

Наведенные светом собственные дефекты в керамике PLZT

© В.В. Лагута, М.Д. Глинчук, А.М. Слипенюк, И.П. Быков

Институт проблем материаловедения Академии наук Украины,
03142 Киев, Украина

E-mail: dep4@materials.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 26 апреля 2000 г.)

Представлены результаты исследования ЭПР сегнетоэлектрической 1.8/65/35 и антисегнетоэлектрической 2/95/5 оптически прозрачной керамики $Pb_{1-y}La_yZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PLZT) в широком температурном интервале (20–300 К) после облучения светом длиной волны 365–725 нм. Облучение ультрафиолетовым светом, энергия которого соответствует ширине запрещенной зоны этих материалов, при $T < 50$ К приводит к появлению ряда фотоиндуцированных центров: Ti^{3+} , Pb^+ и Pb^{3+} . Показано, что данные центры образуются вблизи примеси лантана, замещающей как ион Pb^{2+} , так и частично Ti^{4+} путем захвата носителей заряда из зоны проводимости или валентной зоны узелными ионами решетки. Измерены температурные интервалы стабильности этих центров, а также определено положение их локальных уровней энергии в запрещенной зоне. Самым мелким является Ti^{3+} — его энергетический уровень расположен на 47 meV ниже дна зоны проводимости. Центры Pb^{3+} и Pb^+ создают более глубокие локальные уровни, в керамике PLZT 2/95/5 они устойчивы до комнатной температуры. Для обоих составов керамики изучены процессы миграции локализованных носителей заряда. Показано, что с повышением температуры или под действием красного света ионизированные в зону проводимости с Ti^{3+} электроны перехватываются на более глубокие центры Pb^+ , препятствуя дрейфу носителей в зоне и проявлению фотопроводимости. Обсуждается роль локализованных зарядов в электрооптических явлениях, имеющих место в керамике PLZT.

Оптически прозрачная керамика PLZT относится к твердым растворам сегнетоэлектрика $PbTiO_3$ и антисегнетоэлектрика $PbZrO_3$, легированным небольшими добавками La. Введение лантана в $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ не только увеличивает плотность горячепрессованной керамики до 99.5%, вследствие чего она становится оптически однородной и прозрачной, но и существенно изменяет все ее электрофизические свойства. Так, при концентрации лантана более 8% диэлектрическая проницаемость состава 65/35 проявляет заметную частотную дисперсию, характерную для релаксорных систем [1,2]. Уменьшение размеров зерна и дробление полярных доменов при введении La приводит к уменьшению коэрцитивного поля. С другой стороны, растет доля областей, граничащих с доменными стенками, существенно увеличивается величина неоднородных внутренних электрических полей, наведенных различного рода несовершенствами кристаллической структуры, а также захваченными на дефектах носителями заряда. Как результат, такая среда становится чрезвычайно чувствительной даже к малым внешним воздействиям, которые с состоянием изменить локальную электрическую поляризацию.

Одним из таких важных внешних факторов, способных эффективно повлиять на электрическую поляризацию, является оптическое облучение. Именно на эффекте оптически индуцированного изменения полярного состояния основаны многие перспективные практические применения керамики PLZT. Интуитивно понятно, что данное явление может быть связано, в частности, с локализацией фотоносителей на локальных уровнях с созданием областей локально не скомпенсированного пространственного заряда. Обычно такой локализованный носитель создает парамагнитный центр, и ЭПР является наиболее подходящим методом исследования таких центров.

Несмотря на очевидную важность изучения фотоиндуцированных собственных дефектов, информация о них пока остается ограниченной. В частности, были идентифицированы только два центра Pb^{3+} и Ti^{3+} в PLZT состава 7/65/35 и 8/65/35 (см. [3,4], а также [5]). Температурная стабильность этих центров была изучена нами в [5]. Однако многие вопросы, относящиеся к этим, а также к ряду других центров, оставались невыясненными.

В настоящей работе продолжено изучение наведенных светом дефектов в керамике PLZT двух разных составов (1.8/65/35 и 2/95/5). В частности, анализ спектра в районе g -фактора 2.0 позволил выделить линии ЭПР, принадлежащие новому электронному центру Pb^+ . Показано, что с повышением температуры или под действием красного света электроны, ионизированные с Ti^{3+} , не аннигилируют с дырками, а перезахватываются более глубокими центрами Pb^+ . Путем измерения по спектрам ЭПР температурной зависимости вероятности термической ионизации локализованных носителей определены положения энергетических уровней Pb^+ , Pb^{3+} и Ti^{3+} . Предложен механизм локализации фотоносителей в PLZT, обсуждается роль локализованных носителей в электрооптических явлениях, характерных для этого типа сегнетоэлектрической керамики.

1. Эксперимент

Исследования проводились на образцах оптически прозрачной керамики $Pb_{1-y}La_yZr_{1-x}Ti_xO_3$ ($y/1-x$) двух составов, 1.8/65/35 и 2/5/95, которые были приготовлены по стандартной технологии методом двухстадийного горячего прессования [6]. Образцы имели форму пластин размером $4 \times 2 \times 0.5$ mm, поверхность которых тщательно полировалась. Спектры ЭПР измерялись

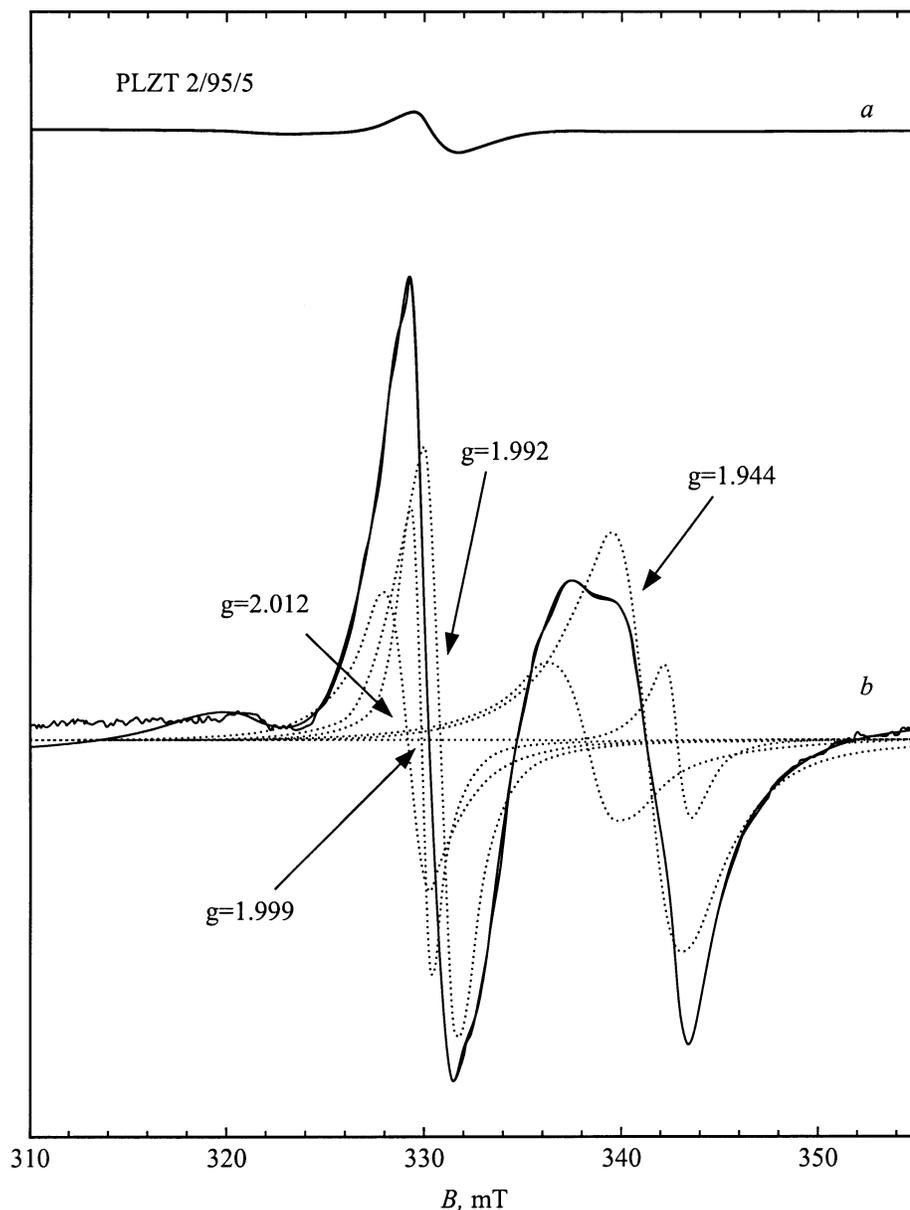


Рис. 1. Спектр ЭПР в керамике PLZT 2/95/5 при $T = 20$ К: (а) до облучения, (б) после облучения ультрафиолетовым светом (365 nm).

спектрометром X-диапазона с использованием Оксфордской температурной приставки ESR-9 в интервале температур 20–300 К. Облучение образцов осуществлялось непосредственно в резонаторе спектрометра ртутной лампой высокого давления при температуре $T = 20$ или 290 К с набором оптических фильтров узких полос пропускания с длинами волн 365, 405, 436, 579, 675 и 725 nm. При исследовании влияния низкотемпературного отжига ($100 < T < 155$ К) на спектры ЭПР образец после облучения при $T = 20$ К нагревали до фиксированной температуры, выдерживали там в течение заданного времени (обычно 1–40 мин) и быстро охлаждали до температуры $T = 20$ К, при которой записывался спектр ЭПР.

2. Экспериментальные данные

2.1. Спектры ЭПР. Низкотемпературные ($T = 20$ К) измерения спектров ЭПР керамики PLZT состава 2/95/5 показали, что до оптического облучения наблюдается линия очень малой интенсивности с величиной g -фактора, близкой к значению для свободного электрона ($g \approx 2$), а для образца состава 1.8/65/35 — спектр ЭПР отсутствует (рис. 1, а и 2, а). При комнатной температуре спектр ЭПР не наблюдался ни для одного из исследуемых образцов.

В результате облучения при $T = 20$ К ультрафиолетовым светом (UV), энергия которого приблизительно равна ширине запрещенной зоны (3.4 eV), в обоих образ-

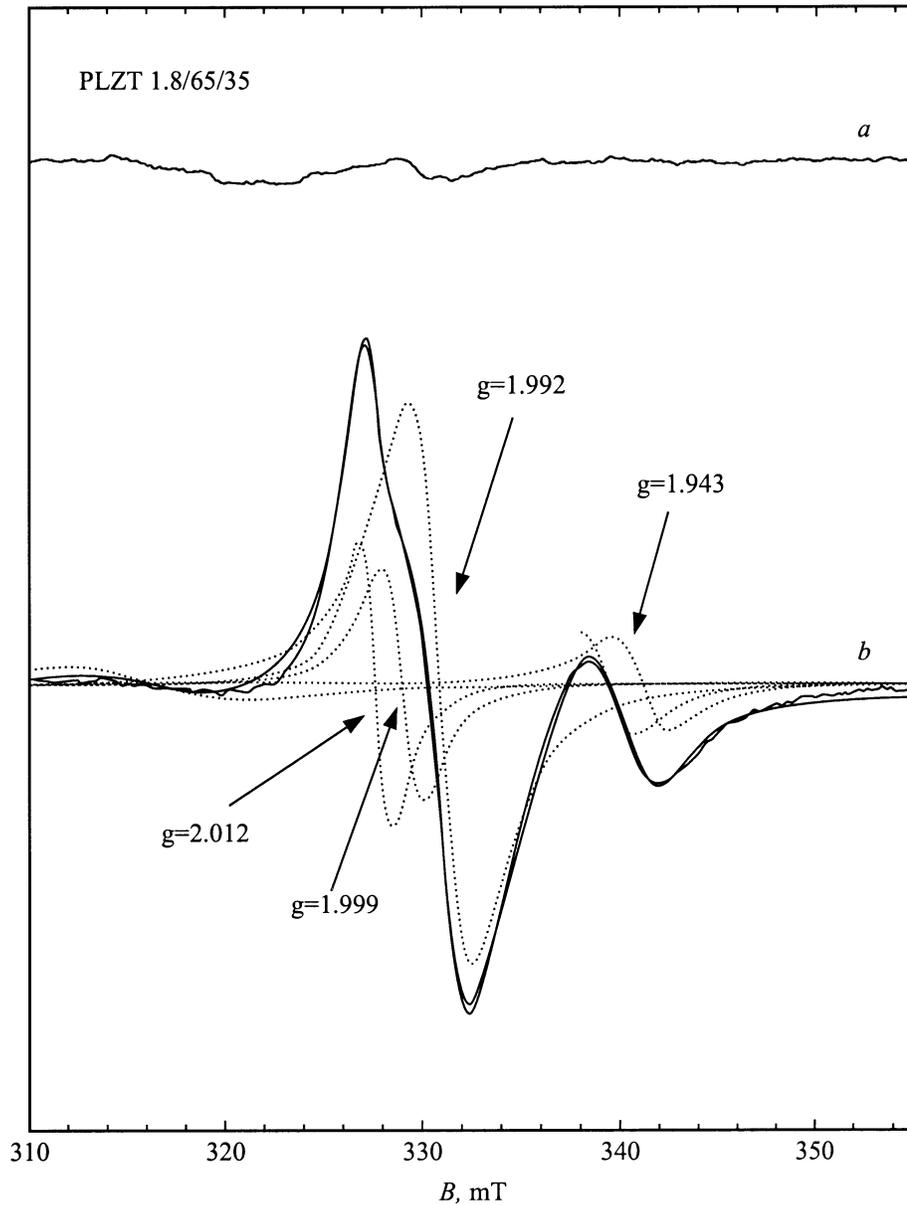


Рис. 2. Спектр ЭПР в керамике PLZT 1.8/65/35 при $T = 20$ К: (а) до облучения, (б) после облучения ультрафиолетовым светом (365 nm).

цах наблюдались фотоиндуцированные спектры ЭПР, представленные на рис. 1, *b* и 2, *b* для составов 2/95/5 и 1.8/65/35 соответственно. Разделение спектров на отдельные линии, принадлежащие различным парамагнитным центрам, было проведено с использованием компьютерной программы Peak Fit; полученные кривые изображены пунктирными линиями на рис. 1, *b* и 2, *b*. В процессе разделения спектров на отдельные составляющие использовалась их температурная зависимость, поскольку отдельные центры имели разные температурные интервалы своей стабильности. В результате компьютерной обработки были рассчитаны точные значения g -факторов разделенных линий.

Как видно из анализа, спектры обоих составов керамики состоят из двух групп линий с близкими значениями g -факторов: $g \approx 2$ и 1.94. Линия ЭПР, средний g -фактор которой равен 1.934, наблюдалась ранее как в PLZT, так и в PZT керамике и была отнесена к иону титана Ti^{3+} ($3d^1$) [3,4]. Наблюдаемый нами спектр со средним значением g -фактора 1.94 может также принадлежать иону титана, а его сложный вид связан с анизотропией g -фактора. Кроме спектра титана, в керамике PLZT состава 8/65/35 наблюдалась линия ЭПР, g -фактор которой равен 2.015. Она была идентифицирована как принадлежащая F -центру [5]. В наших исследованиях в обоих составах керамики также на-

блюдается линия с близким значением g -фактора 2.012, но ее интенсивность в сегнетоэлектрической керамике состава 1.8/65/35 приблизительно в 10 раз больше, чем в антисегнетоэлектрическом образце 2/95/5. В данной работе мы ее идентифицировали как принадлежащую иону Ni^{3+} ($3d^7$).

Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют спектральные линии, расположенные вблизи $g = 2.00$. По всей видимости, одна из них принадлежит центру свинца Pb^{3+} с $g = 1.995$, описанному в работах [3,4], а небольшое отличие в величине g -фактора может быть связано с более точным его расчетом благодаря разделению линий. Вторая линия ($g = 1.992$), выделенная благодаря разделению спектров ЭПР, наблюдается в керамике PLZT впервые и принадлежит, скорее всего, термически более устойчивому центру Pb^+ , так как она наблюдалась вплоть до комнатной температуры.

Как видно из рис. 1 и 2, интенсивности спектральных линий с одинаковыми значениями g -факторов для разных составов керамики существенно отличаются. Так, для образца состава 1.8/65/35 наиболее интенсивными являются линии с $g = 2.012$ и 1.992. Линия Ti^{3+} ($g = 1.94$) — самая малоинтенсивная для этого состава керамики. Для образца 2/95/5 наиболее интенсивен спектр, принадлежащий иону Ti^{3+} , и линия с $g = 1.992$.

2.2. Влияние температуры отжига на фотоиндуцированные спектры. Исследование влияния температуры отжига на наведенные светом спектры ЭПР проводилось в температурном интервале 20–280 К и результаты представлены на рис. 3 и 4 для составов керамики 2/95/5 и 1.8/65/35 соответственно. Видно, что для обоих керамик интенсивность спектра Ti^{3+} ($g = 1.94$) максимальна при низких температурах 20–70 К. При повышении температуры интенсивность уменьшается, и выше $T = 180$ К спектр практически не наблюдается.

Линия с $g = 2.012$ для обоих составов керамики наблюдается до $T \sim 190$ К. Однако из температурной зависимости видно (рис. 4), что ее интенсивность сначала увеличивается при повышении температуры и достигает максимального значения при $T \approx 130$ К, при дальнейшем повышении температуры интенсивность очень резко уменьшается. Так, например, повышение температуры всего до 160 К приводит к уменьшению интенсивности этой линии примерно в 4 раза по сравнению с интенсивностью при $T = 130$ К.

Наиболее термически устойчивыми являются фотоиндуцированные центры, принадлежащие ионам свинца, $g = 1.999$ и 1.992, спектры которых наблюдались нами вплоть до комнатной температуры $T \sim 290$ К. Однако выдержка образцов в течение нескольких дней при 300 К приводит к стиранию всех наведенных в результате облучения UV светом спектров ЭПР.

2.3. Влияние энергии облучающего света. Эксперименты по изучению влияния энергии облучающего света на поведение спектров ЭПР проводились двумя способами: в первом случае образцы облучались

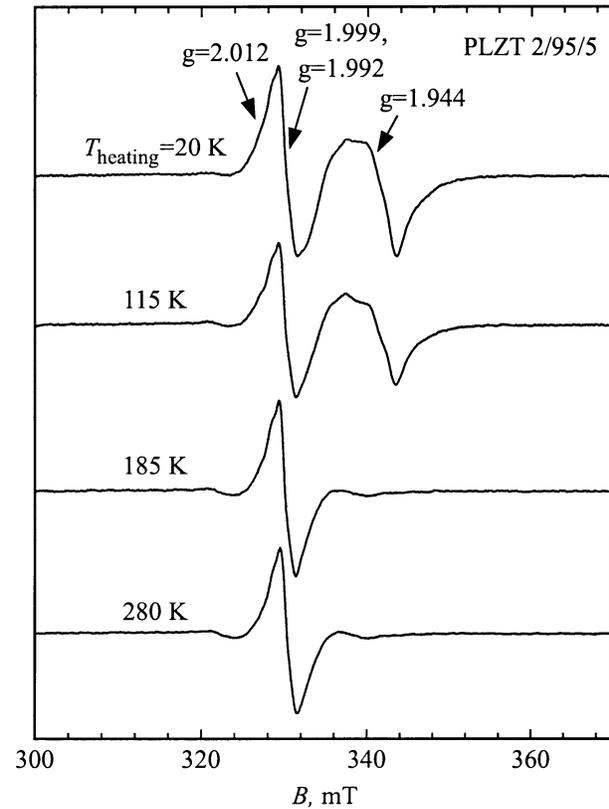


Рис. 3. Температурная зависимость фотоиндуцированных спектров ЭПР в керамике PLZT 2/95/5.

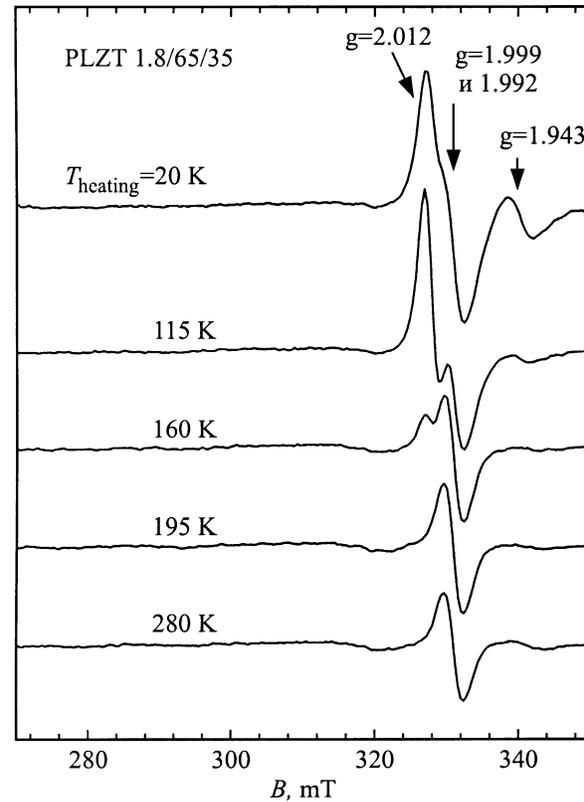


Рис. 4. Температурная зависимость фотоиндуцированных спектров ЭПР в керамике PLZT 1.8/65/35.

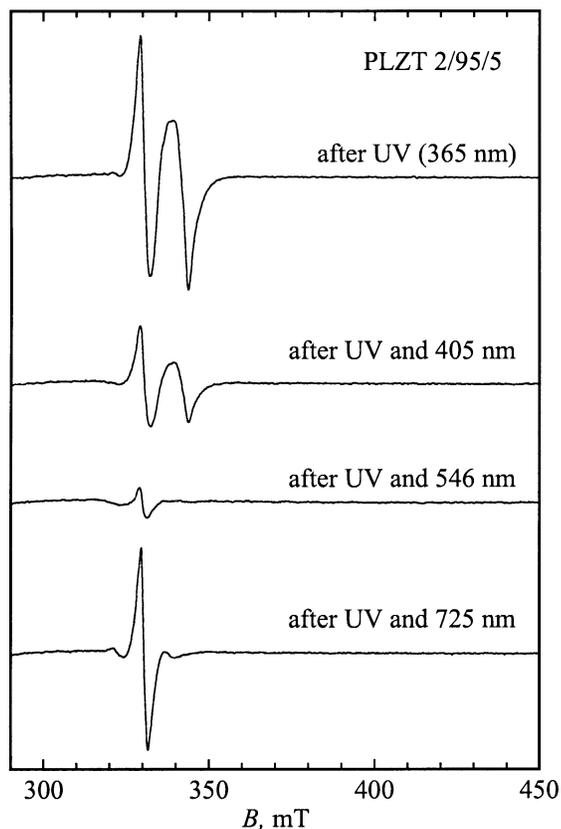


Рис. 5. Влияние энергии облучающего света на спектры ЭПР в керамике PLZT 2/95/5.

непосредственно в резонаторе спектрометра с помощью набора оптических фильтров разных длин волн при $T = 20$ или 290 К. Во втором случае образцы последовательно облучались при $T = 20$ или 290 К ультрафиолетовым светом (365 nm) и светом заданной длины волны. Для обеих температур увеличение длины волны облучающего света приводило к уменьшению интенсивности всех фотоиндуцированных спектров. Облучение красным светом длиной волны 546 – 579 nm после ультрафиолетового облучения приводило к полному "стиранию" всех наведенных ультрафиолетовым светом спектров.

На рис. 5 и 6 представлены результаты по последовательному облучению при $T = 20$ К ультрафиолетовым светом и светом длиной волны 405 – 725 nm керамики составов $2/95/5$ и $1.8/65/35$ соответственно. Видно, что для обеих керамик увеличение длины волны до 405 nm приводит к уменьшению интенсивности всех линий ЭПР. Дальнейшее увеличение длины волны до 546 nm приводит к полному исчезновению фотоиндуцированных спектров, а наблюдается только малоинтенсивная одиночная линия с $g \approx 2$. Однако в результате облучения UV и светом длиной волны $L = 675$ nm в обоих образцах индуцируются новые интенсивные спектры ЭПР. При дальнейшем увеличении длины волны до 725 nm интенсивность этих линий ЭПР увеличивается. Спектры,

индуцируемые в обоих образцах керамик, очень похожи и состоят из двух интенсивных линий с близкими значениями g -факторов ≈ 1.99 и двух малоинтенсивных сверхтонких линий, меньших по интенсивности почти в 4 раза, а также линии в высоких полях (546 mT, $g = 1.23$). Кроме того, можно отметить, что расстояние между сверхтонкими линиями в PLZT $1.8/65/35$ больше, чем между такими же линиями в PLZT состава $2/95/5$, что может быть связано с различием в кристаллической структуре разных типов керамики. Указанные линии присутствуют и в сложных спектрах, представленных на рис. 1 и 2. Как уже отмечалось, одна из них ($g = 1.999$) наиболее вероятно относится к центру Pb^{3+} . Действительно, наличие сверхтонкого перехода от изотопа ^{207}Pb в высоких полях ($B = 546$ mT) подтверждает природу этого центра. Второй спектр ($g = 1.992$) и две сателлитные линии, по нашему мнению, относятся к центру Pb^{+} ($6p^1$). Хорошее разрешение сверхтонких линий позволяет достаточно точно рассчитать их относительную интегральную интенсивность, которая составляет 22% интенсивности всего спектра и, таким образом, подтверждает их принадлежность к изотопу ^{207}Pb ($I = 1/2$, природная распространенность 22.8%). Наблюдаемое отрицательное отклонение g -фактора ($g - g_e < 0$) согласуется с тем, что предсказывается для $6p^1$ конфигурации теорией кристаллического поля. В этом приближении

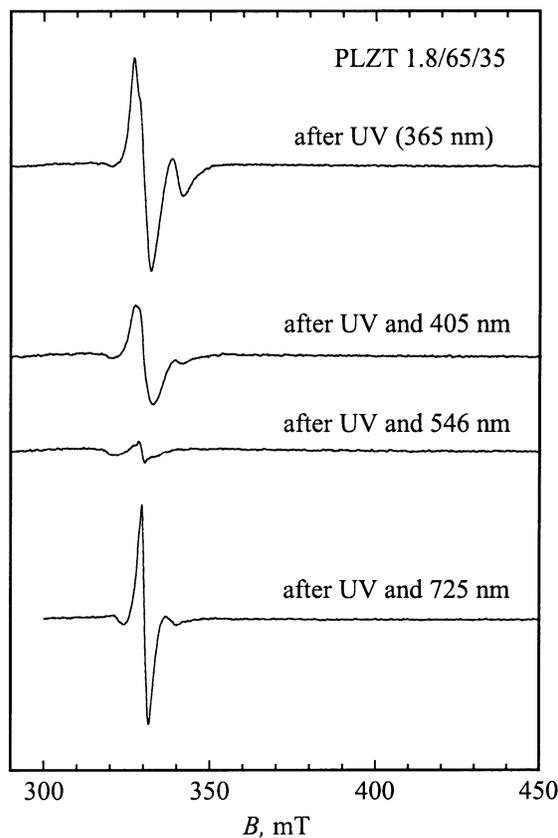


Рис. 6. Влияние энергии облучающего света на спектры ЭПР в керамике PLZT 1.8/65/35.

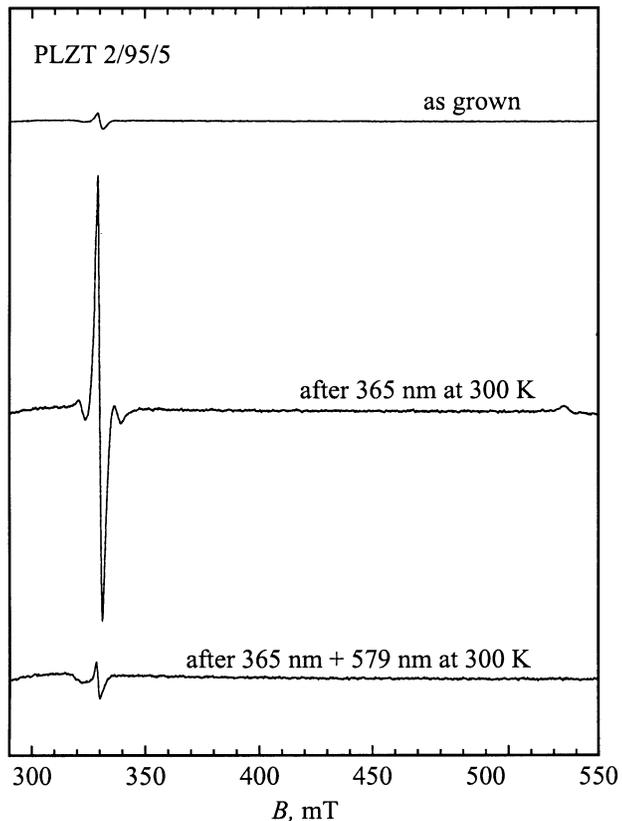


Рис. 7. Спектры ЭПР в керамике PLZT 2/95/5, наведенные облучением светом при комнатной температуре.

компоненты g -фактора равны [7]

$$g_{\parallel} = g_e; \quad g_{\perp} = g_e - 2\lambda/\delta,$$

здесь λ — константа спин-орбитальной связи, δ — величина расщепления энергетических уровней иона в кристаллическом поле, g_e — g -фактор свободного электрона. Следовательно, для поликристалла можно ожидать $g < g_e$. Средняя величина сверхтонкого расщепления ($A = 0.018 \text{ cm}^{-1}$) также находится в пределах значений, характерных для иона Pb^{2+} в других материалах (см., например [8]).

2.4. Оптическое облучение при $T = 290 \text{ K}$. До облучения при комнатной температуре спектры ЭПР не наблюдались ни для одного из исследуемых образцов. После облучения ультрафиолетовым светом при комнатной температуре образцы выдерживались при этой температуре примерно 10–15 минут, после чего охлаждались до $T = 20 \text{ K}$ и записывались спектры ЭПР. Исследования показали, что в результате облучения ультрафиолетовым светом при $T = 290 \text{ K}$ спектр ЭПР возникает только в образце PLZT 2/95/5 (рис. 7). Как видно из рисунка, спектр точно такой же, как и индуцируемый при последовательном облучении ультрафиолетовым и инфракрасным светом при $T = 20 \text{ K}$. Последующее облучение красным светом с длиной волны $\lambda = 579 \text{ nm}$ при комнатной температуре полностью стирает спектр ЭПР (рис. 7).

3. Энергия ионизации фотоиндуцированных центров в PLZT

Для определения энергий термической ионизации центров были проведены эксперименты по влиянию температуры и времени нагрева на спектры ЭПР керамики состава 1.8/65/35. Измерения проводились в интервале температур 96–155 K, где интенсивности спектров изменялись наиболее сильно. После облучения при $T = 20 \text{ K}$ образец нагревали до фиксированной температуры (T_i), выдерживали при этой температуре от 1 до 50 минут, после чего быстро охлаждали до $T = 20 \text{ K}$, при которой измеряли интенсивности (I) сигнала ЭПР. В области температур, при которой начиналась термическая ионизация центров, интенсивность линии ЭПР изменялась приблизительно по экспоненциальному закону

$$I(T_i, t) = I_0 \exp(-P(T_i)t), \quad (1)$$

где t — время нагрева, $P(T)$ — вероятность ионизации центра.

Соотношение (1) характерно для простого акта ионизации локального уровня, когда можно пренебречь повторным захватом носителей из зоны [9]. Такое поведение было характерно для центра Ti^{3+} во всем исследуемом температурном интервале. Интенсивность других спектральных линий изменялась не монотонно с ростом температуры и времени нагрева. Так, для центра, g -фактор которого равен 2.012, интенсивность линии сначала увеличивалась при нагреве до $T \approx 130 \text{ K}$ и лишь при $T > 130 \text{ K}$ начинала экспоненциально уменьшаться с увеличением времени нагрева и температуры. Такое поведение свидетельствует о том, что ионизированные с Ti^{3+} электроны не аннигилируют с дырками, а перезахватываются более глубокими электронными центрами — Pb^{2+} и с $g = 2.012$, увеличивая их концентрацию.

Численные значения энергий ионизации были получены из выражения, определяющего зависимость вероятности ионизации ловушки от температуры [9],

$$P(T) = N_e S V \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

где E_a — энергия ионизации; N_e — эффективная плотность состояний в зоне проводимости или валентной зоне; V и S — тепловая скорость носителей и сечение их захвата соответственно. Произведение $N_e S V$ можно приблизительно оценить как пропорциональное T^2 , если пренебречь температурной зависимостью S . Поэтому температурная зависимость вероятности ионизации $P(T)$ определяется в основном экспонентой в (2) и, следовательно, E_a может быть легко определена из наклона линии $\ln(P)$ как функции $1/T$.

Вычисленные таким образом значения энергии ионизации для керамики PLZT состава 1.8/65/35 представлены в таблице. Для керамики PLZT 2/95/5 аналогичные измерения энергии ионизации центров не проводились. Однако можно отметить, что ввиду большей ширины

Параметры спектров ЭПР и энергии ионизации фотоиндуцированных дефектов в PLZT 1.8/65/35

Центр	g-фактор	E , eV
Ti ³⁺	1.934	0.047(9)
Pb ³⁺	1.999	0.117(6)
Pb ⁺	1.992	0.262(9)
Ni ³⁺ (?)	2.011	0.078(9)

запрещенной зоны ($E_g \approx 4\text{eV}$) для этого состава керамики соответственно будут большими значения E_a . Действительно, для PLZT 2/95/5 центры свинца (Pb³⁺ и Pb⁺) являются термически устойчивыми и при комнатной температуре.

4. Обсуждение результатов

При облучении керамики PLZT светом, энергия которого приблизительно равна ширине запрещенной зоны, в зоне проводимости и валентной зоне в большом количестве генерируются электроны и дырки, часть из которых может быть захвачена на локальные уровни, образованные различного рода дефектами и примесями. Одними из таких дефектов решетки могут быть центры вблизи примеси La³⁺. Положительно заряженную примесь La³⁺ (La³⁺ замещает Pb²⁺) можно рассматривать исключительно как источник деформации решетки, а не донор, поскольку отсутствуют какие-либо указания на возможность локализации электронного уровня этого иона в запрещенной зоне. Тем не менее такой дефект, благодаря вызванным им смещениям окружающих ионов решетки, является локальной потенциальной ямой для свободных электронов, которые переходят на одну из свободных 3d¹ орбиталей ближайшего Ti³⁺ или 6p¹ Pb⁺, что является энергетически выгодным из-за возможного псевдо-эффекта Яна–Теллера [10,11]. Подобный механизм локализации электронов реализуется и в кристаллах PbWO₄, легированных La³⁺ и Y³⁺, где центры W⁵⁺-La³⁺ и W⁵⁺-Y³⁺ идентифицированы очень убедительно по наблюдению сверхтонких линий от изотопов ¹³⁹La и ⁸⁹Y [11].

Второй идентифицированный нами электронный центр (Pb⁺) является более глубоким и термически устойчивым по сравнению с Ti³⁺. Именно этот дефект должен играть важную роль в фотоиндуцированных явлениях в керамике PLZT вблизи комнатных температур. По-видимому, механизм локализации электрона на ионе Pb³⁺ является аналогичным рассмотренному выше для узла Ti⁴⁺. Хорошо известно [12], что в содержащих свинец оксидах 6p состояния свинца наравне с nd состояниями иона типа В строят дно зоны проводимости, поэтому в таких дефектных узлах решетки фотоэлектрон может локализоваться также и на 6p¹ орбитали иона свинца, образуя парамагнитный центр Pb⁺.

Центр Pb³⁺ (6s) в отличие от центров Pb⁺ и Ti³⁺ является акцепторным. Его локальный электронный уровень расположен на расстоянии приблизительно 0.12 eV

выше потолка валентной зоны. Локализацию дырки на ионах свинца можно связать с ионами La³⁺ в узле Ti⁴⁺. Такое замещение La³⁺ является вполне вероятным уже при концентрации примеси больше 1%, так как одних вакансий свинца будет явно недостаточно для компенсации избыточного положительного заряда, вносимого в решетку трехвалентным ионом.

Очевидно, пара центров Pb³⁺ и Pb⁺ играет значительную большую роль в керамике PLZT, чем можно было бы ожидать от пары Pb³⁺ и Ti³⁺. Обладая термической стабильностью вплоть до комнатных температур, оба центра свинца будут оказывать существенное влияние на формирование локально не скомпенсированного пространственного заряда, возникающего в керамике при ультрафиолетовом облучении. Обнаруженный нами эффект оптической аннигиляции Pb⁺ и Pb³⁺ при воздействии облучения красным светом способствует исчезновению пространственного заряда. Такой же эффект наблюдается при нагреве образцов выше комнатной температуры, где процессы термической ионизации носителей с центров Pb³⁺ и Pb⁺ становятся интенсивными.

Таким образом, условия, при которых образуются и разрушаются центры свинца, во многом подобны тем условиям, при которых, в частности, происходит запись и стирание оптической (голографической) информации в PLZT. Надеемся, что обнаруженные и исследованные нами фотоиндуцированные явления помогут существенно продвинуться в понимании тех сложных физических процессов, которые лежат в основе практического применения оптически прозрачной керамики PLZT.

Список литературы

- [1] Qi Tan, D. Viehland. Phys. Rev. **B53**, 14 103 (1996).
- [2] M.El. Marssi, R. Farhi, J.-L. Dellis, M.D. Glinchuk, L. Segnin, D. Viehland. J. of Appl. Phys. **83**, 5371 (1998).
- [3] W.L. Warren, C.H. Seager, D. Dimos, E.J. Friebele. Appl. Phys. Lett. **61**, 2530 (1992).
- [4] W.L. Warren, B.A. Tuttle, P.J. McWhorter, F.C. Rong, E.H. Poindexter. Appl. Phys. Lett. **65**, 482 (1993).
- [5] Ю.Л. Максименко, М.Д. Глинчук, И.П. Быков. ФТТ **39**, 1833 (1997).
- [6] V.I. Dimza, A.A. Sprogich, A.E. Kapenleks, L.A. Shebanov, A.V. Plaude. Ferroelectrics **90**, 45 (1989).
- [7] Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР. Мир, М. (1975).
- [8] I. Heynderickx, E. Goovaerts, S.V. Nistor, D. Schoemaker. Phys. Stat. Sol. (b) **136**, 69 (1986).
- [9] R. Bude. Photoconductivity of Solids. John Wiley and Sons, Inc., N.Y. (1960).
- [10] M.D. Glinchuk, R.O. Kuzian, V.V. Laguta, I.P. Bykov. In: Defects and Surface-Induced Effects in Advanced Perovskites / Ed. by G. Borstel et al. Kluwer Academic Publishers, Netherlands (2000). P. 367.
- [11] A. Hofstraetter, H. Alves, M. Bhom, M. Luh, D.M. Hofmann, A.Vedda, V. Laguta et al. Rad. Effects and Defects in Solids (2000), in press.
- [12] Y. Zhang, N.A.W. Holzwarth, R.T. Williams. Phys. Rev. **B57**, 12 738 (1998).