

08,04

Исследование зарядовой компенсации центров хрома в кристалле титаната стронция методом ЭПР

© А.Г. Бадалян¹, D. Azamat², P.A. Бабунц¹, Е.В. Неверова¹, А. Деjneка², В.А. Трепаков^{1,2}, L. Jastrabik²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Institute of Physics AS CR, Prague, Czech Republic

E-mail: andrey.badalyan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 декабря 2012 г.)

Методом электронного парамагнитного резонанса исследовались центры хрома и их зарядовая компенсация в двух монокристаллах титаната стронция: $\text{SrTiO}_3 : \text{Cr}(0.05\% \text{ at.}\%)$ и $\text{Sr}_{0.9995}\text{TiO}_3 : \text{Cr}_{0.0005}$, выращенного с дефицитом стронция. Кристаллы исследовались как непосредственно после выращивания, так и после процедур окисления и восстановления. Окисление и восстановление производилось путем прокалывания кристаллов в соответствующей газовой атмосфере при высокой температуре. В восстановленных кристаллах обнаружены центры хрома, ассоциированные с кислородной вакансией ($\text{Cr}^{3+}-\text{V}_\text{O}$). Показано, что в кристалле, выращенном с дефицитом стронция, образуются вакансии стронция, которые приводят к понижению тетрагональной симметрии центров ($\text{Cr}^{3+}-\text{V}_\text{O}$) и Cr^{5+} до орторомбической. Рассмотрены возможные механизмы компенсации зарядов различных центров хрома.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (контракты № 8017, 8568, 8516), а также программ Президиума РАН „Спиновые явления в кристаллических наноструктурах и спинтронике“, „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“ и „Квантовые мезоскопические и неупорядоченные системы“, РФФИ (№ 12-02-01011), а также грантов Чешской Республики CZ.1.5/2.100/03.0058 of the MSMT CR, P108/12/1941 of the GACR.

1. Введение

Научный интерес к свойствам функциональных перовскитоподобных оксидов ABO_3 , в частности к титанату стронция, вызван тем, что эти материалы могут быть использованы при изготовлении электромеханических преобразователей и сенсоров, оптических модуляторов, элементов памяти, конденсаторов высокой емкости, фотокатализаторов, магнитоэлектрических устройств, приборов спинтроники и т.д. Ключевым преимуществом этих материалов является то, что их свойства могут быть специально заданы внедрением в них надлежащих примесей [1–3], способных посредством ионизации и обратного захвата электрического заряда изменять электрические параметры. Например, эффекты с двумя устойчивыми резистивными состояниями [4,5], наблюдаемые в наноразмерных структурах металл–изолятор–металл, основаны на использовании некоторых оксидов, активированных примесями. В настоящее время компания Hewlett Packard разрабатывает на основе наноразмерных пленок двуокиси титана принципиально новый элемент памяти — мемристор [6], в котором используется эффект бистабильного резистивного состояния для создания энергонезависимой памяти. В связи с этим вызывает большой интерес исследование другой перспективной кристаллической системы — титаната стронция, так как имеется потенциальная технологическая возможность изменения электрических свойств этой системы путем подбора концентрации и электронного состояния

дефектов, образованных примесными ионами. Поскольку технология производства приборов спинтроники связана с активацией кристаллической матрицы примесными дефектами, полезно подробнее исследовать свойства функциональных примесных центров в $\text{SrTiO}_3 : \text{Cr}$ и процессы их преобразования.

Несмотря на то что центры хрома в кристалле титаната стронция достаточно широко исследованы методом ЭПР, перенос заряда, взаимодействие с кислородными вакансиями, играющими определяющую роль в мемристивном эффекте, изучены недостаточно глубоко. ЭПР ионов Cr^3 в кристалле SrTiO_3 впервые наблюдался в [7], где были определены параметры спинового гамильтониана. Поведение примеси хрома в связи с переносом заряда $4+ / 3+$ в титанате стронция было исследовано в [8]. Центры хрома, ассоциированного с кислородной вакансией, и компенсация заряда изучались в [9]. Однако авторы этой работы ограничили исследование только комнатной температурой, тогда как некоторые центры хрома могут быть зарегистрированы с помощью ЭПР только при низкой температуре, хотя их роль в свойствах системы и при комнатной температуре может быть очень важной. Центры Cr^{5+} , имеющие аксиальную симметрию с тетрагональной осью, направленной вдоль ребер куба кристаллической решетки, обнаружены в кристаллах SrTiO_3 , отожженных в окислительной среде [10,11]. В [12] наблюдались центры Cr^{5+} орторомбической симметрии, понижение симметрии центра достигалось активацией кристалла примесными ионами Al^{3+} , замещающими ионы стронция.

В настоящей работе сообщается об исследованиях методом ЭПР центров хрома и механизмов зарядовой компенсации этих центров в монокристаллах $\text{SrTiO}_3 : \text{Cr}$.

2. Эксперимент

В работе исследовались два монокристалла SrTiO_3 , допированные хромом. Кристаллы были выращены методом Вернейля японской фирмой Фаруучи (Furuuchi Chemical Corporation) с одинаковым количеством хрома. Первый кристалл был получен обычным образом и содержал 0.05 at.% хрома — $\text{SrTiO}_3 : \text{Cr}(0.05 \text{ at.}\%)$. Второй кристалл был выращен с недостатком стронция в шихте, численно равным количеству добавленного хрома, — $\text{Sr}_{0.9995}\text{TiO}_3 : \text{Cr}_{0.0005}$. Экспериментальные образцы вырезались в виде тонких пластин вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$. Окисление либо восстановление образцов производилось посредством их отжига при температуре 1000°C в течение 6 h в атмосфере кислорода или в атмосфере 80% Ar + 20% H_2 . После отжига образцы быстро охлаждались (закачивались). Спектры ЭПР регистрировались с помощью стандартного (9 GHz) ЭПР спектрометра. Использовался гелиевый проточный криостат фирмы „Oxford-instruments“. Температура образцов могла устанавливаться в диапазоне 3.5–300 K.

3. Результаты и обсуждение

В совершенных (с хорошими изолирующими свойствами) стехиометрических кристаллах ионы хрома встраиваются в решетку в зарядовом состоянии Cr^{4+} , замещая в октаэдрических позициях ионы Ti^{4+} [8]. Под действием дневного света хром из валентного состояния $4+$ переходит в состояние $3+$. Это состояние является нестабильным, и в темноте происходит релаксация хрома обратно в валентное состояние $4+$ в течение некоторого времени [9]. Если в выращенном кристалле имеются дефекты, которые могут компенсировать недостаток положительного заряда в узле стронция, то ионы хрома могут находиться в зарядовом состоянии $+3$ непосредственно после выращивания кристалла. Поэтому мы начали исследование указанных кристаллов с анализа в них валентного состояния ионов хрома. Для этого образцы были помещены последовательно в резонатор ЭПР-спектрометра. Спектры ЭПР иона Cr^{3+} регистрировались при комнатной температуре при дневном освещении, а затем резонатор с образцом изолировался от света, и в таком положении образец выдерживался 12 h. После этого снова регистрировался спектр ЭПР.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР ионов Cr^{3+} в образце $\text{SrTiO}_3 : \text{Cr}(0.05 \text{ at.}\%)$ на свету и после выдержки в темноте в течение 12 h. Выдержка кристалла в темноте привела к существенному уменьшению (почти до нуля) сигнала ЭПР. Это обстоятельство указывает на

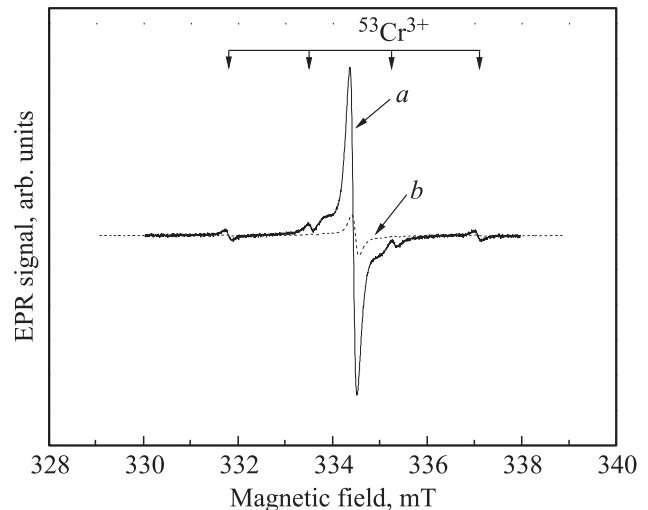


Рис. 1. Спектры ЭПР кристалла $\text{SrTiO}_3 : \text{Cr}(0.05 \text{ at.}\%)$, зарегистрированные при 300 K до термических обработок при дневном свете (a) и после выдержек образца в течение 12 h в темноте (b).

то, что в данном образце большая часть ионов хрома встраивается в кристалл в метастабильном зарядовом состоянии $4+$ и на свету захватывает электроны, переходя в стабильное состояние $3+$. После аналогичной процедуры с кристаллом $\text{Sr}_{0.9995}\text{TiO}_3 : \text{Cr}_{0.0005}$ величина сигнала ЭПР ионов Cr^{3+} не изменилась, т.е. в данном кристалле уже на стадии его роста формируются дефекты, являющиеся донорами электронов для ионов хрома.

ЭПР ионов Cr^{4+} в титанате стронция до сих пор не наблюдался, хотя этот ион находится в парамагнитном состоянии с электронным спином $S = 1$ (электронная конфигурация $3d^2$). Однако расщепление энергетических уровней спинового триплет в нулевом магнитном поле может иметь величину порядка нескольких обратных сантиметров, как в кристалле Al_2O_3 [13]. Поэтому в ориентации, когда ось центра параллельна оси магнитного поля, наблюдение сигнала в трехсантиметровом диапазоне длин волн невозможно при достижимых значениях магнитного поля. Остается некоторая вероятность обнаружения ЭПР-сигнала ионов Cr^{4+} в ориентации, когда ось центра перпендикулярна оси магнитного поля, однако и в этом случае значения магнитного поля должны быть достаточно высокими, как например для иона Ni^{2+} , имеющего такую же электронную конфигурацию в кристаллах AgCl [14] и NaCl [15].

Термическая обработка кристаллов как при окислении, так и при восстановлении существенно влияет на валентное состояние ионов хрома. При этом сохраняется зарядовая компенсация примесных центров, но ее механизмы различаются.

На рис. 2 представлен спектр ЭПР кристалла $\text{SrTiO}_3 : \text{Cr}(0.05 \text{ at.}\%)$, подвергнутого окислению, зарегистрированный при 80 K в ориентации магнитного поля $B \parallel \langle 100 \rangle$. Анализ угловой зависимости спектров ЭПР показал, что в окисленном кристалле наряду с кубиче-

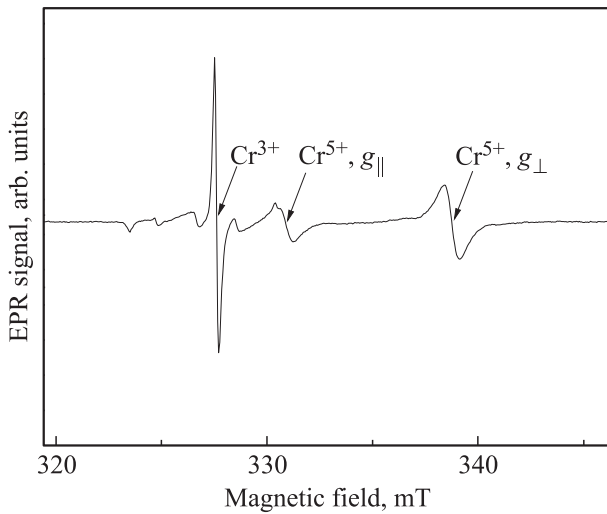


Рис. 2. Спектр ЭПР кристалла SrTiO₃:Cr(0.05 at.%), отожженного в окислительной среде, при $T = 80$ К, $B \parallel \langle 100 \rangle$. Показаны линии, соответствующие $g_{||}$ - и g_{\perp} -факторам тетрагонального Cr⁵⁺, а также изотропного Cr³⁺-центра.

скими Cr³⁺-центрами образуются и центры Cr⁵⁺, параметры спинового гамильтониана ($g_{||} = 1.96$, $g_{\perp} = 1.92$ и константы сверхтонкой структуры $A_{||} = 35 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹, $A_{\perp} = 11 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹) которых близки к соответствующим параметрам, определенным в [9,10]. Центр Cr⁵⁺ имеет электронную конфигурацию 3d¹. Орбитальное вырождение основного состояния снимается динамическим Ян-Теллеровским искажением симметрии центра, которая понижается до тетрагональной. Тетрагональная ось направлена вдоль одного из ребер куба решетки. Из-за большой скорости колебаний эти центры не регистрируются при комнатной температуре. Температура в 60 К оказалась в наших экспериментах наиболее подходящей для их регистрации. Ниже температуры 105 К, при которой происходит структурный фазовый переход в этом кристалле, вследствие формирования доменной структуры наблюдается расщепление линий ЭПР в ориентациях, когда направление магнитного поля \mathbf{B} не совпадает с направлением главных кристаллографических осей. Сравнимость по величине сигналов от Cr³⁺- и Cr⁵⁺-центров позволяет сделать предположение о стабилизации таких центров вследствие взаимной компенсации ими недостатка и избытка зарядов в титановых узлах кристалла, занимаемых этими ионами.

Известно, что процесс восстановления кристалла сопровождается формированием в нем анионных вакансий, в частности кислородных (V_O). Стабилизация ионов Cr³⁺ может происходить путем ассоциации ионов Cr³⁺ с кислородными вакансиями и образования комплекса (Cr³⁺-V_O). На рис. 3 показан спектр ЭПР восстановленного кристалла SrTiO₃:Cr(0.05 at.%) в ориентации, при которой магнитное поле направлено вдоль ребра куба ($B \parallel \langle 100 \rangle$), при температуре 60 К. Угловая зависимость указывает на то, что этот центр имеет аксиальную симметрию с осью, ориентированной вдоль одного из на-

правлений кристаллической решетки: $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$. Спектр ЭПР может быть интерпретирован спиновым гамильтонианом [16]

$$H = \beta(\mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + S \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}, \quad (1)$$

где β — магнетон Бора, $S = 3/2$, $I = 3/2$, D — параметр тонкой структуры, A — константа сверхтонкой структуры.

На нижней вставке (рис. 3) показаны энергетические уровни и наблюдаемые переходы для трех взаимно перпендикулярных центров, расположенных по направлениям ребер куба. При этом в указанной ориентации одно из направлений совпадает с направлением магнитного поля, а два других перпендикулярны ему. Энергетические уровни и наблюдаемые переходы рассчитывались с помощью программы В. Грачева „Visual EPR“ [17]. Параметры спинового гамильтониана $g_{||}$ и g_{\perp} практически равны и их значение равно g -фактору изотропного Cr³⁺-центра. Константа сверхтонкой структуры A также совпадает со значением A для изотропного центра Cr³⁺, а параметр тонкой структуры D оказался примерно равным $60 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ при температуре 60 К.

Доказательством того, что описываемый центр принадлежит ионам хрома, служит то, что для этого центра наблюдается сверхтонкая структура от изотопа ⁵³Cr, интенсивность которой пропорциональна природному соотношению четного и нечетного изотопов (верхняя вставка на рис. 3). Спектр ЭПР Cr³⁺-V_O-центра наблюдался нами только при температуре ниже 105 К. Параметр тонкой структуры D оказался зависящим от температуры. При более высоких температурах чем 105 К, константа D может быть настолько малой, что тонкая структура спектра не видна из-за ширины линии изотропных Cr³⁺-центров. На рис. 4 показаны спектры ЭПР

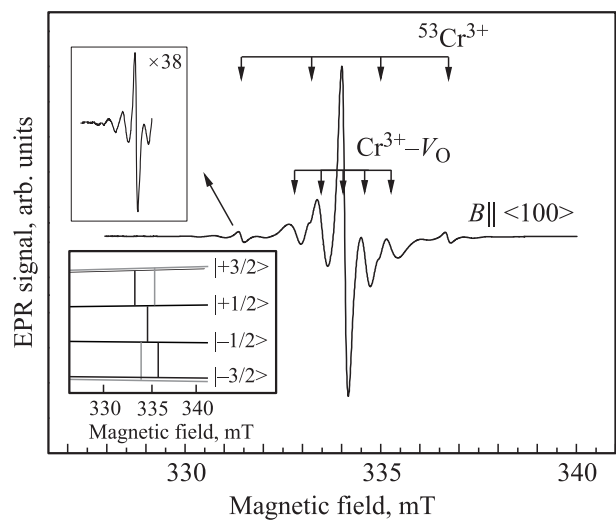


Рис. 3. Спектр ЭПР Cr³⁺-V_O-центра в кристалле SrTiO₃:Cr(0.05 at.%), отожженном в восстановительной среде, при $T = 60$ К, $B \parallel \langle 100 \rangle$. На вставках показаны рассчитанные микроволновые переходы (внизу) и одна из компонент сверхтонкой структуры Cr³⁺-V_O-центра (вверху).

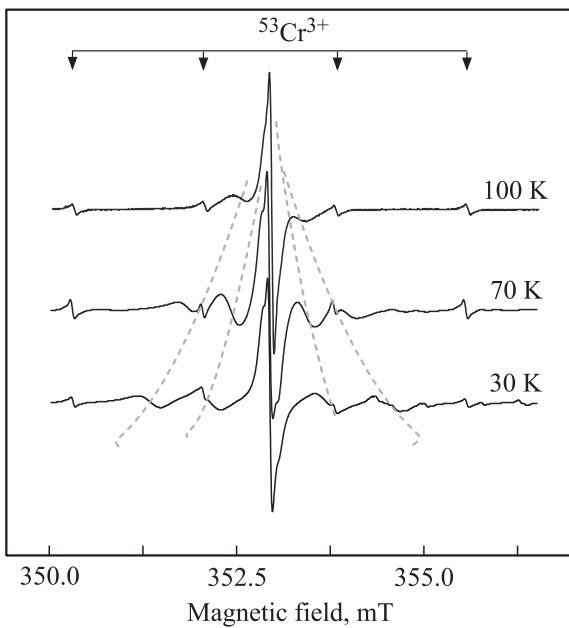


Рис. 4. Спектры ЭПР $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ -центра в кристалле $\text{SrTiO}_3 : \text{Cr}(0.05 \text{ at.}\%)$, отожженном в восстановительной среде, зарегистрированные при различных температурах. Штриховыми линиями показано увеличение расстояния между соответствующими микроволновыми переходами, связанное с увеличением параметра D при понижении температуры кристалла. $B \parallel \langle 100 \rangle$.

$\text{Cr}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ -центра при различных температурах. Видно, что при понижении температуры увеличивается параметр тонкой структуры D . Такое поведение величины D можно объяснить тем, что при понижении температуры уменьшается равновесное расстояние между ионом Cr^{3+} и кислородной вакансией V_O вследствие температурного сжатия кристаллической решетки и, следовательно, увеличивается взаимодействие между ионом и вакансией.

При рассмотрении механизма компенсации заряда в кристалле, подвергнутом восстановлению, т.е. содержащем кислородные вакансии, следует иметь в виду, что одна кислородная вакансия (заряд $2+$) может скомпенсировать два центра Cr^{3+} . Одна „половина“ вакансии компенсирует заряд находящегося рядом иона Cr^{3+} , а другая — заряд другого иона Cr^{3+} , находящегося на большом расстоянии. Подобная ситуация имела место в кристалле танталата калия с примесью меди. В последнем случае для компенсации заряда $3-$ (Cu^{2+} замещает Ta^{5+}) необходимы 1.5 вакансии кислорода, т.е. три вакансии компенсируют заряд от двух ионов меди [18].

В кристалле, подвергнутом окислению, заряд $1-$, создаваемый Cr^{3+} -центрами, может компенсироваться зарядом $1+$, создаваемым Cr^{5+} -центрами. В кристалле без дополнительных обработок мы предполагаем, что ионы Cr^{4+} захватывают электрон, высвобождаемый светом из иона Ti^{4+} . При этом образуются ионы Ti^{5+} и Cr^{3+} , которые компенсируют друг друга. Это состояние является метастабильным, и выдержка образца в темно-

те возвращает его в первоначальное состояние. Следует отметить, что во всех случаях исследуемые образцы оставались изолирующими.

В основе идеи получения кристалла $\text{Sr}_{0.9995}\text{TiO}_3 : \text{Cr}_{0.0005}$ с указанным составом материала в шихте лежало предположение о возможности ионом хрома при выращивании кристалла занять позицию стронция, однако сигналов ЭПР от таких ионов хрома в этой позиции обнаружено не было. На рис. 5 показан спектр ЭПР кристалла $\text{Sr}_{0.9995}\text{TiO}_3 : \text{Cr}_{0.0005}$, зарегистрированный при 60 К в ориентации $B \parallel \langle 100 \rangle$. Этот кристалл интересен тем, что в нем уже до термических обработок наблюдается весь набор центров хрома: обычные изотропные Cr^{3+} -центры, Cr^{5+} -центры, центры Cr^{5+} (ortho) орторомбической симметрии, описанные в [11], а также искаженные центры типа $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ (ortho). На рис. 5 центру Cr^{5+} (ortho) соответствует линия с g -фактором $g_{zz} = 1.94$. Искаженные центры $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ (ortho) имеют такую же орторомбическую симметрию, как и Cr^{5+} (ortho). Для их описания к спиновому гамильтониану (1) нужно добавить член $(\mathbf{S} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{S})$ [16]. По нашим оценкам величина $2E$ достигает значения не более чем $2D/3$.

Орторомбическая симметрия может возникнуть в том случае, если электрическое поле кристалла вокруг титанового узла будет искажено, например если на месте стронция окажется примесный ион в ином (не $2+$) зарядовом состоянии. В [11] это были ионы алюминия Al^{3+} , которыми активировался исследуемый в указанной работе кристалл. В исследуемом нами кристалле искажение кристаллического поля может быть достигнуто в двух случаях: либо ионы Cr^{3+} или ионы Cr^{4+} все-таки встраиваются на место стронция, либо в кристалле образуется

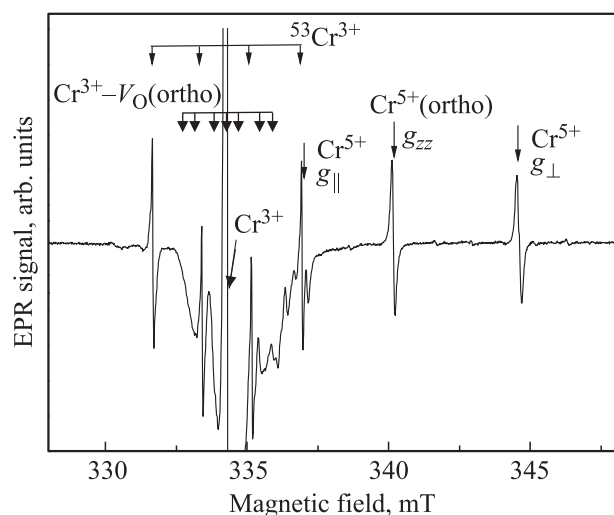


Рис. 5. Спектр ЭПР образца монокристалла $\text{Sr}_{0.9995}\text{TiO}_3 : \text{Cr}_{0.0005}$, зарегистрированный до термических обработок. $B \parallel \langle 100 \rangle$, $T = 60 \text{ K}$. Стрелками показаны g -факторы изотропного Cr^{3+} , тетрагонального Cr^{5+} , орторомбического Cr^{5+} (g_{zz}), а также микроволновые переходы для орторомбического $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ (ortho)-центра.

вакансия стронция. Влияние неконтролируемой примеси также исключается, так как эта примесь должна быть в достаточной концентрации, что не допускает высокое качество исследуемых кристаллов. В том случае, если бы ион Cr^{3+} находился в позиции стронция, мы наблюдали бы спектр ЭПР этого иона с параметрами спинового гамильтониана, отличающимися от параметров, характерных для иона Cr^{3+} , занимающего позицию титана. Спектр ЭПР иона Cr^{3+} , имеющего состояние $^5S_{1/2}$, также наблюдался бы. Поэтому предположение о наличии вакансии стронция является вполне допустимым.

Присутствие вакансии стронция объясняет и то, почему в этом кристалле регистрируются как центры $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ и $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ (ortho), так и центры Cr^{5+} , Cr^{5+} (ortho) наряду с обычными Cr^{3+} -центрами в октаэдрической позиции. Поскольку кислородные вакансии всегда образуются в кристаллах титаната стронция, создаваемые ими заряды частично компенсируются вакансиями стронция. Часть кислородных вакансий образуют аксиальные и орторомбические $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ - и $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ (ortho)-центры. Cr^{3+} -центры в октаэдрической позиции компенсируются Cr^{5+} - и Cr^{5+} (ortho)-центрами и, возможно, ионами Ti^{5+} .

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе исследовалась зарядовая компенсация примесных центров хрома в кристалле титаната стронция. Показано, что зарядовая компенсация центров Cr^{3+} в октаэдрическом окружении происходит за счет образования центров Cr^{5+} . В кристаллах, отожженных в восстановительной атмосфере, обнаружены центры хрома $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_\text{O}$, связанные с кислородными вакансиями. Эти центры имеют тетрагональную симметрию, причем кислородная вакансия находится вблизи иона хрома по одному из направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$. В кристалле, выращенном с дефицитом стронция, наряду с центрами хрома Cr^{3+} , Cr^{5+} и $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ были обнаружены центры Cr^{5+} (ortho) и $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ (ortho), что позволило сделать предположение об образовании вакансии стронция в этом кристалле и ее существенном влиянии на симметрию центров хрома.

Список литературы

- [1] Y. Watanabe. *Ferroelectrics* **349**, 190 (2007).
- [2] S.F. Alvarado, F. La Mattina, J.G. Bednorz. *Appl. Phys. A* **89**, (2007) 85.
- [3] F. La Mattina, J.G. Bednorz, S.F. Alvarado, A. Shengelaya, H. Keller. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 022 102 (2008).
- [4] A. Beck, J.G. Bednorz, C. Gerber, C. Rossel, D. Widmer. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 139 (2000).
- [5] Y. Watanabe, J.G. Bednorz, A. Bietsch, C. Gerber, D. Widmer, A. Beck, S.J. Wind. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3738 (2001).
- [6] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams. *Nature* **453**, 80 (2008).
- [7] K.A. Muller. *Arch. Sci.* **11**, 150 (1958).
- [8] S.A. Basun, U. Bianchi, V.E. Bursian, A.A. Kaplyanskii, W. Kleemann, L.S. Sochava, V.S. Vikhnin. *Ferroelectrics* **183**, 255 (1996).
- [9] F.La Mattina, J.G. Bednorz, S.F. Alvarado, A. Shengelaya, K.A. Müller, H. Keller. *Phys. Rev. B* **80**, 075 122 (2009).
- [10] A. Lagendijk, R.J. Morel, M. Glasbeek, J.D.W. Van Voorst. *Chem. Phys. Lett.* **12**, 518 (1972).
- [11] H.J. de Jong, M. Glasbeek. *Solid State Commun.* **19**, 1197 (1976).
- [12] K.A. Müller, K.W. Blazey, Th.W. Kool. *Solid State Commun.* **85**, 381 (1993).
- [13] R.H. Hoskins, B.H. Soffer. *Phys. Rev.* **133**, A490 (1964).
- [14] M. Höhne, M. Stasiw, A. Watterich. *Phys State Solidi B* **34**, 319 (1969).
- [15] A.G. Badalyan, J. Rosa. *Proc. of the XII Int. Conf. on Defects in Insulating Mater.* Schloss Nordkirchen, Germany (1992). V. 1. P. 608.
- [16] A. Abraham, B. Bleaney. *Electron paramagnetic resonance of transition ions.* Clarendon Press, Oxford (1970). 924 p.
- [17] V. Grachev. *Visual EPR program* (www.physics.montana.edu/faculty/grachev).
- [18] A.G. Badalyan, P.G. Baranov, D.V. Azamat, V.A. Trepakov, C.B. Azzoni, P. Galinetto, M.C. Mozzati, L. Jastrabik, J. Rosa. *J. Phys.: Cond. Matter* **14** (2002), 6855 (2002).