

Магнитооптическая спектроскопия и оптическое детектирование ЭПР парамагнитных центров Yb^{3+} кубической симметрии в монокристаллах MeF_2 ($\text{Me} = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Pb}$)

© К.И. Герасимов, М.Л. Фалин

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
Казань, Россия
E-mail: falin@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 21 мая 2008 г.)

В кристаллах типа флюорита MeF_2 ($\text{Me} = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Pb}$) проведено исследование парамагнитных центров кубической симметрии, образуемых примесным ионом Yb^{3+} , методами ЭПР, магнитного циркулярного дихроизма и циркулярной поляризации люминесценции, зеемановских расщеплений оптических линий поглощения и люминесценции, оптического детектирования ЭПР. Определены g -факторы состояния $^2\Gamma_7$ в возбужденном мультиплете $^2F_{5/2}$ Yb^{3+} в MeF_2 , константа сверхтонкого взаимодействия ^{171}A (^{171}Yb) в возбужденном мультиплете $^2F_{5/2}$ в CaF_2 , значения энергий и свойства симметрии всех энергетических уровней Yb^{3+} в MeF_2 . Вычислены параметры кристаллического поля в исследуемых кристаллах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-02-17481), Министерства образования и науки РФ (РНП 2.2.2.3.1091) и фонда CRDF (программа BRNE N Y3-P-07-03).

PACS: 71.70.-d, 76.30.Kg, 76.70.Hb, 78.30.Hv

1. Введение

Кристаллы структурного ряда флюорита MeF_2 ($\text{Me} = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$), активированные редкоземельными ионами (РЗИ), с одной стороны, находят широкое практическое применение (сцинтилляторы, ионные проводники, материалы квантовой электроники и т.д.), а с другой стороны, на протяжении многих лет являются модельными объектами экспериментальных и теоретических исследований. Кристаллы имеют кубическую кристаллическую решетку и легко активируются РЗИ, образуя парамагнитные центры (ПЦ) как кубической, так и более низкой симметрии. Примером модельной системы являются кристаллы MeF_2 , активированные Yb^{3+} . Данный ион имеет основную электронную конфигурацию — $4f^{13}$ — и соответственно простую схему энергетических уровней (только один терм 2F). В кристаллическом поле кубической симметрии основной ($^2F_{7/2}$) и возбужденный ($^2F_{5/2}$) мультиплеты расщепляются на три ($^1\Gamma_7, ^1\Gamma_8, \Gamma_6$) и два ($^2\Gamma_7, ^2\Gamma_8$) энергетических уровня соответственно. Экспериментальная информация о таких модельных системах имеет особое значение для развития и апробации новых теоретических представлений о характере взаимодействий ионов в кристалле и природе дефектообразования [1–4]. ПЦ кубической симметрии (T_c) в таких расчетах, как правило, служат отправной точкой, и полнота экспериментальной информации о таких ПЦ имеет большое значение. Известно, что трехвалентные ионы иттербия образуют T_c во всей структурной серии кристаллов типа флюорита. Несмотря на то что T_c в данных кристаллах интенсивно изучались методами магнитного резонанса [4], магнитооптики [5] и оптической спектроскопии [6–12], информация о штарковской струк-

туре энергетических уровней не является достаточно полной для определения надежных феноменологических параметров кристаллического поля (КП). Например, для $\text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{PbF}_2$ и BaF_2 имеется неопределенность в экспериментальном значении энергии Γ_6 . В CdF_2 из спектров поглощения установлены значения энергий уровней верхнего ($^2F_{5/2}$) мультиплета для T_c [11]. Сведения об энергетических уровнях нижнего мультиплета ($^2F_{7/2}$) из спектров люминесценции Yb^{3+} в этом кристалле неоднозначны [12], поскольку в данной работе отсутствуют какие-либо сведения о типах ПЦ в кристалле, а предложенные несколько вариантов значений энергий уровней не согласуются с соответствующими значениями для T_c в остальных кристаллах MeF_2 . Это в свою очередь не позволило определить параметры КП для T_c Yb^{3+} в CdF_2 .

Настоящая работа представляет детальные исследования Yb^{3+} (T_c) в кристаллах $\text{CdF}_2, \text{CaF}_2$ и PbF_2 методами ЭПР, оптической и магнитооптической спектроскопии, включая оптическое детектирование ЭПР (ОДЭПР).

2. Экспериментальные результаты

Кристаллы MeF_2 ($\text{Me} = \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Ca}$) были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера в графитовых тиглях в атмосфере фтора. Активация кристаллов осуществлялась введением YbF_3 в шихту. Далее под концентрацией (c) Yb^{3+} понимается количество YbF_3 в шихте в процентном отношении.

Измерения ЭПР проводились на модифицированном спектрометре ERS-231 (Германия) [13] при $T = 4.2$ К. Опτικο-магнитные спектры (оптические, магнитной циркулярной поляризации люминесценции — МЦПЛ, зе-

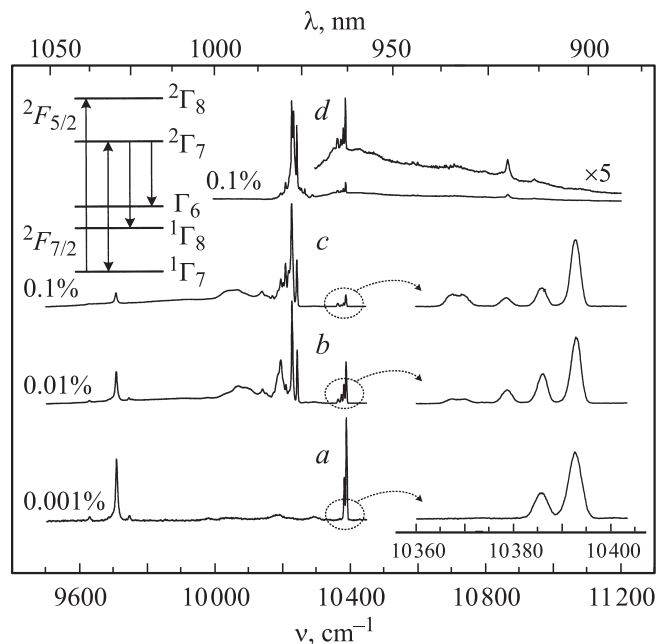


Рис. 1. Спектры люминесценции (*a-c*) и поглощения (*d*) Yb^{3+} в CdF_2 (концентрации YbF_3 указаны около спектров). $T = 2\text{ K}$. На вставках справа показаны фрагменты спектров люминесценции (спектры нормированы на значение наиболее интенсивной линии в данной области), слева — схема энергетических уровней Yb^{3+} (T_c).

емановского расщепления линий поглощения и люминесценции, ОД ЭПР) регистрировались на многофункциональном спектрометре [14] при $T = 2, 4.2, 77$ и 300 K . Спектры люминесценции измерялись как при возбуждении светом ксеноновой лампы высокого давления, так и при селективном возбуждении люминесценции использовался полупроводниковый лазерный диод АТС-С1000-100-ТМФ-965 (Санкт-Петербург) мощностью 1 W с шириной линии излучения порядка 2 nm и возможностью перестройки длины волн излучения от 963 nm (10381 cm^{-1}) до 969 nm (10317 cm^{-1}). Для наблюдения спектров ОД ЭПР исследуемый образец помещался в пучность магнитной компоненты СВЧ-волны прямоугольного резонатора TE_{102} с отверстиями ($d = 4\text{ mm}$) для прохождения света. Оптический гелиевый криостат с резонатором находился в межполюсном зазоре электромагнита (80 mm). Для возбуждения и регистрации люминесценции вдоль направления магнитного поля использовались 90° призмы. Источником СВЧ-накачки служил клистрон К-88А на 9.5 GHz ($W = 800\text{ mW}$). В качестве анализатора поляризации люминесценции применялись ячейки Погкельса и поляризатор, в остальном при регистрации спектров ОД ЭПР использовалась стандартная методика [15,16]. Экспериментальные значения длин волн линий люминесценции и поглощения переводились в длины волн в вакууме. Соотношение ($\lambda_{\text{vac}} = 0.006342 + 1.000267\lambda$), по которому делался

этот перевод, было получено линейной аппроксимацией данных [17]. Далее длины волн и частоты оптических линий в тексте и на рисунках приведены с учетом данного перевода.

На рис. 1 представлены спектры люминесценции и поглощения Yb^{3+} в CdF_2 при различных концентрациях иттербия ($c = 0.001, 0.01$ и 0.1%), на вставке рисунка показана диаграмма энергетических уровней T_c . При $c = 0.001\%$ в области частот $10360\text{--}10400\text{ cm}^{-1}$ наблюдаются две линии люминесценции. Согласно [11], наиболее интенсивная из них принадлежит T_c Yb^{3+} (переход $1\Gamma_7 \leftrightarrow 2\Gamma_7$), а вторая — ПЦ ромбической симметрии Yb^{3+} (R_{Na^+}). Однако в работе [11] данная линия наблюдалась в спектрах поглощения кристаллов, синтезированных с добавкой NaF . В нашем случае эта линия наблюдается для кристаллов, выращенных без специальных добавок. Для подтверждения предположения о принадлежности данной линии R_{Na^+} были проведены исследования кристаллов $\text{CdF}_2:0.001\%\text{ YbF}_3$ и $\text{CdF}_2:0.001\%\text{ YbF}_3 + 0.01\%\text{ NaF}$ методом ЭПР. В обоих случаях угловые зависимости спектров ЭПР в плоскости $(1\bar{1}0)$ (рис. 2) показали, что в указанных кристаллах присутствуют центры T_c ($g = 4.329$) с нелокальной компенсацией избыточного положительного заряда и шесть магнитонезквивалентных комплексов ромбической симметрии R_{Na^+} с ионом-компенсатором Na^+ , замещающим ближайший к Yb^{3+} катион вдоль оси C_2 кристаллической решетки. Следует отметить

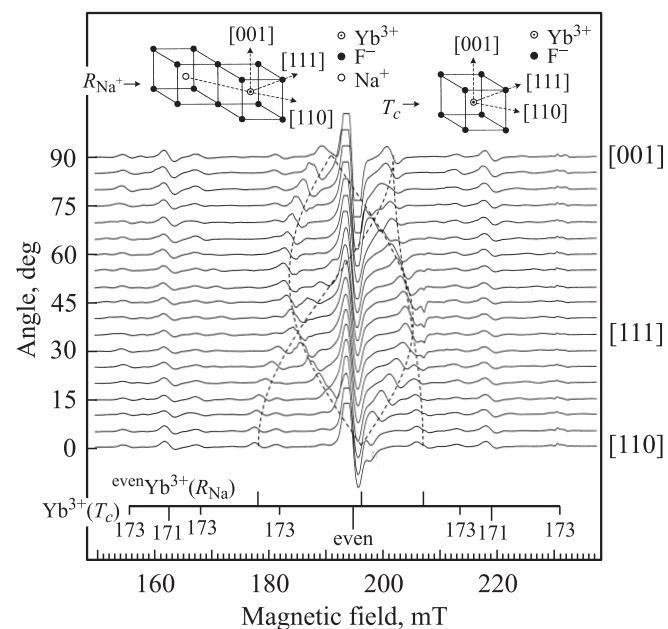


Рис. 2. Угловая зависимость спектров ЭПР Yb^{3+} в CdF_2 при вращении магнитного поля в плоскости $(1\bar{1}0)$. $T = 4.2\text{ K}$, $\nu = 9.33\text{ GHz}$. Штриховые линии — теоретическая аппроксимация линий ЭПР ($^{\text{even}}\text{Yb}$), соответствующих ПЦ R_{Na^+} . На вставках показаны фрагменты структурных моделей ПЦ T_c и R_{Na^+} . Сверхтонкая структура Yb^{3+} (T_c) показана на нижней вставке, где числа соответствуют изотопам ^{171}Yb ($I = 1/2$) и ^{173}Yb ($I = 5/2$).

Таблица 1. Уровни энергии (cm^{-1}), ^{171}A (MHz) и g -факторы Yb^{3+} (T_c) в кристаллах MeF_2 .

Уровень	CdF_2		CaF_2		PbF_2	
	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория
$^2\Gamma_8$	10867	10871	10840	10848	10761	10764
$^2\Gamma_7$	10392	10374	10381	10343	10346	10333
$g(^2\Gamma_7)$ — Зееман	-1.42 ± 0.07	-1.396	-1.42 ± 0.07	-1.401	-1.43 ± 0.07	-1.403
$g(^2\Gamma_7)$ — ОДЭПР	-1.411 ± 0.006		-1.414 ± 0.004		-1.414 ± 0.005	
$^{171}\text{A}(^2\Gamma_7)$ — ОДЭПР			2759 ± 30			
Γ_6	755	741	778	749	642	632
$^1\Gamma_8$	676	669	644	629	561	556
$^1\Gamma_7$	0	0	0	0	0	0
$g(^1\Gamma_7)$ — ЭПР	3.429 ± 0.001	3.484	3.438 ± 0.005	3.480	3.429 ± 0.001	3.476
$^{171}\text{A}(^1\Gamma_7)$ — ЭПР	2642 ± 5		2638.70 ± 0.05 [18]*		2650 ± 5	

* Получено из эксперимента по ДЭЯР.

довольно заметное отличие полученных значений g -факторов R_{Na^+} ($g_x = 3.300$, $g_y = 3.218$, $g_z = 3.737$) от приведенных в [11]: $g_x = 3.356$, $g_y = 3.271$, $g_z = 3.775$. Для кристалла, выращенного с добавкой NaF в спектрах люминесценции наблюдается значительное увеличение интенсивности линии 10385 cm^{-1} , что подтверждает предположение о принадлежности данной линии R_{Na^+} , а ее наличие в спектре люминесценции кристалла $\text{CdF}_2 : 0.001\% \text{ YbF}_3$, видимо, свидетельствует о присутствии неконтролируемой примеси NaF в шихте.

При более высоких концентрациях YbF_3 (0.01 и 0.1%) в области частот 10190 – 10250 cm^{-1} в спектрах люминесценции и поглощения наблюдается группа линий. Интенсивность этих линий по отношению к интенсивности линии ПЦ кубической симметрии растет с концентрацией. При селективном возбуждении люминесценции на частотах данных линий наблюдается интенсивная апконверсионная люминесценция в видимой области спектра. С учетом этого указанные линии, видимо, соответствуют парным центрам или кластерам иттербия. С увеличением концентрации в области 10360 – 10400 cm^{-1} (вставка к рис. 1) как в спектрах люминесценции, так и в спектрах поглощения появляются дополнительные линии, соответствующие другим ПЦ, образование которых, видимо, связано с различными вариантами локальной компенсации избыточного положительного заряда. Для установления структурных моделей этих ПЦ требуются более детальные исследования.

Спектры люминесценции Yb^{3+} при селективном возбуждении на частотах 10392 , 10381 и 10346 cm^{-1} для CdF_2 , CaF_2 и PbF_2 соответственно представлены на рис. 3. Область излучения лазерного диода схематически показана горизонтальной скобкой в нижней части каждого спектра. Методом оптической Зееман-спектроскопии [5] было показано, что линия поглощения 10381 cm^{-1} в CaF_2 соответствует переходу $^1\Gamma_7 \leftrightarrow ^2\Gamma_7$ Yb^{3+} (T_c). По аналогии можно предположить, что линии 10392 и 10346 cm^{-1} в CdF_2 и PbF_2 соответственно также принадлежат этому переходу. Для

доказательства этого предположения были проведены исследования поперечного и продольного эффектов Зеемана для линий люминесценции с частотами 10392 , 10381 и 10346 cm^{-1} . Угловые зависимости величин расщепления в магнитном поле данных линий люминесценции имеют изотропный характер, что доказывает их принадлежность T_c и переходу $^1\Gamma_7 \leftrightarrow ^2\Gamma_7$. Величины расщеплений и интенсивности π - ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{H}$, где \mathbf{E} — электрический вектор световой волны, \mathbf{H} — направление магнитного поля) и σ - ($\mathbf{E} \perp \mathbf{H}$) компонент в зеемановских спектрах позволили определить значения g -факторов для состояния $^2\Gamma_7$ в возбужденном мульт

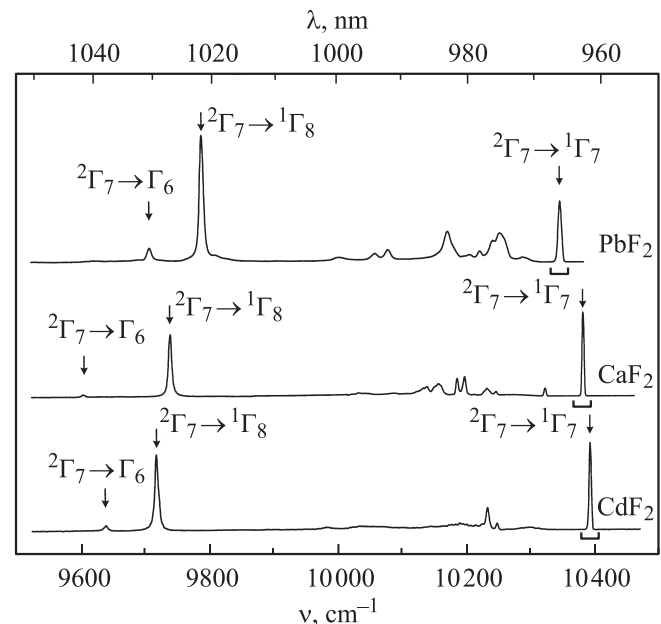


Рис. 3. Спектры люминесценции Yb^{3+} в CdF_2 ($c = 0.01\%$), CaF_2 ($c = 0.01\%$) и PbF_2 ($c = 0.03\%$) при селективном возбуждении лазерным диодом, области излучения которого схематически показаны горизонтальной скобкой. $T = 2 \text{ K}$. Стрелками показаны линии люминесценции T_c , соотношенные с электронными переходами с соответствующим обозначением.

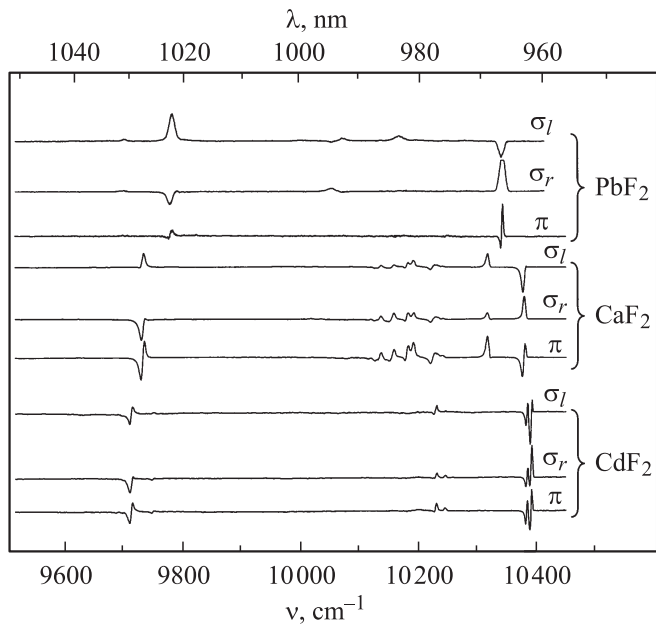


Рис. 4. Спектры МЦПЛ ($I(\sigma_r) - I(\sigma_l)$) Yb^{3+} в CdF_2 ($c = 0.01\%$), CaF_2 ($c = 0.01\%$) и PbF_2 ($c = 0.03\%$) при селективном возбуждении (условия возбуждения соответствуют рис. 3) излучением лазерного диода с линейной поляризацией (π) и с циркулярной поляризацией с правым (σ_r) и левым (σ_l) вращением. $T = 2\text{ K}$, $H = 800\text{ mT}$.

типлете $^2F_{5/2}$ (табл. 1). Из сравнения величин зеемановских расщеплений линий люминесценции в поперечной и продольной геометрии эксперимента установлено, что данные линии соответствуют магнитным дипольным переходам (в продольной геометрии эксперимента наблюдаются линии, соответствующие π -переходам в поперечном эффекте Зеемана), и знак g -фактора уровня $^2\Gamma_7$ имеет противоположную величину по отношению к знаку g -фактора уровня $^1\Gamma_7$. Следует отметить, что выводы о мультипольности переходов и знаке g -фактора состояния $^2\Gamma_7$ находятся в согласии с результатами, полученными в работах [19–21] для изоэлектронного иона Tm^{2+} в CaF_2 .

Для определения более точных значений g -факторов состояния $^2\Gamma_7$ были проведены измерения спектров ОДЭПР по МЦПЛ. Спектры МЦПЛ Yb^{3+} в MeF_2 при различной поляризации излучения, возбуждающего люминесценцию, представлены на рис. 4. Для кристаллов PbF_2 и CaF_2 ярко выражен эффект спиновой памяти [15], который в данном случае проявляется в том, что при возбуждении люминесценции вдоль направления магнитного поля светом с циркулярной поляризацией люминесценция также имеет циркулярную поляризацию преимущественно с правым или левым вращением в зависимости от направления вращения поляризации возбуждающего света. Для CdF_2 этот эффект также присутствует, хотя он не так ярко выражен, что, видимо, свидетельствует о более коротком времени спинрешеточной релаксации на состоянии $^2\Gamma_7$ в кристалле по

сравнению с PbF_2 или CaF_2 . Наличие данного эффекта позволяет, используя возбуждающее излучение с правым или левым вращением поляризации, преимущественно заселить один из двух зеемановских подуровней состояния $^2\Gamma_7$. Это использовалось при регистрации спектров ОДЭПР для увеличения сигнала микроволнового резонанса.

Спектр ОДЭПР Yb^{3+} для состояния $^2\Gamma_7$ в CaF_2 представлен на рис. 5. Интенсивная линия соответствует четным изотопам Yb^{3+} , две линии ОДЭПР с меньшей интенсивностью — $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ($I = 1/2$). Спектры ОДЭПР Yb^{3+} в кристаллах PbF_2 и CdF_2 имеют отношение сигнал/шум, значительно меньшее по сравнению с CaF_2 , что в основном связано с худшим качеством образцов, и в спектрах наблюдаются линии ОДЭПР только от четных изотопов Yb^{3+} (вставка на рис. 5). Значения g -факторов и констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) для состояний $^2\Gamma_7$ и $^1\Gamma_7$ представлены в табл. 1. Параметры СТВ основного и возбужденного состояний имеют близкие значения, что находится в согласии с результатами, например, для изоэлектронного иона Tm^{2+} в CaF_2 [19,20].

Две наиболее интенсивные линии люминесценции в области частот $9600\text{--}9800\text{ cm}^{-1}$ (рис. 3) можно соотнести с переходами $^2\Gamma_7 \rightarrow ^1\Gamma_8$ и $^2\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$. Наиболее интенсивную из данных линий в CaF_2 авторы работы [6] сопоставили с переходом $^2\Gamma_7 \rightarrow ^1\Gamma_8$, однако переход $^2\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ остался неопределенным. Для однозначного сопоставления линий люминесценции с переходами на уровни $^1\Gamma_8$ и Γ_6 были исследованы угловые зависимости зеемановского расщепления данных линий. Для CaF_2 фрагменты спектров люминесценции при трех ориентациях кристалла относительно магнитного поля представ-

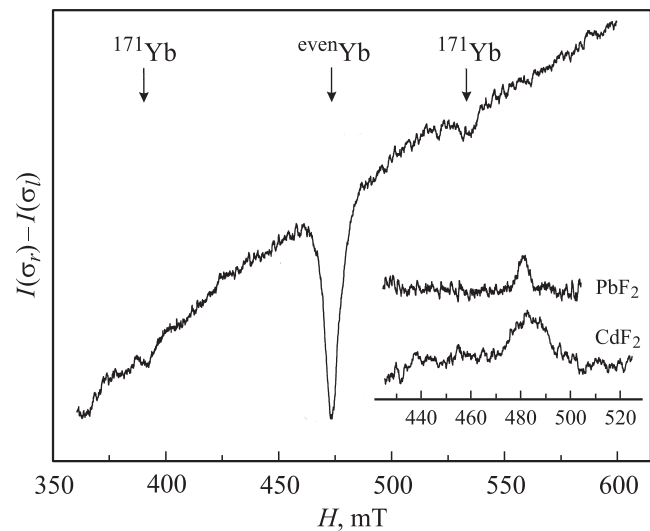


Рис. 5. Спектр ОДЭПР по МЦПЛ T_c Yb^{3+} в CaF_2 , $T = 2\text{ K}$, $\nu = 9.3635\text{ GHz}$. Стрелками показаны линии, соответствующие четным ($I = 0$) и $^{171}\text{Yb}^{3+}$ ($I = 1/2$) изотопам Yb^{3+} . На вставке представлены фрагменты спектров ОДЭПР T_c Yb^{3+} в CdF_2 ($\nu = 9.533\text{ GHz}$) и PbF_2 ($\nu = 9.515\text{ GHz}$).

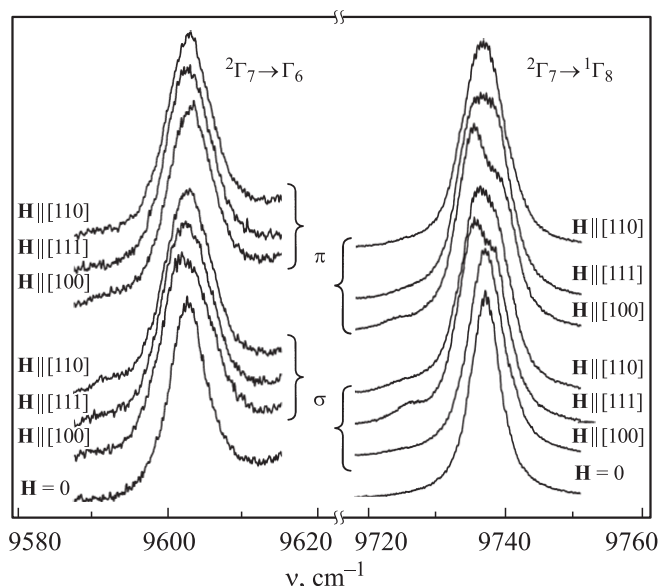


Рис. 6. Фрагменты поляризованных спектров люминесценции $T_c \text{Yb}^{3+}$ в CaF_2 при селективном возбуждении на частоте 10381 cm^{-1} в магнитном поле (поперечный эффект Зеемана) при различных ориентациях кристалла относительно направления магнитного поля. $T = 2 \text{ K}$. $H = 0$ и 2.2 T .

лены на рис. 6. Величины расщеплений и интенсивности зеемановских компонент линии 9737 cm^{-1} (рис. 6) имеют явную угловую зависимость, что полностью подтверждает предположение о том, что данная линия соответствует переходу ${}^2\Gamma_7 \rightarrow {}^1\Gamma_8$, поскольку расщепление квартета ${}^1\Gamma_8$ в магнитном поле не изотропно [22]. Для линии 9603 cm^{-1} такой зависимости не наблюдается. Это свидетельствует о том, что она не является электронно-колебательным спутником линии 9737 cm^{-1} и, следовательно, соответствует переходу между двумя кramerсовыми дублетами (${}^2\Gamma_7$ и Γ_6), величина расщеплений которых в магнитном поле не зависит от ориентации кристалла относительно направления магнитного поля. Спектры аналогичного характера наблюдались также и для CdF_2 и PbF_2 .

Полученные данные на основе формализма, развитого в [8], позволили более надежно и точно определить параметры КП для $T_c \text{Yb}^{3+}$ в исследуемых кристаллах (табл. 2).

Таблица 2. Параметры (cm^{-1}) КП B_4 , B_6 и спин-орбитального взаимодействия $\xi \text{Yb}^{3+}(T_c)$ в MeF_2

Кристалл	a_0	ξ	B_4	B_6
CdF_2	5.362	2906	-229	32
CaF_2	5.443	2904	-230	25
PbF_2	5.901	2907	-196	24.8

Примечание. a_0 — постоянная кристаллической решетки (в Å) [23].

3. Заключение

Методами ЭПР, магнитооптики, ОДЭПР проведено комплексное исследование центров $T_c \text{Yb}^{3+}$. Впервые наблюдался спектр ОДЭПР Yb^{3+} в состоянии ${}^2\Gamma_7$ в возбужденном мультиплете ${}^2F_{5/2}$ и определена константа СТВ для ${}^{171}\text{Yb}^{3+}$ в CaF_2 . Получены параметры КП $T_c \text{Yb}^{3+}$ в CdF_2 и уточнены параметры КП данного ПЦ в CaF_2 и PbF_2 .

Авторы благодарят Р.Ю. Абдулсабирова и С.Л. Кораблеву за предоставление образцов, А.М. Леушина и Б.Н. Казакова за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] M.L. Falin, M.V. Eremin, H. Bill, D. Lovy. Appl. Magn. Res. **14**, 427 (1998).
- [2] О.А. Аникеев. ФТТ **45**, 812 (2003).
- [3] О.А. Аникеев. ФТТ **48**, 1771 (2006).
- [4] J.M. Baker. In: Crystal with eluorine structure / Ed. W. Hayes. Clarendon, Oxford (1974). 341 p.
- [5] J. Kirton, A.M. White. Phys. Rev. **178**, 543 (1969).
- [6] D. Kiro, W. Low. Magnetic resonance. Proc. of Int. Symp. on electron and nuclear magnetic resonance. Melbourne (1970). P. 247.
- [7] П.П. Феофилов. Опт. и спектр. **5**, 216 (1958).
- [8] К.И. Герасимов, А.М. Леушин, М.Л. Фалин. ФТТ **43**, 1609 (2001).
- [9] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, V.A. Latypov, A.M. Leushin. J. Phys.: Cond. Matter **15**, 2833 (2003).
- [10] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, V.A. Latypov, A.M. Leushin. Appl. Magn. Res. **26**, 617 (2004).
- [11] V.J. Abbruscato, E. Banks, B.R. McGarvey. J. Chem. Phys. **49**, 903 (1968).
- [12] P.F. Weller. J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci. **114**, 609 (1967).
- [13] В.А. Латыпов, М.Л. Фалин. ПТЭ **4**, 164 (2001).
- [14] M.L. Falin, K.I. Gerasimov, B.N. Kazakov, M.A. Yakshin. Appl. Magn. Res. **17**, 103 (1999).
- [15] S. Geschwind. In: Electron paramagnetic resonance/ Ed. S. Geshwind. Plenum press, N.Y.-London (1972). 575 p.
- [16] J.-M. Spaeth, J.R. Niklas, R.H. Bartram. Structural analysis of point defects in solids. An introduction to multiple magnetic resonance spectroscopy. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1992). 367 p.
- [17] Л.В. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Раинский, В.А. Славный, Е.Я. Шрейдер. Таблицы спектральных линий. Наука, М. (1977). 800 с.
- [18] B. Bleaney. Proc. Roy. Soc. **73**, 939 (1959).
- [19] W. Hayes, P.H.S. Smith. J. Phys. C.: Solid State Phys. **4**, 840 (1971).
- [20] T. Kohmoto, Y. Fukuda, T. Hashi. Phys. Rev. B **34**, 6094 (1986).
- [21] Б.П. Захарченя, В.П. Макаров, А.В. Варфоломеев, А.Я. Рыскин. Опт. и спектр. **16**, 455 (1964).
- [22] J.M. Baker, W.B.J. Blake, G.M. Copland. Proc. Roy. Soc. A **309**, 119 (1969).
- [23] J.M. Baker. J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4039 (1979).