Калориметрическое исследование электронных и решеточных возбуждений икосаэдрического квазикристалла в области умеренных температур

© А.Ф. Прекул¹, Е.В. Шалаева², Н.И. Щеголихина¹

¹ Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия ² Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия E-mail: prekul@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 9 декабря 2009 г.)

Выполнены прецизионные измерения удельной теплоемкости и коэффициента линейного расширения полизеренных образцов упорядоченной икосаэдрической фазы Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ в интервале температур 1.8–400 К. Проанализированы отклонения от закона Грюнайзена, предполагающего одинаковую температурную зависимость решеточной удельной теплоемкости при постоянном объеме и коэффициента теплового расширения. Получены доказательства того, что теплоемкость квазикристаллов содержит скрытые электронный и решеточный вклады типа Шоттки. Обнаруженные вклады могут быть термодинамическими следствиями фрактальных энергетических спектров.

Работа выполнена по проекту РФФИ № 10-02-00602-а.

1. Введение

Калориметрия традиционно считается эффективным средством получения информации о механизмах поглощения энергии элементарными электронными и решеточными возбуждениями. В последние годы калориметрические исследования выполнены на значительном количестве квазикристаллических соединений различного химического состава, структурного качества и в разных температурных интервалах от сверхнизких температур до температур плавления [1-5]. При большом разнообразии объектов все эти исследования имеют одну общую черту. Предполагается, что электронная составляющая теплоемкости квазикристаллов во всей области температур определяется линейным по температуре вкладом γT , где γ — коэффициент Зоммерфельда. Этот вклад, как известно, довольно мал. В типичных металлах при концентрации носителей $\sim 10^{23}\,\mathrm{cm}^{-3}$ и комнатной температуре он составляет не более 0.5% от теплоемкости решетки [6]. В квазикристаллах он еще меньше и составляет не более 0.1%. Этим вкладом пренебрегают и всю экспериментально измеренную теплоемкость рассматривают как решеточную.

Возможно, что приближение доминирующей роли решетки не таит в себе большой ошибки, но в квазикристаллах оно требует обоснования. Дело в том, что модель Зоммерфельда описывает металлические системы с постоянным числом носителей заряда. Квазикристаллы по признаку конечного остаточного сопротивления и линейного электронного вклада в теплоемкость при низких температурах являются металлами, но к системам с постоянным числом носителей не относятся. При умеренных и высоких температурах количество электронов, высвобождаемых термически, может в десятки раз превышать концентрацию электронов полосы проводимости в основном (T = 0 K) состоянии системы [7].

Руководствуясь сказанным, мы решили проверить в квазикристаллах известную эмпирическую закономерность теплоемкости твердых тел — закон Грюнайзена, устанавливающий одинаковую температурную зависимость решеточной удельной теплоемкости при постоянном объеме и коэффициента теплового расширения при $T < \Theta_D$ [8]. Понятно, что если электронная составляющая теплоемкости квазикристалла исчерпывается вкладом γT , а этот вклад пренебрежимо мал, то экспериментально измеренная теплоемкость будет следовать закону Грюнайзена во всей этой области температур. Далее представлены результаты, полученные нами при изучении икосаэдрической фазы Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂.

2. Приготовление и структурная аттестация образцов

Образцы і-фазы, изученные в настоящей работе, имеют номинальный состав Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂. Сплав приготовлялся из высокочистых компонентов в дуговой печи, закаливался на водоохлаждаемом поду этой печи по методу "молота и наковальни" и отжигался в атмосфере чистого гелия при температурах 550-750°С с длительностью 2-24 h. Структурные исследования сплавов проводились методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии (STADI-P) и просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM 200-СХ [9]. Исходный закаленный сплав характеризуется двухфазной дендритной структурой (β (CsClтип)-АlСиFe, твердый раствор и икосаэдрическая фаза). Отжиг 550°С формирует практически однофазную, но весьма дефектную икосаэдрическую структуру. Имеются области с высокой концентрацией хаотических



Рис. 1. Электронно-дифракционная картина икосаэдрической фазы Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ в направлении оси симметрии пятого порядка. Указано направление оси симметрии второго порядка.

ступенчатых границ сдвига по квазиплоскостям пятой симметрии, образующих ультратонкие прослойки, и соответственно с нарушением квазипериодического порядка в направлении осей симметрии типа A5. При температурах 650–750°С происходит отжиг этих дефектов и формируется совершенная икосаэдрическая фаза с полизеренной структурой. Дифракционные картины этого состояния характеризуются тонкими дифракционными пятнами без видимых размытий и смещений от идеальных позиций квазирешетки (рис. 1). Согласно этим результатам, термообработка в режиме 750°С, 12 h является оптимальной для приготовления образцов высокого качества.

Из исходного сплава с оптимальными режимами отжига приготовлялись образцы размером $0.2 \times 2 \times 2$ mm для измерения теплоемкости релаксационным методом на PPMS-установке фирмы Quantum Design и $4 \times 4 \times 15$ mm для измерения коэффициента линейного расширения на емкостном дилатометре.

Результаты эксперимента и их обработка

Результаты прямого эксперимента по измерению удельной теплоемкости фазы $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ при постоянном давлении $C_p(T)$ представлены на рис. 2. Визуально поведение $C_p(T)$ является типичным для твердых тел; C_p приближается асимптотически к $25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, подчиняясь закону Дюлонга и Пти. На рис. 3 показаны результаты измерения коэффициента линейного расширения исследуемой фазы. Эти результаты также не демонстрируют ничего необычного. Для выполнения намеченного анализа необходимо знать величины C_v — теплоемкости при постоянном объеме, γ и Θ_D .

Перевод измеренных C_p в C_v , как известно, можно сделать несколькими способами [10] с использованием приближенных соотношений $C_p = C_v(1 + 3G\alpha_L T)$ и $C_p = C_v + L_N C_p^2 T$ и строгого термодинамического соотношения $C_p = C_v + 9VK\alpha_L^2 T$, где V — молярный объем, K — объемный модуль упругости. Поправку $(C_p - C_v)$ мы оценили всеми перечисленными способами. При этом принято, что параметр Грюнайзена G = 1.7, параметр Нернста—Линдемана $L_N = 3.8 \cdot 10^{-6}$ mol/J [10,11]. Температурная зависимость модуля упругости K позаимствована из работ [12,13]. Поправки, как оказалось, не велики и слабо разнятся между собой. Учет их практически не изменяет общего характера кривой. На рис. 2



Рис. 2. Температурные зависимости удельной теплоемкости квазикристалла $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$. Светлыми точками показана теплоемкость при постоянном давлении $C_p(T)$, темными — теплоемкость при постоянном объеме $C_v(T)$. Сплошная линия — теплоемкость решетки в модели Дебая, штрих-пунктирная — теплоемкость решетки по Грюнайзену, пунктирная — линейный по температуре электронный вклад.



Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения. Сплошная линия — описание логистической кривой.



Рис. 4. Низкотемпературная часть теплоемкости в координатах $C_v/T - T^2$.



Рис. 5. Зависимость отношения $(C_v - \gamma T)/\alpha_L$ от температуры.

показана кривая $C_v(T)$ с учетом поправки, усредненной описанным способом.

Анализ кривой $C_v(T)$ в координатах $C_v(T)/T - T^2$ показал, что удовлетворительная линейная аппроксимация имеет место в довольно узком интервале температур 1.8-4.2 К. Этот результат показан на рис. 4. Отсюда получены следующие параметры: коэффициент в линейном по температуре члене электронной теплоемкости $\gamma = 2.93 \cdot 10^{-4} \, \text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K}^2)$ и температура Дебая $\Theta_D = 509 \, \text{K}$. Эти оценки довольно устойчивы к варьированию верхней границы интервала обработки экспериментальных данных 1.8-4.2 К, что демонстрируют вставки на рис. 4. Это важно, поскольку означает отсутствие каких-либо "побочных" низкоэнергетических возбуждений. Заметим, что имеющиеся в литературе данные о Θ_D фазы Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ имеют разброс от 370 до 560 К [3]. Как правило, оценки из теплоемкости существенно расходятся с оценками из скорости звука. Это связано с выбором интервала обработки экспериментальных данных по теплоемкости. Наша оценка 509 К хорошо согласуется с оценкой 495 К из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов и оценкой 514 К из экспериментов по рассеянию Бриллюэна [14].

4. Проверка закона Грюнайзена

Строго говоря, закон Грюнайзена — это эмпирическая закономерность, предполагающая одинаковую температурную зависимость решеточной удельной теплоемкости при постоянном объеме C_G и коэффициента теплового расширения $\alpha_L(T)$ диэлектриков [8]. Применение этого закона к металлам требует учета электронной теплоемкости вне зависимости от ее величины. В обычных металлах это линейный по температуре вклад γT электронов полосы проводимости.

В соответствии с указанным мы построили зависимость отношения $(C_v - \gamma T)/\alpha_L$ от температуры, которая показана на рис. 5. Видно, что в интервале 220–400 К закон Грюнайзена $C_G/\alpha_L \equiv$ const выполняется вполне удовлетворительно. Коэффициент пропорциональности с учетом максимального разброса точек в этом интервале можно положить равным 1.62 ± 0.02 J/mol и с этой точностью считать константой. При температурах ниже 200 К наблюдаются существенные отклонения. Величина $(C_v - \gamma T)/\alpha_L$ довольно быстро возрастает с понижением температуры, проходит максимум и еще более быстро снижается. На глаз коэффициент пропорциональности в соотношении $(C_v - \gamma T)/\alpha_L$ в пределе низких температур вновь возвращается к величине около 1.6, характерной для интервала 220–400 К.

На основании изложенного выше можно заключить, что закон Грюнайзена в исследованной нами икосаэдрической фазе имеет вид

$$C_G = 1.62 \alpha_L$$
.

Экспериментально определенная теплоемкость $C_v(T)$ следует этому закону в пределах низких и высоких температур. В области умеренных температур отклонения, как можно видеть из рис. 5, достигают 12%, что вряд ли можно считать пренебрежимо малым.

5. Обсуждение результатов

Знание закона Грюнайзена позволяет рассмотреть вопрос о наличии особых электронных и решеточных вкладов в теплоемкость исследуемого вещества, связанных с внутренними степенями свободы. Преимущество этого закона в том, что он определяет реальную решеточную теплоемкость вещества вне зависимости от каких-либо модельных представлений. Очевидно, что особый электронный вклад, если он есть, будет определяться величиной $\Delta C_{\rm el} = C_v - \gamma T - C_G$. Величина $\Delta C_{\rm lat} = C_G - C_D$, где C_D — решеточная теплоемкость в модели Дебая, определит отличие реальной решеточной теплоемкости



Рис. 6. Результаты разделения вкладов в теплоемкость в приближении закона Грюнайзена: электронный (темные точки), решеточный (светлые точки). Сплошные линии — описание функцией Шоттки (1), стрелками отмечены температуры максимумов.

исследуемого вещества от теплоемкости трансляционных степеней свободы, присущих любому типу твердых тел.

Исходные данные для оценки величин $\Delta C_{\rm el}$ и $\Delta C_{\rm lat}$ показаны на рис. 2. Штрих-пунктирная линия показывает температурную зависимость $C_G = 1.62\alpha_L(T)$. Пунктирная линия показывает теплоемкость в модели Дебая $C_D = 3RF_D(\Theta_D/T)$ (где R — газовая постоянная и $F_D(\Theta_D/T)$ — функция Дебая [10]), рассчитанную для характеристической температуры $\Theta_D = 509$ K (см. раздел 3).

Конечный результат проведенных расчетов оказался довольно необычным. Как показывает рис. 6, обнаружились однотипные кривые, которые резко возрастают в области низких температур, имеют максимум и асимптотически приближаются к нулю в области высоких температур. Вклады не малы. В точке максимума кривых электронный вклад составляет около 10%, а решеточный около 30% полной теплоемкости. Заметим, что электронный вклад $\Delta C_{\rm el}$ (его амплитуда и положение максимума) определяется исключительно экспериментально найденными величинами. Роль субъективного фактора здесь минимальна. Решеточный вклад ΔC_{lat} (его амплитуда и положение максимума) зависит от модельного члена С_D, который в свою очередь определяется выбором величины Θ_D . В разделе 3 мы отмечали, что разброс величин Θ_D может быть довольно велик от 370 до 560 К. Сказывается роль субъективного фактора. Одно дело, если мы хотим добиться наилучшей привязки модели Дебая к кривой $C_{v}(T)$ во всем интервале температур; другое дело, если мы хотим получить достоверные величины γ и Θ_D в низкотемпературном (акустическом) пределе. Мы преследовали вторую цель. Полагаем, что использованный нами метод определения Θ_D и γ (см. вставки на рис. 4) соответствует этому. Выделенные вклады не характерны для возбуждений с непрерывным энергетическим спектром. Скорее, наоборот. Они характерны для возбуждений порогового типа. В поисках модели, которая позволила бы определить характеристические энергии пороговых возбуждений, мы обратили внимание на внешнее сходство выделенных вкладов с тепловыми аномалиями Шоттки

$$C_{\rm Sch} = N_0 k_{\rm B} \frac{(\delta E/k_{\rm B}T)^2 \exp(\delta E/k_{\rm B}T)}{\left(1 + \exp(\delta E/k_{\rm B}T)\right)^2} \tag{1}$$

в случае простейшей дуплетной структуры дискретных уровней [15]. Здесь δE — энергия расщепления уровней, N_0 — число частиц на нижнем (невозбужденном) уровне при T = 0 K, k_B — постоянная Больцмана.

Функция (1), как известно, имеет максимум, равный $0.43N_0k_B$ при $T_{max} = 0.416\delta E$ [15]. В эксперименте в случае электронного вклада мы имеем $T_{max} = 91$ К и $\Delta C_{\rm el}(T_{\rm max}) = 0.9$ J/(mol·K). Отсюда легко получить, что $\delta E = 218$ К (19 meV), $N_0k_B = 2$ J/(mol·K). Рассчитанная по формуле (1) с использованием этих параметров кривая показана на рис. 6 сплошной линией. Аналогичным образом в случае решеточного вклада имеем $T_{\rm max} = 76$ К и $\Delta C_{\rm lat}(T_{\rm max}) = 2.3$ J/(mol·K). Соответственно $\delta E = 183$ К (16 meV) и $N_0k_B = 5.1$ J/(mol·K). Рассчитанная по формуле (1) с использованием этих параметров кривая также показана на рис. 6 сплошной линией.

Как видно, функция Шоттки хорошо передает основные особенности экспериментальных кривых. Если это не случайно, то определенные по формуле (1) параметры δE 19 и 16 meV должны отражать энергетику реально происходящих процессов. Анализ имеющихся литературных данных показал следующее.

В работе [16] *i*-фаза $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ изучалась методом туннельной спектроскопии. Показано, что в электронной структуре этой фазы имеется особенность с характерным энерегтическим масштабом около 20 meV. В работе [17] *i*-фаза близкого состава $Al_{62.5}Cu_{24.5}Fe_{13}$ исследовалась посредством ЯМР. Показано, что время спинрешеточной релаксации ²⁷Al и ⁵³Cu содержит большой квадратичный по температуре вклад и что механизм релаксации имеет электронный источник. По мнению авторов, это верный признак того, что плотность электронных состояний на уровне Ферми имеет очень резкие особенности. Верхний предел ширины этой особенности оценен в 20 meV, нижний предел — в 13 meV.

С другой стороны, в работе [18] атомная динамика i-фазы состава Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} исследована методом изотопического контраста в неупругом рассеянии нейтронов. В колебательном спектре этой фазы установлено наличие нескольких пиков, один из которых центрирован в районе 16 meV и, согласно [18], связан с квазилокальными колебаниями атомов меди.

Как видно, численные оценки характерных энергий пороговых возбуждений 19 и 16 meV, полученные из

анализа выделенных вкладов в модели Шоттки, подтверждаются результатами независимых экспериментов по спектроскопии электронных и решеточных состояний. В случаях, когда внутренние степени свободы дают скрытые вклады, такие подтверждения необходимы. Их наличие позволяет заключить, что выделенные нами вклады типа Шоттки в теплоемкость квазикристаллов реально существуют. Значит, существуют причины, их порождающие.

В последние годы интенсивно разрабатывалась теория тепловых свойств одномерных квазикристаллов [19–21]. В ряде моделей вклады типа Шоттки возникают как следствие фрактальных энергетических спектров. Неизвестно, насколько свойства одномерных моделей сохраняются в дву- и трехмерных квазикристаллических системах, но фрактальные спектры сохраняются [22]. Не исключено поэтому, что выделенные нами вклады являются не чем иным, как термодинамическими следствиями фрактальных энергетических спектров и, стало быть, собственным свойством апериодически упорядоченной структуры икосаэдрической фазы. Прямыми экспериментальными доказательствами этого мы в настоящее время не располагаем. Косвенное свидетельство имеется, и оно состоит в следующем.

В начале 90-х годов сразу после открытия стабильных икосаэдрических фаз проводилась проверка в этих фазах эмпирического правила Маттиссена, устанавливающего аддитивность температурно-независимого и температурно-зависимого вкладов в электрическое сопротивление металлов. Эксперимент показал, что в квазикристаллах аддитивными являются вклады не в сопротивление $\rho(T) = \rho_0 + \rho_t$, а в проводимость $\sigma(T) = \sigma_0 + \sigma_t$. Составляющие проводимости выступают как автономные, не связанные между собою части. По влиянию структурного качества образцов на электронный транспорт составляющая σ_0 квалифицируется как несобственное свойство апериодической структуры, поскольку она контролируется наличием и количеством дефектов. Составляющая σ_t , наоборот, квалифицируется как собственное свойство апериодической структуры, поскольку ее наличие и величина контролируется только температурой [23]. Физический смысл аддитивной схемы проводимости состоит в наличии двух типов носителей заряда — электронов полосы проводимости (несобственных) и термически индуцированных носителей (собственных). В общем случае эти носители имеют разные знаки и разные эффективные массы [7].

Выше мы показали, что реальные образцы квазикристаллов содержат два электронных вклада в теплоемкость — линейный и нелинейный по температуре. Для металлических систем это не редкость. В том случае, когда плотность электронных состояний на уровне Ферми металла является сильной функцией энергии, возникает добавочная теплоемкость, кубическая по температуре [24]. Эта теплоемкость имеет смысл поправки к вкладу γT и тот же источник, что и γT , — температурное размытие фермиевского распределения континуума электронных состояний. Выделенный нами нелинейный вклад в электронную теплоемкость квазикристаллов различается по крайней мере по трем пунктам. Он имеет иную температурную зависимость, связан с возбуждениями иного, "не континуального" характера и, наконец, не является поправкой к вкладу γT . По амплитуде эффекта при $T_{\rm max}$ нелинейный вклад превышает вклад γT по меньшей мере в 30 раз.

Судя по всему, в нашем эксперименте вырисовалась аддитивная схема электронной теплоемкости с участием двух автономных вкладов. По аналогии с эмпирическими закономерностями электронного транспорта линейный по температуре электронный вклад легко квалифицировать как несобственное свойство квазикристалла. Тогда нелинейный вклад типа Шоттки логично квалифицировать как собственное свойство. Согласно [21], решеточный вклад типа Шоттки может быть собственным свойством апериодической структуры в случае, если связан с поляритонами. Для проверки этого требуется идентифицировать наблюдаемые особенности колебательных спектров квазикристаллов, в частности пик при 16 meV, с помощью экспериментов по ИК-спектроскопии и комбинационному рассеянию света.

6. Заключение

В результате калориметрического и дилатометрического исследований упорядоченной икосаэдрической фазы Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ показано, что эмпирический закон Грюнайзена, устанавливающий одинаковую температурную зависимость решеточной удельной теплоемкости при постоянном объеме и коэффициента теплового расширения твердых тел, весьма строго выполняется в квазикристаллах. Благодаря этому впервые удалось переопределить электронную теплоемкость квазикристаллов. Показано, что помимо линейного по температуре вклада электронная теплоемкость содержит нелинейный по температуре вклад типа Шоттки. Получены свидетельства того, что аналогичного вида вклад существует также в решеточной теплоемкости квазикристалла. Электронные и решеточные вклады типа Шоттки могут быть фундаментальным признаком систем с дальним апериодическим порядком вследствие фрактального характера энергетических спектров.

Измерения теплоемкости произведены в ЦКП магнитометрии ИФМ УрО РАН. Авторы благодарят М.И. Куркина и А.Т. Лончакова за прочтение рукописи и полезные замечания.

Список литературы

- Ch. Walti, E. Felder, M.A. Chernikov, H.R. Ott, M. de Boissieu, C. Janot. Phys. Rev. B 57, 10 504 (1998).
- [2] M.A. Chernikov, A. Bernasconi, C. Beeli, A. Schilling, H.R. Ott. Phys. Rev. B 48, 3058 (1993).

- [3] J.C. Lasjaunias, Y. Calvayrac, Hongshum Yang. J. Phys. I (France) 7, 959 (1997).
- [4] A. Inaba, H. Takakura, An-Pang Tsai, I.R. Fisher, P.C. Canfield. Mater. Sci. Eng. 294–296, 723 (2000).
- [5] А.Ф. Прекул, В.А. Казанцев, Н.И. Щеголихина, Р.И. Гуляева, К. Edagawa. ФТТ 50, 1933 (2008).
- [6] Ч. Китель. Введение в физику твердого тела. Физматлит, М. (1963). Гл. 6.
- [7] А.Ф. Прекул, Н.И. Щеголихина. Кристаллография 52, 1032 (2007).
- [8] М. Борн, М. Гепперт-Мейер. Теория твердого тела. ГИНТЛ, Л.-М. (1938). 364 с.
- [9] А.Ф. Прекул, Н.И. Щеголихина, И.В. Шалаева. ФММ 106, 160 (2008).
- [10] Ф. Зейтц. Современная теория твердого тела. ТТЛ, М.-Л. (1949). 736 с.; R.A. Swalin Thermodynamics of solids. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1972). 387 p.
- [11] K. Kajiama, K. Edagawa, T. Suzuki. Phil. Mag. Lett. 80, 49 (2000).
- [12] J.J. Wanderwal, P. Zhao, D. Walton. Phys. Rev. B 46, 501 (1992).
- [13] K. Tanaka, Y. Mitarai, M. Koiwa. Phil. Mag. A 73, 1715 (1996).
- [14] R.A. Brand, A.-J. Dianoux, Y. Calvayrac. Phys. Rev. B 62, 8849 (2000).
- [15] П. Кеезом, Н. Пирлман. В кн.: Физика низких температур / Под ред. А.И. Шальникова. ИЛ, М. (1959). С. 315.
- [16] R. Escudero, J.C. Lasjaunias, Y. Calvayrac, M. Boudard. J. Phys.: Cond. Matter 11, 383 (1999).
- [17] X.-P. Tang, E.A. Hill, S.K. Wonnell, S.J. Poon, Y. Wu. Phys. Rev. Lett. 79, 1070 (1997).
- [18] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, А.В. Машков, Р.А. Бранд, А.-Ж. Диано, И. Калвайрак. ФТТ 46, 510 (2004).
- [19] C. Tsallis, L.R. da Silva, R.S. Mendes, R.O. Vallejos, A.M. Mariz. Phys. Rev. B 56, R 4922 (1997).
- [20] P.W. Mauriz, M.S. Vasconcelos, E.L. Albuquerque. Physica A 329, 101 (2003).
- [21] P.W. Mauriz, M.S. Vasconcelos, E.L. Albuquerque. Phys. Rev. B 63, 184 203 (2001).
- [22] T. Fujiwara. In: Physical properties of quasicrystals / Ed. Z.M. Stadnik. Ser. Solid-State Sci. Springer, Berlin (1999). V. 126. P. 169.
- [23] T. Klein, C. Berger, D. Mayou, F. Cyrot-Lackman. Phys. Rev. Lett. 66, 2907 (1991).
- [24] M. Shimizu. Rep. Prog. Phys. 44, 329 (1981).