

Генезис электронного спектра и магнитных свойств высокотемпературной фазы нестехиометрического феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.5$)

В. М. Зайнуллина⁺¹⁾, М. А. Коротин^{*1)}, В. Л. Кожевников⁺¹⁾

⁺Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

^{*}Институт физики металлов им. Михеева Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 16 мая 2016 г.

После переработки 11 июля 2016

Методом когерентного потенциала в рамках формализма LDA + U изучен генезис электронного спектра и магнитных свойств высокотемпературной кубической фазы $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ с неупорядоченным расположением кислородных вакансий в зависимости от их концентрации. Описаны экспериментальные тенденции фундаментальных электронно-энергетических и магнитных характеристик в $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ с варьированием кислородной нестехиометрии в пределах области гомогенности, $0 \leq \delta \leq 0.5$.

DOI: 10.7868/S0370274X16160116

Оксиды с переменным составом по кислороду представляют значительный интерес для развития новых технологий выделения кислорода из воздуха, окислительной конверсии легких алканов и получения водорода. В ряду этих соединений особое внимание привлекают нестехиометрические перовскитоподобные оксиды переходных металлов (ПМ) со смешанным, электронным и кислород-ионным, типом проводимости. Так феррит стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ является основой недорогих и высокоэффективных материалов для мембранных технологий выделения кислорода из воздуха [1–3]. Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что вариации кислородной нестехиометрии в пределах области гомогенности, $0 \leq \delta \leq 0.5$, приводят к значительным изменениям кристаллической структуры, транспортных и магнитных свойств $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ [3–6]. При температурах ниже 300 К в $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ установлено существование трех кислородно-дефицитных структур с упорядоченным расположением кислородных вакансий, включая тетрагональную $\text{SrFeO}_{2.875}$ (пространственная группа = I4/mmm), орторомбическую $\text{SrFeO}_{2.75}$ (пр.гр. = Cmmm) и браунмиллеритную $\text{SrFeO}_{2.5}$ (пр.гр. = Pcmn или Icmn) фазы. Нагревание $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ до температур выше 850–1100 К сопровождается уменьшением содержания кислорода до состава $\delta = 0.5$ и переходом $\text{SrFeO}_{2.5}$ в структуру кубического перовскита с разупорядоченным распре-

делением кислородных вакансий [7]. Данный переход сопровождается значительным ростом кислород-ионной проводимости [2, 3].

Стехиометрический феррит SrFeO_3 (п.г. Fm3m) во всем температурном интервале имеет проводимость металлического типа [8] и является неколлинеарным антиферромагнетиком (АФМ) с температурой Нееля ~ 130 К [8–10]. Низкотемпературная браунмиллеритная фаза $\text{SrFeO}_{2.5}$ является полупроводником с запрещенной щелью ~ 2 эВ [2] и антиферромагнетиком G-типа с температурой Нееля ~ 700 К [7]. Промежуточные кислород-дефицитные фазы $\text{SrFeO}_{2.875}$ и $\text{SrFeO}_{2.75}$ с упорядоченным расположением кислородных вакансий являются узкощелевыми полупроводниками [11–13] и антиферромагнетиками с температурами Нееля около 75 и 230 К, соответственно [14, 15]. Данные мессбауэровской спектроскопии показывают, что ионы железа в SrFeO_3 , $\text{SrFeO}_{2.875}$, $\text{SrFeO}_{2.75}$ и $\text{SrFeO}_{2.5}$ при низких температурах находятся в высокоспиновых (ВС) конфигурациях d^4 , $d^4 + d^{4.5}$, $d^4 + d^5$ и d^5 , соответственно [5, 16, 17]. Измеренное значение магнитного момента на ионах железа в SrFeO_3 при 4.2 К близко к $3 \mu_B$ [10]. Экспериментальное значение величины магнитного момента при низких температурах в SrFeO_3 [10], $\text{SrFeO}_{2.875}$ [14], $\text{SrFeO}_{2.75}$ [15] и $\text{SrFeO}_{2.5}$ [7] близко к 3, 2.54, 3.55 и $3.9 \mu_B$, соответственно. Это заметно меньше величин, ожидаемых в рамках простых представлений типа теории кристаллического поля. Также необычным представляется сильное подавление магнитного момента в составе $\text{SrFeO}_{2.875}$.

¹⁾e-mail: veronika@ihim.uran.ru; michael.korotin@imp.uran.ru; kozhevnikov@ihim.uran.ru

Экспериментально обнаруженные аномалии магнитных и транспортных свойств и их явная взаимосвязь с дефектностью $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ по кислороду нуждаются в интерпретации.

Для анализа свойств сложных химических систем в настоящее время широкое распространение получили подходы, основанные на сочетании данных об особенностях кристаллического строения и использовании вычислительных методов моделирования электронной структуры [18, 19]. Так, корректное описание твердофазных соединений ПМ включает экспериментальные результаты по расположению атомов в элементарной ячейке и учет электронных корреляций [19]. Соответствующие расчеты для $\text{SrFeO}_{2.5}$, SrFeO_3 , $\text{Sr}_{1.5}\text{FeO}_3$, $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ выполнены в работах [20–24]. В то же время попытки одновременного учета электронных корреляций и эффектов кислородной нестехиометрии в ферритах весьма немногочисленны [25, 26]. В частности, в наших работах [27, 28] исследованы некоторые возможные варианты разупорядочения кислородной подрешетки в $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. В продолжение этих исследований в настоящей работе проведено подробное теоретическое изучение влияния кислородной нестехиометрии на электронно-энергетические и магнитные свойства $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ в более реалистичной модели, учитывающей возможность непрерывного изменения чисел заполнения кислородных позиций. Расчеты выполнены в рамках метода когерентного потенциала (CPA, “*coherent potential approximation*”) [29] с использованием функционала LDA + U [30, 31]. Отличительной особенностью метода CPA является возможность выполнения эффективных расчетов при любых концентрациях и неупорядоченном расположении дефектов. Исследование электронного спектра и магнитных характеристик проведено для составов с $\delta = 0, 0.05, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$ и 0.5 в пределах области гомогенности ($0 \leq \delta \leq 0.5$) кубического феррита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. Для изучения влияния разупорядочения вакансий в кислородной подрешетке на электронный спектр рассмотрены структурные модели разупорядочения. В рамках единого подхода воспроизведены металлический и полупроводниковый типы проводимости в SrFeO_3 и $\text{SrFeO}_{2.5}$, соответственно. Показано, что металлический характер электронного спектра в разупорядоченных составах с $\delta = 0.05, 0.15, 0.25, 0.35$ и 0.45 сопровождается монотонным уменьшением плотности электронных состояний на уровне Ферми. Объяснено аномальное поведение магнитного момента на ионах железа с изменением содержания кислорода в $\text{SrFeO}_{3-\delta}$.

В работе проведен анализ двух вариантов распределения кислородных вакансий кубической (высокотемпературной) фазы $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. В соответствии с моделью I [7], кислородные вакансии с концентрацией $2\delta/6$ размещались с одинаковой вероятностью по всем кислородным позициям удвоенной кубической ячейки $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{6-2\delta}$. В расчетной модели II кислородные вакансии располагались только в экваториальных плоскостях железо-кислородных октаэдров в удвоенной кубической ячейке $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_2\text{O}_{4-2\delta}^b$ с концентрацией $2\delta/4$ (индекс b обозначает позиции кислорода в экваториальных плоскостях железо-кислородных октаэдров). Параметры кулоновского, $U(t_{2g}) = 2.38$ эВ, $U(e_g) = 0.12$ эВ, взаимодействия для d-электронов атомов железа были вычислены по схеме, предложенной в работе [32]. Вычисленный параметр обменного взаимодействия для всех пяти d-орбиталей железа практически одинаков и составил 1.05 эВ. Существенное различие параметра U для орбиталей разной симметрии связано с более сильной локализацией t_{2g} орбиталей. Дальний магнитный порядок ионов железа предполагался антиферромагнитным (G-типа). Мнимая часть когерентного потенциала s- и p-симметрии для эффективных узлов кислорода $O_{1-\delta/3}E_{\delta/3}$ и $O_{1-\delta/2}E_{\delta/2}$, где E обозначает кислородную вакансию, в моделях I и II строилась на реальной энергетической оси. Детали расчетов подробно описаны в работе [27].

Полные и парциальные плотности состояний, мнимая часть когерентного потенциала s- и p-симметрии и значения спинового магнитного момента на ионах железа в рассматриваемых моделях $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ при $\delta = 0, 0.05, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45$ и 0.5 , приведены на рис. 1, 2. Видно, что в моделях I и II плотности электронных состояний составов похожи по форме и числу подполос, а значения спинового магнитного момента практически совпадают. В нижней и верхней панелях на рис. 1 воспроизведены результаты наших предыдущих расчетов для двух крайних составов при $\delta = 0$ и $\delta = 0.5$ высокотемпературной кубической фазы $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ [27]. Очевидно, что этих данных недостаточно для объяснения аномалии свойств в нестехиометрическом $\text{SrFeO}_{3-\delta}$.

В электронном спектре стехиометрического состава SrFeO_3 (рис. 1, нижняя панель) наблюдается широкая низкоэнергетическая подполоса 2p-состояний атомов кислорода, частично заполненная подполоса состояний с e_g^\uparrow и t_{2g}^\downarrow симметрией и высокоэнергетическая зона состояний железа типа e_g^\downarrow . Небольшая плотность состояний на уровне Ферми согласуется с металлическим типом проводимости

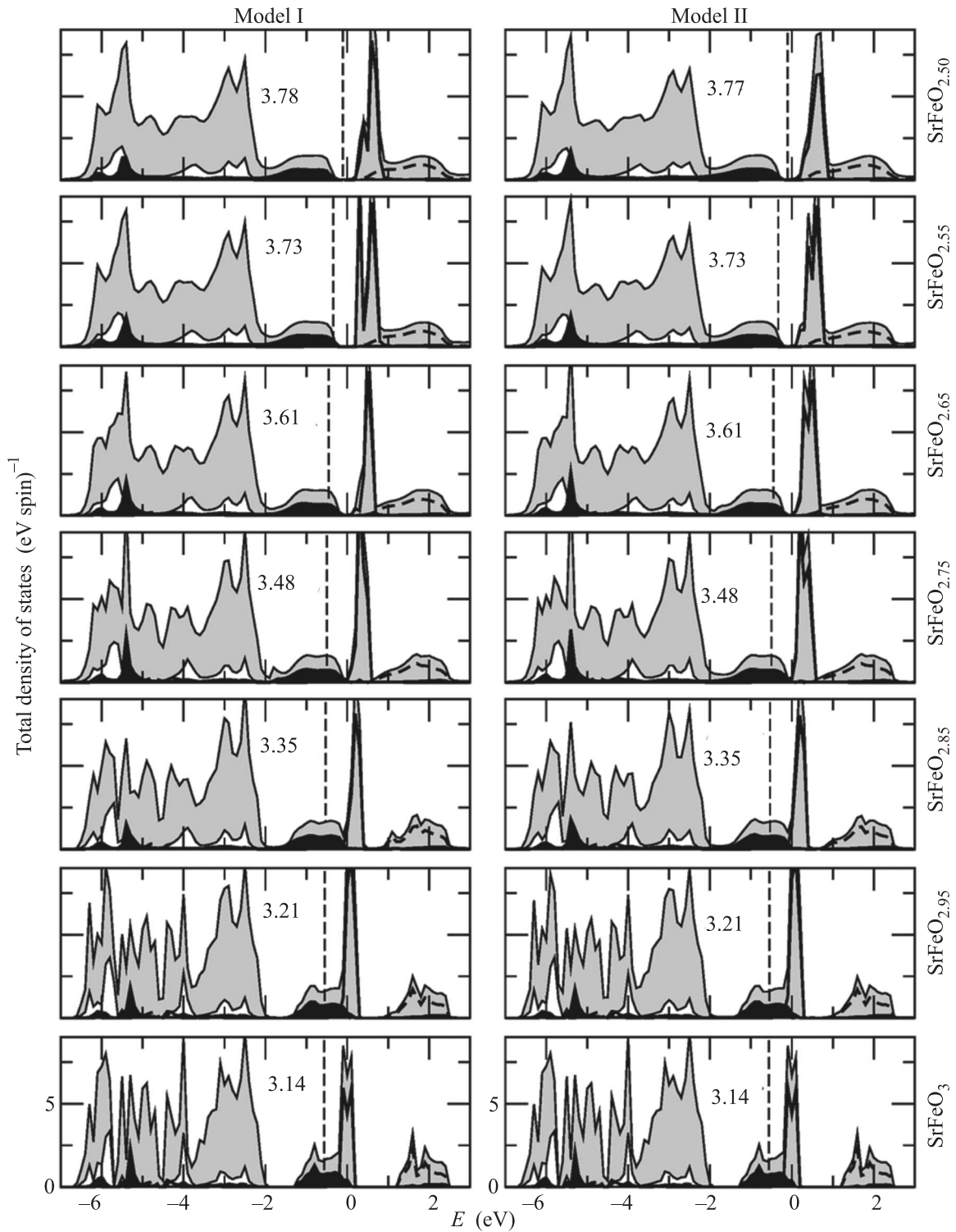


Рис. 1. Полные и парциальные плотности Fe3d состояний в высокотемпературной кубической фазе $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ в структурных моделях I и II. Белым и черным цветом показаны состояния железа t_{2g}^{\uparrow} и e_g^{\uparrow} со спином “вверх”. Широкой сплошной и пунктирной линиями представлены состояния железа t_{2g}^{\downarrow} и e_g^{\downarrow} со спином “вниз”. Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми линиями. Значения вычисленных спиновых моментов (μ) на ионах железа приведены в магнетонах Бора

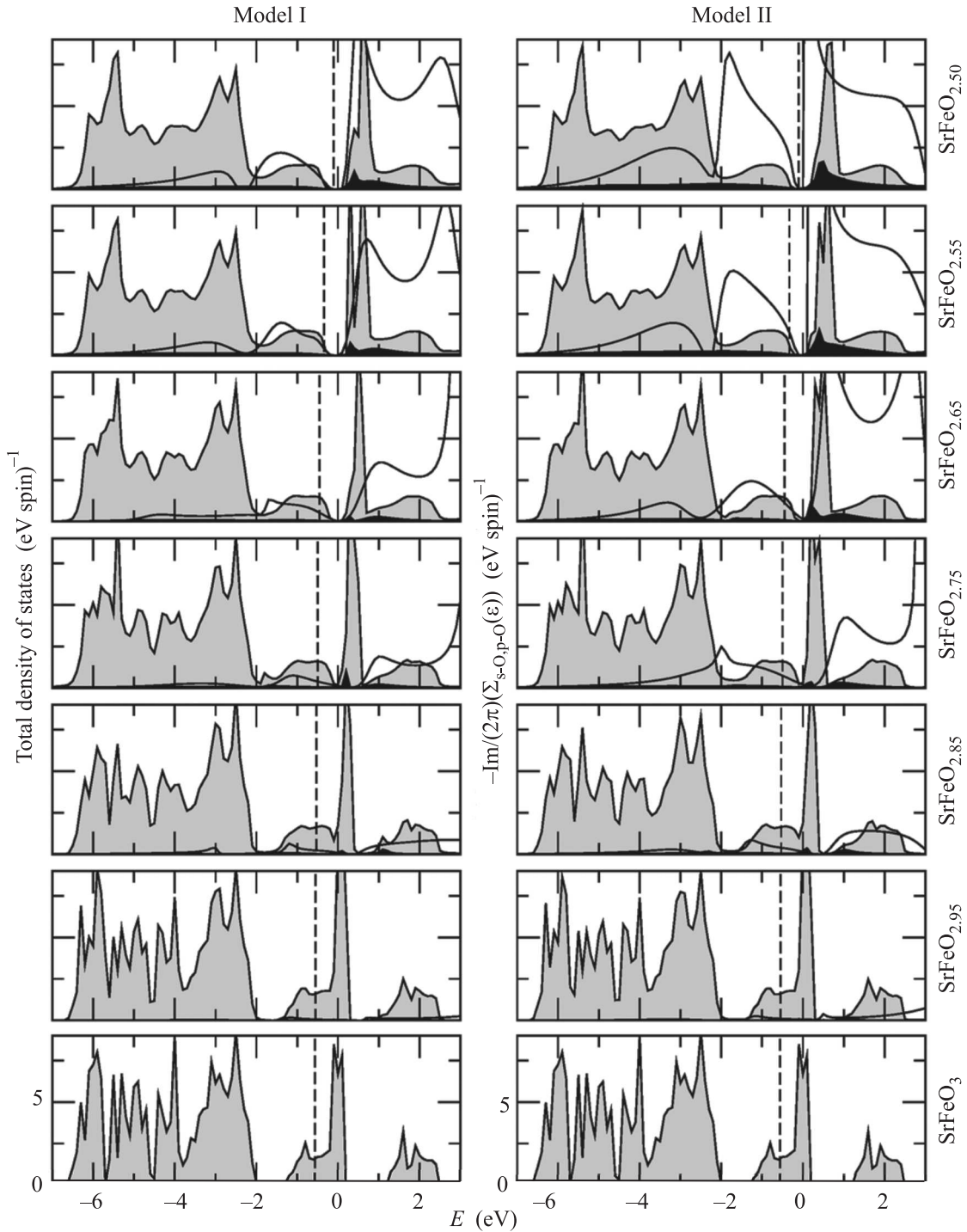


Рис. 2. Полные плотности состояний (серая область) и мнимая часть когерентного потенциала s-(сплошная линия) и p-(черная область) симметрии на реальной энергетической оси для серии ферритов $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, $0 \leq \delta \leq 0.5$, в моделях I и II. Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми линиями

в комплектом по кислороду кубическом феррите SrFeO_3 [8].

С увеличением кислородной нестехиометрии δ наблюдается формирование вакансионной подполосы.

Уровень Ферми попадает в область вакансионных состояний s-симметрии с примесью 2p-состояний кислорода и e_g^\uparrow состояний железа. Образование одной кислородной вакансии соответствует введению двух

электронов, заполняющих ранее незанятые электронные уровни. Поэтому удаление атомов кислорода приводит к смещению уровня Ферми в высокоэнергетическую область электронного спектра феррита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. Одновременно наблюдается уменьшение плотности состояний на уровне Ферми; сначала относительно незначительное при $\delta \leq 0.25$ и более заметное в составах с $\delta \geq 0.35$. Тем не менее, вплоть до $\delta = 0.45$ на уровне Ферми существует конечная плотность состояний (рис. 1, промежуточные панели) и, поэтому, даже при больших значениях индекса нестехиометрии при повышенных температурах феррит $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ должен сохранять металлический тип проводимости. Лишь при $\delta = 0.5$ (рис. 1, верхняя панель) происходит образование запрещенной щели и смена металлического типа проводимости на полупроводниковую, что согласуется с экспериментальными данными работы [1].

Следует заметить, что увеличение концентрации кислородных вакансий в $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ сопровождается сужением валентной полосы, сформированной в основном 2р-состояниями кислорода, вследствие уменьшения гибридизации Fe3d с оставшимися O2p состояниями. Выше уровня Ферми наблюдается уменьшение расщепления полосы 3d состояний железа на подполосы t_{2g}^{\downarrow} и e_g^{\downarrow} в соответствии с понижением координационного кислородного окружения ионов железа и появлением состояний эффективных атомов кислорода s-, p-симметрии (рис. 1, 2). Отметим, что состояния, именуемые вакансионными, фактически состоят из e_g^{\uparrow} орбиталей атомов железа и s-, p-состояний эффективного кислорода. Состояния в зоне проводимости являются антисвязывающими, и исчезают при удалении атомов кислорода. Поэтому появление вакансионных состояний можно интерпретировать как понижение энергии e_g^{\uparrow} состояний ионов железа. При этом электроны, которые в бездефектной структуре были захвачены ионами кислорода, возвращаются ионам железа, образуя состояния трехвалентного железа, Fe^{3+} . Косвенным подтверждением данного факта являются результаты рентгеновской спектроскопии [33], где положение главного пика Fe^{3+} в абсорбционных FeL_{2,3} спектрах $\text{Sr}_{1.5}\text{FeO}_3$ оказывается примерно на 0.5 эВ ниже положения пика Fe^{4+} в SrFeO_3 .

Из анализа мнимой части когерентного потенциала s- и p-симметрии для эффективных кислородных узлов (рис. 2) следует, что вклад состояний s-симметрии в полную электронную плотность больше, чем состояний p-симметрии. С увеличением δ в $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ независимо от характера распределения кислородных вакансий по кристаллической решет-

ке в окрестности уровня Ферми наблюдается рост и небольшое смещение в низко- и высокоэнергетическую область плотностей s- и p-состояний, соответственно. Это приводит к закрытию запрещенной щели между валентной подполосой и подполосой вакансионных состояний при $\delta \geq 0.15$ и открытию щели между вакансионной подполосой и свободной металлической зоной при $\delta \geq 0.35$.

Расчитанная величина магнитного момента на ионах железа ($3.1 \mu_B$, рис. 3) в SrFeO_3 близка к экс-

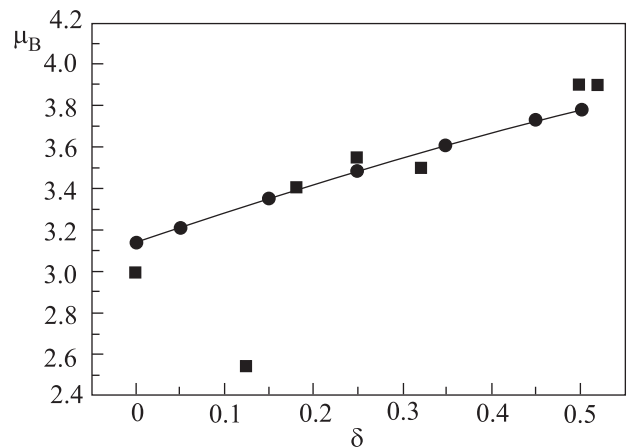


Рис. 3. Зависимость расчетного значения спинового магнитного момента (μ) на ионах железа от величины индекса кислородной нестехиометрии (δ) в высокотемпературной кубической фазе $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, $0 \leq \delta \leq 0.5$, в структурных моделях I и II. Квадратами показаны экспериментальные значения магнитного момента на ионах железа [7, 10, 14, 15, 35]

периментальному значению $3.0 \mu_B$ [10]. Вычисленная полная заселенность d орбиталей ионов железа в SrFeO_3 составила 5.0 ($d^{\uparrow} = 4.1$, $d^{\downarrow} = 0.9$), что соответствует высокоспиновому состоянию ионов железа, установленному в эксперименте [16]. В ионных соединениях состояние Fe^{4+} описывается конфигурацией с максимальным значением спина $S = 4/2$, что соответствует магнитному моменту $4 \mu_B$. В случае SrFeO_3 сильная гибридизация 3d-2p состояний железа и кислорода в структурных октаэдрах FeO_6 приводит к частичному переходу электронной плотности с 2p-орбиталей атомов кислорода на 3d-орбитали атомов железа [34] и уменьшению магнитного момента на ионах Fe^{4+} до $3 \mu_B$. Для крайнего состава $\delta = 0.5$ в пределах области гомогенности феррита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ расчетная величина спинового магнитного момента на ионах железа равна $3.8 \mu_B$, что близко к экспериментально измеренным значениям 3.7 [5] и $3.9 \mu_B$ [7] и результатам предыдущих расчетов [24]. Подавление спинового магнитного момента по отношению

к чисто ионным значениям является типичным для данного класса соединений [23, 24, 27]. Для состава $\text{SrFeO}_{2.5}$ рассчитанные значения полной заселенности d-орбиталей ионов железа в моделях I и II близки и составляют 5.4 ($d^\uparrow = 4.6$, $d^\downarrow = 0.8$). Таким образом, как и в случае SrFeO_3 , ионы железа в $\text{SrFeO}_{2.5}$ находятся в высокоспиновой конфигурации, что согласуется с экспериментальными данными [17]. Кроме того, практически линейное увеличение спинового магнитного момента с ростом кислородной нестехиометрии (рис. 3) также соответствует наблюдаемому в эксперименте поведению [7, 10, 14, 15, 35]. Значения полной заселенности d-орбиталей ионов железа для составов с различным содержанием кислорода оказываются довольно близкими и варьируются в пределах 5.1–5.3. Тенденция к некоторому увеличению спинового магнитного момента с ростом δ в рамках модели коллинеарного антиферромагнетика G типа объясняется монотонным ростом концентрации ионов Fe^{3+} . Важно отметить, что экспериментальное измеренное значение $2.54 \mu_B$ магнитного момента в $\text{SrFeO}_{2.875}$ не соответствует описанным общим тенденциям. Это расхождение показывает, что принятое в расчетах допущение о коллинеарном антиферромагнитном упорядочении является некорректным, и направление магнитного момента в $\text{SrFeO}_{2.875}$ не совпадает с осью z , что соответствует нейтронографическим данным [14].

Итак, в приближении когерентного потенциала с учетом сильных корреляций электронов в d-оболочке ПМ проведены расчеты электронных спектров и магнитных моментов на ионах железа для высокотемпературных составов SrFeO_3 , $\text{SrFeO}_{2.95}$, $\text{SrFeO}_{2.85}$, $\text{SrFeO}_{2.75}$, $\text{SrFeO}_{2.65}$, $\text{SrFeO}_{2.55}$ и $\text{SrFeO}_{2.5}$ с кубической структурой. Показано, что линейное увеличение магнитного момента на ионах железа и практически монотонное уменьшение плотности состояний на уровне Ферми с ростом кислородной нестехиометрии в высокотемпературной фазе $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ обусловлено понижением заселенности кислородных позиций.

При проведении расчетов использован суперкомпьютер “Уран” ИММ УрО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (# 0397-2015-0016, тема “Электрон” # 01201463326). Авторы признательны Российской академии наук за частичную поддержку данной работы (контракт # 15-15-3-27).

1. V. L. Kozhevnikov, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, E. B. Mitberg, and K. R. Poeppelmeier, *J. Sol. State Chem.* **158**, 320 (2000).

2. M. V. Patrakeev, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, and V. V. Kharton, *Sol. State Sci.* **6**, 907 (2004).
3. M. V. Patrakeev, A. A. Markov, E. V. Shalaeva, A. P. Tyutyunnik, E. V. Tsipis, J. C. Waerenborgh, V. V. Kharton, I. A. Leonidov, and V. L. Kozhevnikov, *Sol. State Ionics* **244**, 17 (2013).
4. B. C. Greaves, A. J. Jacobson, B. C. Tofield, and B. E. Fender, *Acta Cryst. B* **31**, 641 (1975).
5. J. P. Hodges, S. Short, J. D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S. M. Mini, and C. W. Kimball, *J. Sol. State Chem.* **151**, 190 (2000).
6. Y. Takeda, K. Kanno, T. Takado, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama, and Y. Bando, *J. Sol. State Chem.* **63**, 237 (1986).
7. M. Schmidt and S. J. Campbell, *J. Sol. State Chem.* **156**, 292 (2001).
8. J. B. MacChesney, R. C. Sherwood, and J. F. Potter, *J. Chem. Physics* **43**, 1907 (1965).
9. T. Takeda and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 973 (1972).
10. T. Takeda, S. Komura, and N. Watanabe, in *Ferrites*, ed. by H. Watanabe, S. Iida, and M. Sugimoto, Center for Acad. Publ., Tokyo (1981), p. 385.
11. S. Nakamura and S. Iida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L291 (1995).
12. J. Hombo, Y. Matsumoto, and T. Kawano, *J. Sol. State Chem.* **84**, 138 (1990).
13. A. Lebon, P. Adler, C. Bernhard, A. V. Boris, A. V. Pimenov, A. Maljuk, C. T. Lin, C. Ulrich, and B. Keimer, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 037202 (2004).
14. M. Reehuis, C. Ulrich, A. Maljuk, Ch. Niedermayer, B. Ouladdiaf, A. Hoser, T. Hofmann, and B. Keimer, *Phys. Rev. B* **85**, 184109 (2012).
15. M. Schmidt, M. Hofmann, and S. J. Campbell, *J. Phys.: Cond. Matt.* **15**, 8691 (2003).
16. P. K. Gallagher, J. B. MacChesney, and D. N. E. Buchanan, *J. Chem. Phys.* **41**, 2429 (1964).
17. M. Takano, J. Kawachi, N. Nakanishi, and Y. Takeda, *J. Sol. State Chem.* **39**, 75 (1981).
18. O. K. Andersen, *The electronic structure of complex systems*, ed. by P. Phariseau and W. M. Temmerman, Plenum Press, N.Y. (1984), p. 66.
19. V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).
20. Zh. Li, R. Laskowski, T. Iitaka, and T. Tohyama, *Phys. Rev. B* **85**, 134419 (2012).
21. V. E. Alexandrov, J. Maier, and R. A. Evarestov, *Phys. Rev. B* **77**, 075111 (2008).
22. A. M. Ritzmann, A. B. Munoz-Garcia, M. Pavone, J. A. Keith, and E. A. Carter, *Chem. Mater.* **25**, 3011 (2013).
23. V. M. Zainullina, M. A. Korotin, and V. L. Kozhevnikov, *Eur. Phys. J. B* **49**, 425 (2006).

24. V. M. Zainullina, M. A. Korotin, I. A. Leonidov, and V. L. Kozhevnikov, *Eur. Phys. J. B* **88**, 268 (2015).
25. R. Vidya, P. Ravindran, H. Fjellvag, and A. Kjekshus, *Phys. Rev. B* **74**, 054422 (2006).
26. W. L. Huang and Q. Zhu, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 2787 (2009).
27. M. A. Korotin, V. M. Zainullina, and V. L. Kozhevnikov, *JETP Lett.* **102**, 339 (2015).
28. Th. Koslowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3017 (1999).
29. M. A. Korotin, N. A. Skorikov, V. M. Zainullina, E. Z. Kurmaev, A. V. Lukoyanov, and V. I. Anisimov, *JETP Lett.* **94**, 806 (2011).
30. M. A. Korotin, N. A. Skorikov, S. L. Skornyakov, A. O. Shorikov, and V. I. Anisimov, *JETP Lett.* **100**, 823 (2014).
31. M. A. Korotin, Z. V. Pchelkina, N. A. Skorikov, E. Z. Kurmaev, and V. I. Anisimov, *J. Phys.: Cond. Matt.* **26**, 115501 (2014).
32. V. I. Anisimov, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov et al. (Collaboration), *Phys. Rev. B* **71**, 125119 (2005).
33. Q. Liu, *Synthesis, characterization and investigation on the magnetic and electronic structure of strontium iron oxides*, Universite Sciences et Technologies – Bordeaux I (2013).
34. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
35. V. R. Galakhov, E. Z. Kurmaev, K. Kuepper, M. Neumann, J. A. McLeod, A. Moewes, I. A. Leonidov, and V. L. Kozhevnikov, *J. Phys. Chem. C* **114**, 515 (2010).