

Роль поверхностных состояний в магнитных свойствах нанокристаллического CuO

© Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, Б.А. Гижевский, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: viglin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 17 августа 2000 г.)

Изучено температурное поведение магнитной восприимчивости низкоразмерного антиферромагнетика CuO, полученного методом воздействия сферически сходящимися ударно-изэнтропическими волнами. Размер зерна поликристаллических образцов CuO составлял от 5 до 110 nm. Показано, что при уменьшении размеров зерна роль поверхностных состояний возрастает. В отличие от поликристаллов, полученных обычным способом, восприимчивость нанокристаллических образцов в области $78 < T < 150$ К уменьшается при повышении температуры, что объясняется появлением парамагнитных ионов Cu^{2+} на поверхности нанокристаллических частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и технологии (проект № 2.4.99).

Известно, что электронная структура, магнитные и электрические свойства массивных образцов и их поверхностных слоев могут отличаться из-за нарушения трехмерной периодичности в последних. Развитие микроэлектронной техники требует знания роли поверхности в формировании физических свойств объемных материалов. В данной работе исследовано влияние поверхностных эффектов на магнитные свойства монооксида меди. В качестве объекта был выбран CuO, так как он занимает особое место в ряду окислов переходных металлов. Окислы 3d-металлов обычно являются трехмерными (3D) гейзенберговскими антиферромагнетиками. Обменное взаимодействие между магнитными ионами осуществляется путем сверхобмена через ионы кислорода. CuO имеет свойства низкоразмерного антиферромагнетика с высокой температурой Нееля $T_N = 230$ К. Согласно нейтронографическим исследованиям, в CuO ниже T_N наблюдается 3D антиферромагнитное упорядочение ионов Cu^{2+} [1], однако выше T_N магнитная восприимчивость χ не уменьшается по закону Кюри–Вейса, а возрастает и проходит через широкий максимум вблизи $T = 550$ К [2]. Такое температурное поведение магнитной восприимчивости, большое отклонение магнитного момента ионов Cu^{2+} $n_s = 0.68\mu_B$ от чисто спинового значения $1\mu_B$ и данные по теплоемкости [3] указывают на сохранение сильных спиновых корреляций и реализацию квазиодномерного антиферромагнетизма в температурной области $230 < T < 550$ К. Из всех известных низкоразмерных антиферромагнетиков самые высокие значения T_N , а следовательно, большие значения обменных параметров имеют CuO, La_2CuO_4 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Относительно простые кристаллографическая и магнитные подрешетки, низкое значение спина двухвалентных ионов меди, сильное обменное взаимодействие вдоль выделенного направления $[10\bar{1}]$ позволяют рассматривать монооксид меди как модельный материал для бесконечной или альтернированной антиферромагнитной цепочки [4]. Кроме того, CuO

является необходимой составляющей в купратных высокотемпературных сверхпроводниках. В ряде медьсодержащих ВТСП соединений и в гетерофазных системах на основе Cu–O обнаружена локальная сверхпроводимость, которая, вероятно, реализуется в интерфейсных и приповерхностных слоях [5].

Большинство работ по CuO посвящено изучению объемных свойств. Только в [6] представлены данные по магнитным свойствам мультислоистых пленок CuO. Мы поставили задачу изучить влияние размеров зерна на магнитную восприимчивость поликристаллов монооксида меди.

1. Образцы и методики измерений

CuO имеет моноклинную структуру (симметрия $C2/c$) с параметрами решетки $a = 4.685$, $b = 3.422$, $c = 5.130$ Å и $\beta = 99.42^\circ$. Небольшое отклонение от 90° угла между осями a и c , по-видимому, связано с эффектом Яна–Теллера, обусловленного присутствием двухвалентных ионов меди.

Образцы CuO с отличающимися размерами зерна были получены методом воздействия сферически сходящимися ударно-изэнтропическими волнами. Технология получения таких образцов подробно описана в работе [7]. После ударно-волнового воздействия керамический CuO имел форму шара с радиусом $R = 22$ mm, из которого вырезались пластины перпендикулярно радиусу. Плотность исходного поликристалла CuO составляла 70% от теоретического значения. Плотность нагруженного CuO достигала максимального значения 99% для слоев на глубине $r > 0.5R$, что близко к плотности монокристаллов (98%). Однако в центральной части обжаренного шара $r < 0.4R$ находится слабо спрессованный CuO с низкой плотностью. Фазовый и структурный анализ образцов проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0. Размер зерна в образцах оценивался мето-

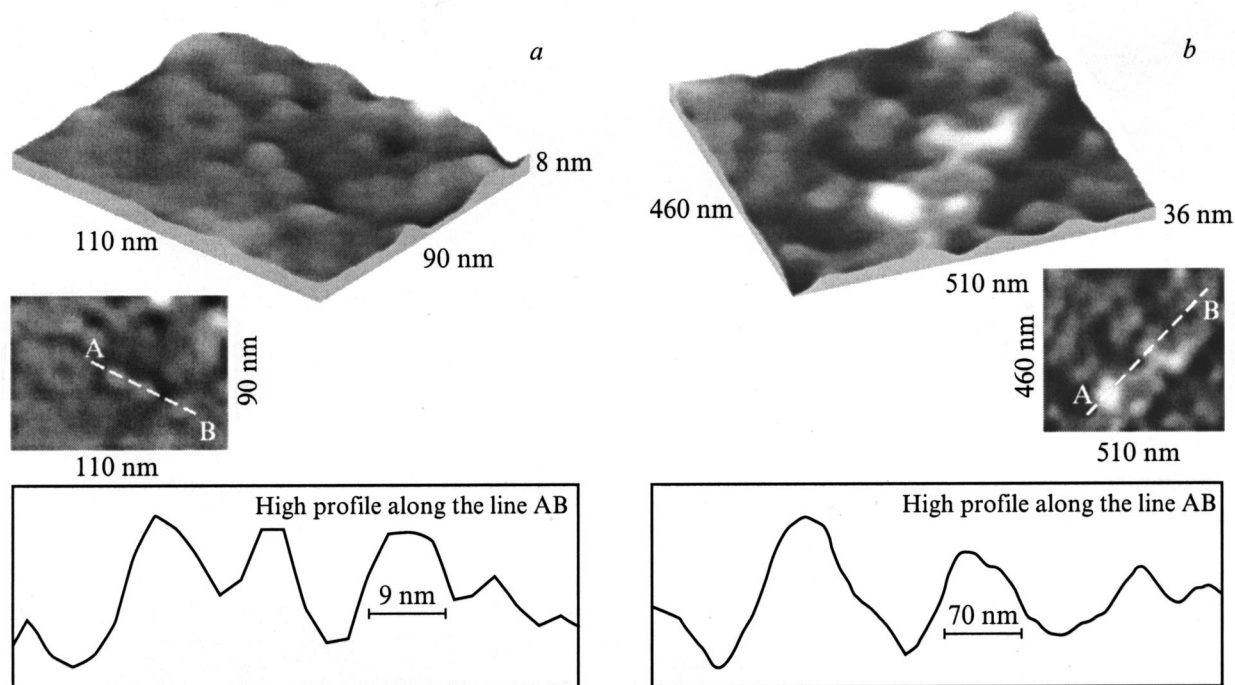


Рис. 1. Микроструктура CuO в разных слоях шара после ударно-волнового воздействия, полученная с помощью сканирующей туннельной микроскопии: $r = 0.7R$ (a), $r = 0.9R$ (b).

дом сканирующей туннельной спектроскопии (СТМ) на микроскопе марки STM-U1 производства ЗАО "КПД", г. Зеленоград, Россия. На каждом образце получали по десять и более изображений в разных точках. Размеры кристаллитов в образцах определялись путем усреднения по всем полученным изображениям. Измерения магнитной восприимчивости в широкой области температур 80–600 К проводились на магнитных весах.

Рентгенографические исследования показали, что образцы из плотной части шара являются однофазными. Параметры решетки a , b и c нагруженных образцов CuO незначительно увеличились, угол β уменьшился, дифракционные линии существенно уширены. Уширение дифракционных линий нагруженных образцов CuO может быть связано как с упругими напряжениями в кристаллической решетке, возникшими после ударно-волнового нагружения, так и с малыми размерами областей когерентного рассеяния. Анализ рентгенографических данных показал, что основной вклад в уширение линий вносит малый размер зерна в образцах CuO. Это хорошо согласуется с данными по СТМ. В исходном поликристалле размер зерна составлял $d = 5\text{--}15\ \mu\text{m}$. После нагружения максимальный размер зерна $d = 110\ \text{nm}$ имели внешние ($r = 0.95R$) и внутренние ($r = 0.5R$) слои плотной части шара. Минимальный размер зерна $d = 10\ \text{nm}$ имели средние слои шара с относительным радиусом $r = 0.7R$. На рис. 1 представлена микроструктура CuO в разных слоях шара после ударно-волнового воздействия, полученная с помощью СТМ. Видно, что размеры зерна в слоях с $r = 0.7$ и $0.9R$ отличаются на порядок. Рыхлые

образцы CuO из центральной части шара $r < 0.4R$ имели самый малый размер зерна $d = 5\ \text{nm}$, однако в них обнаружено небольшое количество немагнитной фазы Cu₂O. Полученную методом взрыва керамику CuO можно отнести к нанокристаллическим материалам.

2. Магнитные свойства нанокристаллических образцов CuO

Магнитный порядок в CuO определяется сверхобменным взаимодействием ионов Cu²⁺ через ионы кислорода, так как прямой обмен невозможен. Наиболее близкий к 180° угол Cu–O–Cu расположен вдоль $[10\bar{1}]$, поэтому в данном направлении магнитные ионы упорядочены антиферромагнитно. Во всех других направлениях угол Cu–O–Cu близок к 90° и обеспечивает ферромагнитную связь. Магнитную структуру CuO можно представить в виде зигзагообразных антиферромагнитных цепочек в направлении $[10\bar{1}]$ с сильным взаимодействием в них и слабо связанных между собой ферромагнитными взаимодействиями приводит к 3D коллинеарному антиферромагнетизму при низких температурах $T < 212\ \text{K}$. В области $212 < T < 230\ \text{K}$ реализуется 3D неколлинеарная (спиральная) магнитная структура. Выше $T_N = 230\ \text{K}$, согласно нейтронографическим и магнитным исследованиям, а также данным по теплоемкости, в CuO сохраняются сильные спиновые корреляции. Поскольку межцепочечный обменный

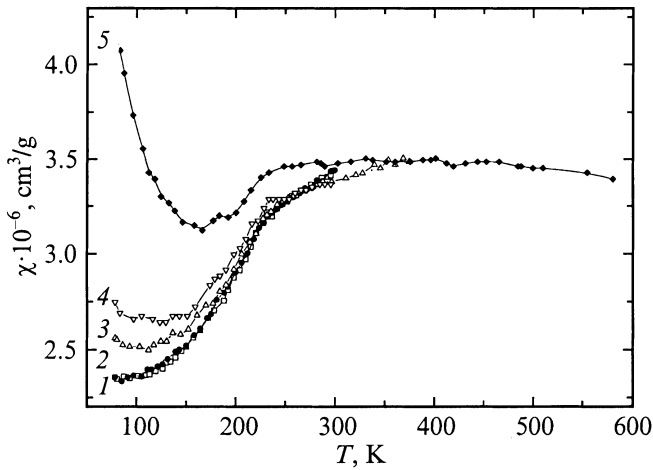


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в магнитном поле $H = 9 \text{ kOe}$ поликристаллических образцов CuO , подвергнутых воздействию сферических ударных волн, с разным размером кристаллитов d (nm): 1 — 110, 2 — 70, 3 — 30, 4 — 15, 5 — 5.

параметр значительно меньше обменного параметра в цепочках, при повышении величины kT взаимодействия между цепочками выключаются и система переходит в низкоразмерное состояние. Температурная зависимость магнитной восприимчивости имеет вид, характерный для низкоразмерных антиферромагнетиков, которые при понижении температуры испытывают фазовый переход в $3D$ состояние с дальним магнитным порядком. Отличительной чертой низкоразмерных антиферромагнетиков является пологий максимум восприимчивости χ в области температур, сравнимых с обменным параметром в цепочке или плоскости.

В работах [2,8] было показано, что восприимчивость поликристаллов CuO стехиометрического состава при низких температурах $T < 140 \text{ K}$ практически остается постоянной величиной. При повышении температуры $T > 140 \text{ K}$ восприимчивость начинает увеличиваться и достигает максимума в районе $T = 550 \text{ K}$. В области высоких температур $T > 550 \text{ K}$ восприимчивость уменьшается с ростом T , что указывает на парамагнитное состояние CuO . Вблизи T_N отсутствует типичный для $3D$ антиферромагнетиков пик восприимчивости, а изменяется лишь наклон $\chi(T)$. Отсутствие пика χ вблизи T_N указывает на плавный переход из $3D$ состояния с дальним магнитным порядком в низкоразмерное состояние с сильными спиновыми корреляциями.

Ранее нами изучено влияние собственных дефектов и специально введенных примесных магнитных и немагнитных ионов на магнитные свойства CuO [9]. Показано, что собственные дефекты приводят к изменению абсолютных значений восприимчивости и смещению температуры максимума χ в область более низких температур. Примесные ионы могут изменять температурные области дальнего и ближнего порядка. Область даль-

него порядка оценивается по значению T_N , а область ближнего порядка — по положению максимума χ выше T_N и отклонению эффективного магнитного момента от теоретического значения. При высоких температурах спиновые корреляции исчезают и все ионы Cu^{2+} становятся парамагнитными, а их эффективный магнитный момент должен соответствовать значению μ_{eff} для изолированных ионов.

Большинство работ по CuO посвящено изучению объемных свойств. Однако свойства массивных образцов и их поверхностных слоев могут отличаться из-за разрыва связей на поверхности. Для выяснения роли поверхностного магнетизма в формировании магнитных свойств CuO были проведены измерения магнитной восприимчивости керамических образцов с разным размером кристаллитов. Уменьшение размеров кристаллитов должно приводить к увеличению числа междолинных границ и соответственно к увеличению вклада поверхностных состояний в измеряемую восприимчивость. На рис. 2 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости во внешнем магнитном поле $H = 9 \text{ kOe}$ поликристаллических образцов CuO с разным средним размером кристаллитов d , подвергнутых воздействию сферических ударных волн. Образцы с большим размером кристаллитов $d \geq 70 \text{ nm}$, вырезанные из разных участков шара, имеют температурную зависимость восприимчивости, совпадающую с зависимостью $\chi(T)$ для полученных стандартным методом поликристаллов CuO . В этой области значений d размер кристаллитов не влияет на поведение $\chi(T)$ (кривые 1 и 2 на рис. 2). При уменьшении размеров кристаллитов $d < 70 \text{ nm}$ наблюдается увеличение значений χ в низкотемпературной области $T < T_N$ и уменьшение разницы между минимальным и максимальным значениями восприимчивости. Для образца с $d = 5 \text{ nm}$ (кривая 5) зависимость $\chi(T)$ в области $T < 140 \text{ K}$ приобретает противоположный характер, т. е. восприимчивость возрастает при уменьшении температуры ($\chi \sim 1/T$). В высокотемпературной области $T > 300 \text{ K}$ значения восприимчивости для всех образцов совпадают.

Выше отмечалось, что в образце № 5 присутствует небольшое количество фазы Cu_2O . В этой фазе медь находится в одновалентном состоянии ($3d^{10}$), поэтому закись меди должна быть диамагнитной. Присутствие посторонней немагнитной фазы в CuO не должно сильно сказываться на поведении $\chi(T)$. Для проверки этого предположения проведены температурные измерения магнитной восприимчивости для монокристалла и поликристалла Cu_2O (см. 3). Восприимчивость поликристалла Cu_2O линейно уменьшается при повышении температуры от $\chi = 0.81 \cdot 10^{-6}$ ($T = 78 \text{ K}$) до $0.23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ ($T = 290 \text{ K}$). Для монокристалла наблюдается более сильное изменение $\chi(T)$ и более высокое значение $\chi = 1.27 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ при $T = 78 \text{ K}$, что может быть связано с присутствием неконтролируемых примесей. Отметим, что магнитная восприимчивость Cu_2O в исследованной области температур значи-

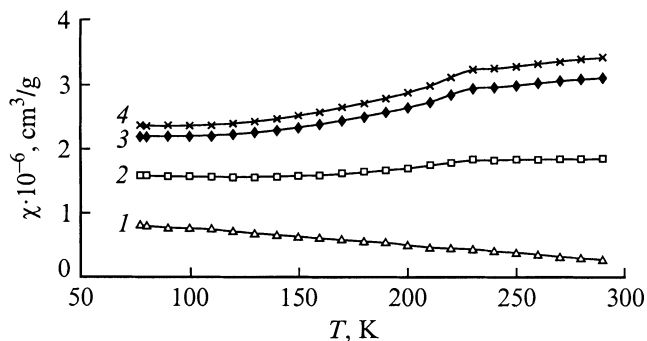


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные температурные зависимости магнитной восприимчивости однофазных и двухфазных поликристаллических образцов: 1 — Cu_2O , 2 — $50\%\text{CuO}+50\%\text{Cu}_2\text{O}$, 3 — $90\%\text{CuO}+10\%\text{Cu}_2\text{O}$, 4 — CuO .

тельно меньше восприимчивости CuO . Мы рассчитали температурные зависимости восприимчивости двухфазных образцов $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$. Магнитная восприимчивость двухфазного образца определяется суммой вкладов от этих двух фаз: $\chi_{\Sigma} = (1-x)\chi(\text{CuO}) + x\chi(\text{Cu}_2\text{O})$, где x — концентрация фазы Cu_2O . Значения восприимчивости взяты из экспериментальных зависимостей $\chi(T)$ для стехиометрических поликристаллов CuO и Cu_2O . На рис. 3 приведены расчетные кривые $\chi(T)$ для составов с 10 и 50% фазы Cu_2O . Видно, что характер изменения $\chi(T)$ остается аналогичным температурной зависимости восприимчивости в CuO . Даже для состава $50\%\text{CuO} + 50\%\text{Cu}_2\text{O}$ в области низких температур не должно быть такой сильной зависимости $\chi \sim 1/T$, как на кривой 5 на рис. 3. В нашем образце присутствует не более 3–5% фазы Cu_2O , следовательно, наблюдаемое поведение $\chi(T)$ нельзя объяснить присутствием фазы Cu_2O . Согласно полученным результатам уменьшение размеров кристаллитов в нагруженных поликристаллах CuO не влияет на ближний магнитный порядок в области $T > 300$ К. Роль поверхностных состояний на межкристаллитных границах проявляется в области дальнего магнитного порядка, однако сама температура Нееля остается неизменной.

3. Обсуждение результатов

В ряде работ наблюдалось увеличение восприимчивости при понижении температуры $T < 65$ К в поликристаллах CuO [10–12]. Причина этого увеличения χ до сих пор не совсем ясна. Авторы [12] низкотемпературный рост χ объясняли вакансиями в катионной подрешетке и появлением соответственно трехвалентных ионов меди. Ионы Cu^{3+} ($3d^8$) имеют больший по сравнению с Cu^{2+} магнитный момент и могут вести себя как парамагнитная примесь. Однако экспериментальные данные для стехиометрического состава CuO и твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ указывают на то, что аномальное поведение восприимчивости при низких температурах

нельзя объяснить присутствием ионов Cu^{3+} [9]. В настоящее время нет экспериментальных доказательств наличия ионов Cu^{3+} в медьсодержащих окислах.

Выше температуры Нееля CuO является квазиодномерным антиферромагнетиком. Боннер и Фишер [13] рассчитали температурные зависимости антиферромагнитной восприимчивости в нулевом магнитном поле для гайзенберговских альтернированных цепочек, состоящих из ограниченного числа $N = 3, 4, 5, \dots, 11$ спинов $S = 1/2$. Для цепочек с четным числом спинов восприимчивость ниже температуры максимума $kT_{\text{max}}/|J| = 1.282$ монотонно уменьшается при понижении температуры. Для цепочек с нечетным числом спинов ниже температуры максимума восприимчивость также уменьшается, однако при дальнейшем понижении $kT_{\text{max}}/|J| < 0.6$ она начинает возрастать, причем для меньшего числа спинов восприимчивость выше. Вид зависимостей $\chi(T)$ для цепочек с $N = 7, 9, 11$ очень похож на наши экспериментальные кривые на рис. 3. Альтернированные цепочки в нанокристаллических образцах CuO могут возникнуть из-за обрыва обменных связей $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ в поверхностных слоях кристаллитов при нарушении 3D размерности. Чем меньше размеры кристаллитов, тем больше вклад поверхностных состояний и больше число оборванных связей. Однако маловероятно, что низкотемпературное увеличение χ в нанокристаллических образцах CuO связано с одномерным антиферромагнетизмом. В этом случае дальний магнитный порядок должен либо отсутствовать вообще, либо сохраняться при низких температурах $T < 78$ К. Наши образцы имеют $T_N = 230$ К. Одной из причин низкотемпературного роста восприимчивости может быть фрустрация антиферромагнитных взаимодействий ионов Cu^{2+} на поверхности кристаллитов. Известно, что в сильно фрустрированных антиферромагнетиках не только перпендикулярная (χ_{\perp}), но и параллельная (χ_{\parallel}) восприимчивости могут возрастать при низких температурах (для поликристаллов $\chi = 2/3\chi_{\perp} + 1/3\chi_{\parallel}$).

Наиболее вероятной причиной сложного поведения восприимчивости от температуры является появление парамагнитных ионов Cu^{2+} на поверхности кристаллитов из-за нарушений 3D обменных взаимодействий. В работе [6] были исследованы магнитные свойства мультислоев поликристаллических и эпитаксиальных пленок CuO разной толщины на подложках из немагнитных Al_2O_3 и MgO . Температура Нееля поликристаллических пленок толщиной 1000 \AA составляла $T_N = 160$ К, что значительно ниже $T_N = 230$ К для поликристаллов. Показано, что в области $4.2 < T < 300$ К все пленочные образцы имеют обратно пропорциональную температуре зависимость восприимчивости $\chi \sim 1/T$. При одной и той же толщине мультислоев восприимчивость выше у более тонких пленок. Установлено, что при 4.2 К восприимчивость линейно увеличивается с ростом числа интерфейсов. Авторы [6] заключают, что наблюдаемый вид $\chi(T)$ обусловлен парамагнитным компонентом. Парамагнитные ионы Cu^{2+} локализованы в плоскостях с эф-

Экспериментальные и расчетные значения магнитной восприимчивости CuO с учетом парамагнитных ионов Cu²⁺

T, К	$\chi_{\text{экспер}} \cdot 10^{-6}, \text{см}^3/\text{г}$						$\chi_{\text{экспер}} \cdot 10^{-6}, \text{см}^3/\text{г}$ для образца № 5
	Содержание ионов Cu ²⁺ x, %						
	1%	2%	3%	4%	5%	100%	
77	2.94	3.53	4.12	4.70	5.29	61.20	4.11
100	2.81	3.26	3.70	4.15	4.60	47.12	3.63
150	2.80	3.10	3.39	3.67	3.96	31.42	3.15
200	3.11	3.31	3.52	3.73	3.93	23.56	3.22
250	3.43	3.58	3.74	3.89	4.05	18.85	3.46
300	3.56	3.69	3.84	3.93	4.05	15.70	3.50

фективной толщиной 2–4 Å, прилегающих к интерфейсным слоям. Для тонких пленок 20 Å CuO/30 Å Al₂O₃, состоящих из 100 слоев, оценена концентрация парамагнитных ионов Cu²⁺ (6.7%) от общего числа ионов меди.

Наши зависимости $\chi(T)$ для нанокристаллических образцов CuO несколько отличаются, а именно в области температур $T = 120–160$ К наблюдается минимум восприимчивости. Полагая, что измеряемые значения χ являются суммой вкладов восприимчивости от объемной части CuO и парамагнитных ионов Cu²⁺ на поверхности кристаллитов, мы попытались описать экспериментальные кривые $\chi(T)$. Полную восприимчивость можно записать в виде

$$\chi = (1 - x)\chi(\text{CuO}) + x \frac{Ng^2S(S+1)\mu_B^2}{3kT}, \quad (1)$$

где x — концентрация парамагнитных ионов Cu²⁺. Первое слагаемое в уравнении (1) можно определить из кривой I на рис. 2 для образцов с крупными кристаллитами $d > 1000$ Å. Во втором члене суммы мы используем закон Кюри, так как магнитные ионы меди на поверхности кристаллитов не взаимодействуют. В таблице представлены расчетные значения полной восприимчивости для небольших концентраций x парамагнитных ионов Cu²⁺ при разных температурах. Для сравнения приведены также экспериментальные значения $\chi(T)$ для образца № 5 с $d = 5$ nm. Если бы значительная часть ионов Cu²⁺ находилась в парамагнитном состоянии, то первым членом уравнения (1) можно было бы пренебречь из-за относительно малого вклада CuO в общую восприимчивость. Однако при небольших концентрациях x оба вклада сопоставимы, что и определяет немонотонный вид $\chi(T)$. Как видно из таблицы, при $x \leq 0.05$ в области $T = 150$ К должен наблюдаться минимум χ , что согласуется с экспериментом. Полного качественного совпадения между расчетными и экспериментальными кривыми $\chi(T)$ получить не удалось, однако предложенная модель хорошо описывает характер изменения $\chi(T)$. Для образца с самым малым размером кристаллитов (кривая 5 на рис. 2) оценка концентрации ионов Cu²⁺ дает значение $x = 0.03$. При увеличении размеров кристаллитов концентрация x должна уменьшаться, что свя-

зано с уменьшением доли поверхностных слоев в массе образца. В мультислойных пленках CuO можно ожидать большего значения концентрации парамагнитных ионов Cu²⁺. При концентрациях $x > 0.07$ восприимчивость должна плавно уменьшаться с ростом температуры, что хорошо согласуется с данными [6].

Таким образом, сложный характер температурной зависимости восприимчивости в нанокристаллических образцах низкоразмерного антиферромагнетика CuO можно объяснить присутствием парамагнитных ионов Cu²⁺. Ионы Cu²⁺, локализованные в поверхностных слоях нанокристаллов, являются невзаимодействующими и ведут себя, как парамагнитная примесь, вследствие потери 3D периодичности и разрыва обменных связей. Роль поверхностных состояний ионов меди возрастает при уменьшении размеров кристаллитов.

Авторы выражают благодарность Е.А. Козлову за проведение экспериментов по ударно-волновому нагружению.

Список литературы

- [1] J.B. Forsyth, P.J. Brown, B.M. Wanklyn. *J. Phys.* **C21**, 2917 (1988).
- [2] Т.И. Арбузова, А.А. Самохвалов, И.Б. Смоляк, В.В. Карпенко, Н.М. Чеботаяев, С.В. Наумов. *J. Magn. Magn. Mater.* **95**, 168 (1991).
- [3] J.W. Loran, K.A. Mirza, C.P. Joyce, A.J. Osborne. *Europhys. Lett.* **8**, 263 (1989).
- [4] Р. Карлин. *Магнетохимия*. Мир, М. (1989).
- [5] А.А. Самохвалов, Т.И. Арбузова, Н.А. Виглин, В.В. Осипов, Н.И. Солин, С.В. Наумов, В.Г. Бамбуров, Н.И. Лобачевская, О.Г. Резницких. *ФТТ* **41**, 2, 293 (1999).
- [6] M. Sohma, K. Kawaguchi. *J. Appl. Phys.* **77**, 1189 (1995).
- [7] Б.А. Гижевский, Е.А. Козлов, М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, С.В. Наумов, Г.Н. Татарнинова. *Физика и химия обработки материалов* **3**, 52 (1999).
- [8] M.O. Keefe, F.S. Stone. *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 261 (1962).
- [9] Т.И. Арбузова, И.Б. Смоляк, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов. *ФТТ* **40**, 10, 1876 (1998).
- [10] A. Junod, D. Eckert, G. Triscone. *J. Phys.: Condens. Matter.* **1**, 8021 (1989).
- [11] H. Bizette, B. Tsai, C.R. Acad. Sci. **241**, 183 (1955).
- [12] M. Seehra, Z. Feng, G.R. Gopalakrishnan. *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **21**, 1051 (1988).
- [13] J.C. Bonner, M.E. Fisher. *Phys. Rev.* **135**, A640 (1964).