspect est semblable à celui de I_2^- dans KI et RbI.

V. Discussion et conclusions

L'utilisation d'ions paramagnétiques divalents Mn^{2+} et Eu^{2+} en lieu et place de Sr^{2+} et Ca^{2+} produit les mêmes effets pour la composante luminescente bleue de CsI (4300 Å). L'hypothèse qu'il s'agit d'une recombinaison électron-trou sur un complexe formé par l'association d'un ion divalent et d'une lacune cationique en position de proche voisin est rendue très plausible par l'étude quantitative du spectre RPE de KI(Eu^{2+}) et les observations sur le spectre RPE de CsI(Eu^{2+}). La trempe rapide des cristaux stabilise une partie variable de complexes distribués de façon uniforme dans

le cristal et qui sont seuls responsables de la luminescence et de la structure hyperfine RPE. La majeure partie des associations ion-lacune se rassemble progressivement dans des agrégats par migration thermique en modifiant leurs propriétés paramagnétiques. Cet effet est cependant réversible. La petitesse de l'ion Mn^{2+} favorise la formation d'agrégats et ne permet pas l'observation de la structure hyperfine, la proportion de complexes isolés étant trop faible pour fournir un signal visible de résonance paramagnétique. Elle est pourtant suffisante pour un effet luminescent très net.

La formation de paires électron-trou par irradiation ionisante conduit à la capture d'un électron par le complexe et donne naissance à un centre Z, probablement du type Z_1 de Pick, pour autant que la température permette l'auto-piégeage du trou positif ($T_c < 80\,°K$ pour CsI). Cette formation de centres Z est vérifiée dans $KI(Eu^{2+})$ par la diminution du spectre RPE du complexe ion-lacune qui est restauré lorsqu'on relève la température. Cette réversibilité supporte l'idée que les trous piégés vont se recombiner avec l'électron du centre Z ce qui, dans CsI, donne la thermoluminescence à 4300 Å.

L'observation dans $RbI(Tl^{+})$ d'un spectre RPE très semblable à celui mesuré pour $KI(Tl^{+})$ montre que des centres I_2^- (trous auto-piégés du type V_K) prennent naissance par irradiation par rayons X aux basses températures ($\lesssim 100\,°K$).

Le rôle de ces trous auto-piégés en luminescence est, pour CsI, la production de la composante UV à 3500 Å: un électron précédemment fixé sur un centre Z est libéré par irradiation IR et vient se recombiner sur le trou. La température limite de stabilité du trou piégé qui, pour CsI, est de 87 °K ne coïncide pas avec la température au-dessous de laquelle on observe un spectre RPE caractéristique. Il faut irradier à $T \gtrsim 25\,°K$ pour faire apparaître un spectre ayant des caractéristiques analogues à celui des I_2^- observé dans KI et RbI. Le centre paramagnétique correspondant n'est pas identique aux centres V_K observés pour les réseaux du type NaCl. Il est probable que s'il s'agit de l'ion moléculaire I_2^- il serait orienté $\parallel$ à [100] et non plus $\parallel$ [110].

Les raisons pour lesquelles un spectre RPE n'apparaît pas à 57 °K sont difficiles à expliquer. La possibilité d'un centre différent de l'ion moléculaire doit donc être envisagée.

En terminant nous tenons à remercier M. Y. Ruedin qui a collaboré à cette étude, effectuée avec l'appui du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique.

Bibliographie

[1] H. Besson, D. Chauvy et J. Rossel, Helv. phys. Acta *35*, 211 (1962).
[2] M. Aegerter, R. Heubi et J. Rossel, Reports Internat. Luminesc. Symposium, München 1965, p. 283.
[3] M. Aegerter, E. Gucker, R. Heubi et J. Rossel, Internat. Luminesc. Symposium, München 1965, p. 292.
[4] F. Porret, Thèse 1968, Institut de Physique, Université de Neuchâtel.
[5] E. Boesman et D. Schoemaker, J. Chem. Phys. *37*, 671 (1962).
[6] D. Ecklin, Helv. chim. Acta *50*, 1107 (1967).
[7] F. Porret et E. Lambert, Helv. phys. Acta *40*, 264 (1967).
[8] G. D. Watkins, Phys. Rev. *113*, 79 (1959).
[9] F. Porret et C. Jaccard, Helv. phys. Acta (à paraître).
[10] M. Aegerter, A. Hoffmann et J. Rossel, Helv. phys. Acta *37*, 667 (1964).
[11] S. C. Jain et S. L. Dahake, Indian J. pure appl. Phys. *2*, 71 (1964).
[12] H. Pick, Ann. Phys. *35*, 73 (1939).