

# ВРЕМЯРАЗРЕШЕННОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДА ПАРАМАГНИТНЫЙ ДИЭЛЕКТРИК – ФЕРРОМАГНИТНЫЙ МЕТАЛЛ В $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

*О. В. Мисочко\**

*Институт физики твердого тела Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

*Е. М. Кайдашев*

*Научно-исследовательский институт механики и прикладной математики  
Ростовского государственного университета  
344090, Ростов-на-Дону, Россия*

*Н. Георгиев, Т. Декорси\*\**

*Institute for Ion Beam Physics and Materials Research Forschungszentrum Rossendorf  
P.O. Box 510119, D-01314, Dresden, Germany*

*И. Н. Захарченко*

*Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета  
344090, Ростов-на-Дону, Россия*

Поступила в редакцию 20 февраля 2003 г.

Методом отражения света с фемтосекундным временным разрешением исследована релаксационная динамика носителей заряда эпитаксиальной пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  в широком диапазоне температур. Показано, что во всем диапазоне температур, включающем переход парамагнитный диэлектрик – ферромагнитный металл при  $T \approx 150\text{--}160$  К, релаксация времяразрешенного фотоиндуцированного отражения носит двухкомпонентный характер. Быстрая компонента релаксации демонстрирует максимум времени жизни ( $\tau \sim 500$  фс) в области перехода, и ее вклад в релаксацию растет с понижением температуры. Время жизни медленной компоненты минимально ( $\tau \sim 15$  пс) в области перехода. Кроме того, для  $T < 200$  К в фотоиндуцированном отклике появляются быстрые осцилляции, приписанные когерентным фононам. Время расфазировки этих осцилляций растет с понижением температуры, тогда как их частота меняется незначительно.

PACS: 78.47.+p, 71.30.+h, 73.22.-f

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие колоссального магнитосопротивления в перовскитных оксидах марганца (таких как  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ )) стимулировало интенсивные исследования этих систем. Интерес к данной проблеме обусловлен, по крайней мере, двумя причинами. Во-первых, эффект колоссально-

го магнитосопротивления потенциально важен для ряда технических приложений, таких как создание головок магнитной записи и устройств хранения информации. Во-вторых, перовскитные манганиты интересны с точки зрения фундаментальной науки. В отличие от стандартных (элементных и оксидных) ферромагнетиков, в которых спин электрона слабо связан с кристаллической решеткой, в манганитах спиновые, зарядовые, орбитальные и решеточные степени свободы взаимосвязаны, что приводит к тонкому балансу взаимодействий,

\*E-mail: misochko@issp.ac.ru

\*\*N. Georgiev, T. Dekorsy

ответственному за сложную фазовую диаграмму [1]. В этой фазовой диаграмме существуют переходы металл–диэлектрик, зарядовое и орбитальное упорядочение, электронное разделение фаз, проявляющееся как образование спиновых и зарядовых страйпов и прочих неоднородных состояний. Фазовая диаграмма манганитов во многом сходна с диаграммой высокотемпературных сверхпроводников, что обусловлено тем, что оба класса материалов относятся к сильнокоррелированным системам, в которых потенциальная энергия носителей сравнима с кинетической энергией или больше ее. Проводимость (транспорт заряда) манганитов во многом может быть обусловлена спиновой подсистемой посредством механизма двойного обмена, тогда как ян-теллеровское искажение октаэдров  $Mn^{3+}O_6$  связывает спиновые и решеточные степени свободы. Ферромагнитный переход в манганитах необычен и, как правило, совпадает с переходом металл–диэлектрик, который ответствен за эффект колоссального магнитосопротивления. Результаты экспериментальных исследований этих материалов суммированы в обзоре [1], тогда как основные теоретические модели представлены в обзорных работах [2–5]. Анализ упомянутых выше работ показывает, что в данный момент не существует консенсуса в понимании физики манганитов, что делает дальнейшие исследования, способные обеспечить дополнительную информацию, актуальными.

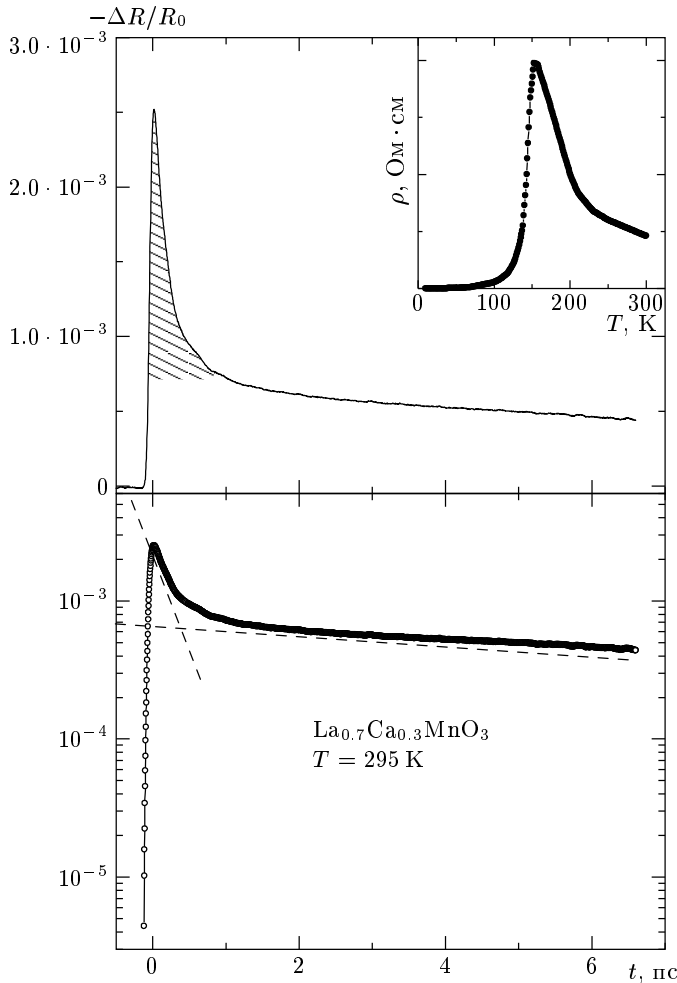
Успехи лазерной технологии, позволившие довести длительность лазерного импульса до нескольких фемтосекунд, открыли возможности изучения динамики возбуждений в твердых телах в реальном времени. К настоящему времени подобные исследования активно проводятся для конденсированных сред [6, 7], и понимание того, каким образом устанавливается нарушенное импульсом накачки равновесие, позволяет выяснить особенности динамики элементарных возбуждений и их взаимодействия. В недавнем прошлом возможности оптических времяразрешенных методик были продемонстрированы при изучении таких сильнокоррелированных систем, как высокотемпературные сверхпроводники, одномерные и двумерные системы с волной зарядовой плотности и одномерные перовскиты [7–11]. Поэтому нами было предпринято исследование одного из манганитов лантана  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  методом накачка–зондирование фемтосекундными лазерными импульсами с целью проследить релаксационную динамику квазичастиц данного материала в широком диапазоне температур, включающем переход металл–изолятор. Следует отметить, что создание

неравновесной фотоиндуцированной дырочной заселенности в высокотемпературных сверхпроводниках позволило получить дополнительную информацию о хаббардовских константах в медной и кислородной зонах, а также определить величину зарядовой щели [12]. Таким образом, систематическое исследование манганитов в условиях неравновесности электронной подсистемы потенциально перспективно.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Эпитаксиальные пленки  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  были получены методом внеосевого лазерного напыления на химически очищенные подложки  $LaAlO_3$  размером  $1.0 \times 1.0 \times 0.5$  см<sup>3</sup>. Схема лазерного напыления аналогична использованной в работе [13]. Излучение лазера на  $YAG:Nd^{3+}$  ( $\lambda = 1.06$  мкм,  $\tau = 15$  нс,  $f = 12.5$  Гц) фокусировалось на поверхность вращающейся керамической мишени  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  стехиометрического состава под углом  $45^\circ$  в пятно  $0.2 \times 0.2$  см<sup>2</sup>. При этом плотность энергии на поверхности мишени составляла приблизительно 2 Дж/см<sup>2</sup>. Давление кислорода во время напыления составляло 10–30 Па, а расстояние от мишени до подложки равнялось 3.5–4.5 см. Температура подложки во время роста варьировалась в диапазоне 700–760 °С. Толщина пленки была больше 1000 Å, а постоянная решетки равнялась 3860 Å. На рентгеновских дифрактограммах пленок наблюдались только рефлексы (001)  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  и отсутствовали следы ориентаций типа  $hkl$  с  $h, k \neq 0$  и примесных фаз. В плоскости подложки наблюдалась ориентация  $[100] La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3 \parallel [100] LaAlO_3$ . Изучение температурной зависимости сопротивления показало, что при  $T = 140$ – $160$  К происходит изменение знака производной  $\partial\rho/\partial T$ : с положительного в области низких температур на отрицательный для  $T > 150$ – $160$  К, см. вставку на рис. 1. При повышении температуры проводимость растет, хотя ее абсолютная величина невелика. При переходе проводимость меняется на один–два порядка и с дальнейшим ростом температуры убывает, приближаясь к низкотемпературному значению. Измерения, проведенные в магнитном поле при  $H = 0.9$  Тл, свидетельствовали, что максимальное значение магнитосопротивления пленки  $(\rho_H - \rho_0)/\rho_H \approx 15\%$ .

Измерения во временном диапазоне проводились с использованием системы быстрого сканирования [9] и импульсов лазера на титанате сапфира



**Рис. 1.** Разрешенное во времени дифференциальное отражение  $|\Delta R/R_0|$  для пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  при комнатной температуре. Быстрая компонента релаксации заштрихована. Вставка иллюстрирует зависимость сопротивления как функции температуры. Штриховые линии иллюстрируют быстрый и медленный каналы релаксации

( $\lambda = 780$  нм) с длительностью 70 фс и частотой повторения 78 МГц. Цуг лазерных импульсов разбивался на два пучка, причем зондирующий пучок был примерно в 50 раз слабее по мощности, чем пучок накачки (мощность пробного пучка 2 мВт). Образец переводился в возбужденное состояние импульсом накачки и зондировался с регулируемой временной задержкой вторым (пробным) импульсом. Поляризации возбуждающего и зондирующего импульсов были ортогональны и лежали в плоскости пленки. В эксперименте измерялось разностное отражение возбужденного и невозбужденного образцов  $\Delta R(t) = R(t) - R_0$  как функция времени  $t$  между

импульсом накачки и пробным импульсом. Нулевая точка временной оси определялась из автокорреляционной функции. Образец находился в оптическом гелиевом криостате, что позволяло проводить измерения в диапазоне температур 4–330 К.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан типичный оптический отклик при возбуждении и последующем зондировании эпитаксиальной пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  фемтосекундными импульсами. После прихода импульса накачки пленка переходит в возбужденное состояние за времена порядка 100–150 фс, достигая за это время минимума отражения. Это возбужденное электронное состояние системы релаксирует к равновесному состоянию за времена порядка десятков пикосекунд. Поскольку проводимость в исследуемом материале имеет дырочный характер, отражение после воздействия импульса накачки уменьшается. Релаксация фотоиндуцированного дифференциального отражения носит неэкспоненциальный характер и может быть аппроксимирована суммой двух, медленной и быстрой, экспонент:

$$-\Delta R/R_0 = A(T) \exp(-t/\tau_A) + B(T) \exp(-t/\tau_B).$$

Эта двухкомпонентная релаксационная динамика отчетливо видна на рис. 1, на котором дифференциальное отражение представлено в линейной и логарифмической шкалах. Быстрая компонента релаксирует за времена порядка сотен фемтосекунд, тогда как время жизни медленной компоненты составляет десятки пикосекунд.

Рисунок 2, на котором показана релаксационная динамика для ряда температур как в диэлектрическом (парамагнитном), так и в металлическом (ферромагнитном) состоянии, иллюстрирует температурную зависимость времяразрешенного фотоиндуцированного отклика. Двухкомпонентный характер релаксационной динамики сохраняется для всех исследованных температур, а абсолютная величина дифференцированного фотоиндуцированного отклика  $|\Delta R/R_0|$  монотонно растет с уменьшением температуры. Кроме того, модифицируется соотношение между быстрой и медленной компонентами релаксационной динамики. Так, при приближении к температуре максимума сопротивления время жизни быстрой компоненты и ее вклад в релаксацию

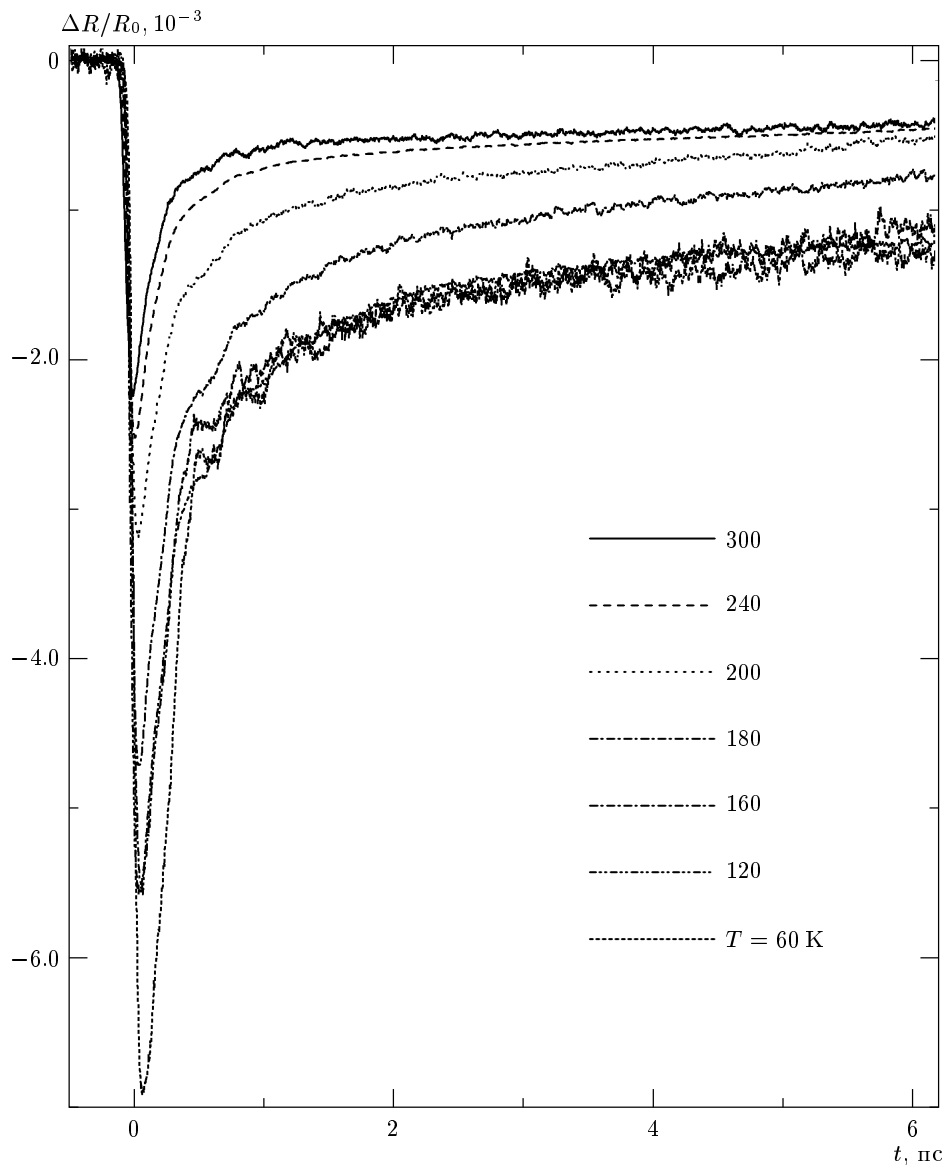
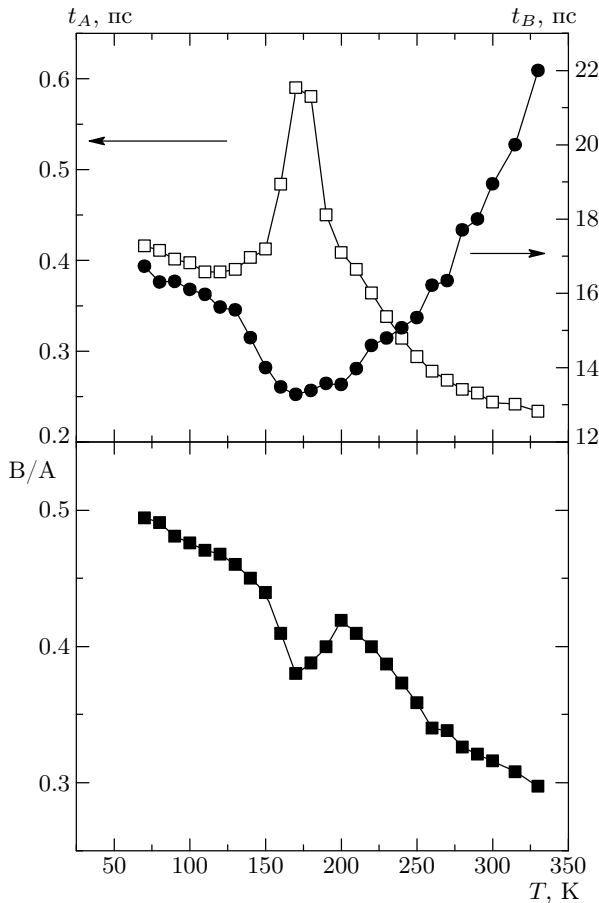


Рис. 2. Иллюстрация температурной зависимости разрешенного во времени дифференциального отражения  $\Delta R/R_0$  для ряда температур

увеличиваются. Время жизни медленной компоненты при этом уменьшается, достигая своего минимума в области температуры перехода парамагнитный диэлектрик–ферромагнитный металл. В ферромагнитной металлической фазе охлаждение образца ведет к уменьшению времени жизни быстрой компоненты и к незначительному увеличению времени жизни медленной компоненты. Результаты, описывающие изменение релаксационной динамики с температурой, суммарно представлены на рис. 3. Следует отметить, что индуцированное импульсом накачки изменение отражения  $\Delta R$  от температуры прак-

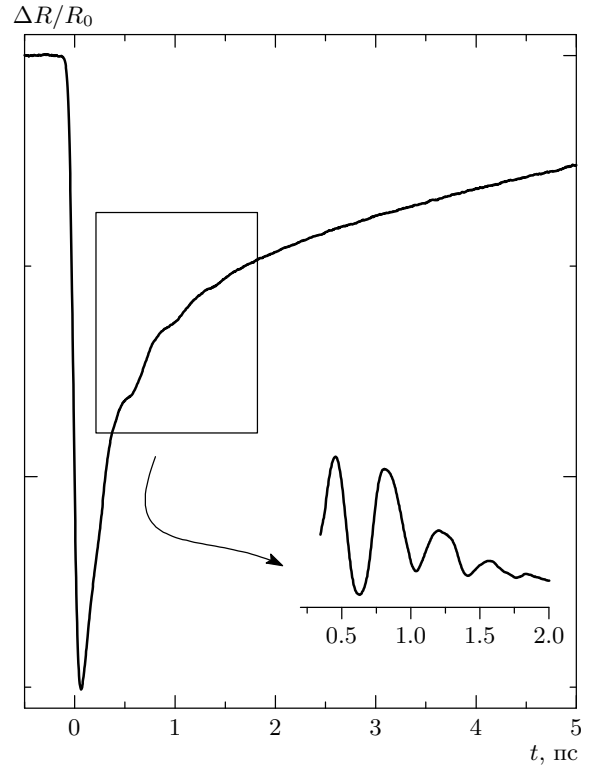
тически не зависело. Изменение дифференциального отражения  $\Delta R/R_0$  по мере охлаждения образца в основном обусловлено изменением отражения  $R_0$  невозбужденного образца.

Несколько выше температуры, при которой наблюдается максимум сопротивления, на релаксационных кривых появляются быстрые осцилляции, которые после удаления неосциллирующей релаксационной компоненты приведены на вставке рис. 4. Эти осцилляции можно приписать когерентным фононам, возбуждаемым ультракороткими лазерными импульсами [7]. Фононы называются когерентны-



**Рис. 3.** Зависимость характеристик релаксационной динамики возбуждений от температуры. Вверху — времена быстрой  $t_A$  и медленной  $t_B$  компонент релаксации, внизу — отношение вкладов быстрой и медленной компонент

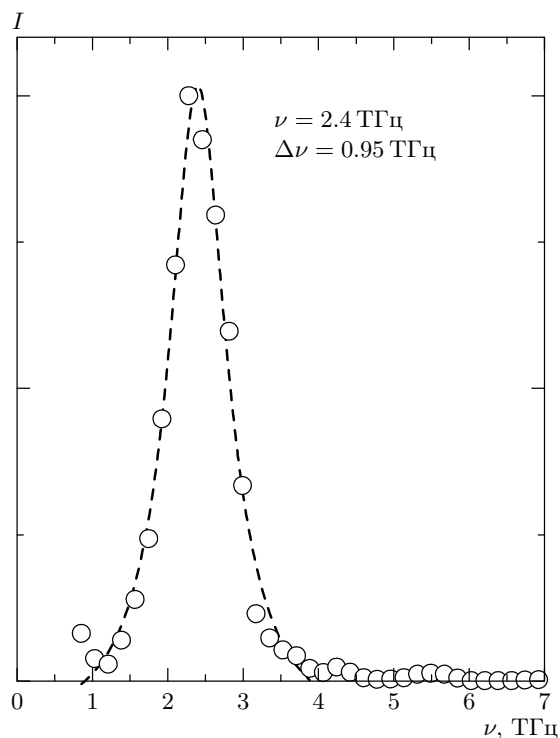
ми, поскольку, в отличие от тепловых фононов, исследуемых такими методиками частотной области, как спектроскопия комбинационного рассеяния и инфракрасного отражения, фононы, регистрируемые с использованием субпикосекундных импульсов, имеют хорошо определенную фазу [7]. Последнее становится возможным в силу того, что длительность  $\Delta t$  возбуждающего импульса меньше обратной частоты  $\Omega^{-1}$  фононной моды  $\Delta t < \Omega^{-1}$ . Когерентные фононы в пленках  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  регистрируются для всех температур ниже  $T = 200$  К и отсутствуют при более высоких температурах. Для идентификации фононных мод данные временного диапазона были численно трансформированы в частотный диапазон при помощи фурье-преобразования и результат приведен на рис. 5. По мере уменьшения температуры период этих осцилляций незначительно уменьшает-



**Рис. 4.** Разрешенное во времени дифференциальное отражение  $\Delta R/R_0$  для пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  при  $T = 150$  К. На вставке показаны осцилляции, приписанные к когерентным фононам

ся, а время жизни значительно растет. Так, если при  $T = 190$  К осцилляции затухают в течение одного цикла, то при  $T = 150$  К частота осцилляций значительно больше обратного времени затухания. Это следует как из сравнения времяразрешенных откликов, так и из сравнения периодограмм осциллирующей части отклика, одна из которых приведена на рис. 5.

Целесообразно начать возможную интерпретацию результатов с описания общепринятых воззрений на исследуемую систему. Соединение  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  можно рассматривать как твердый раствор, образованный соединениями  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{CaMnO}_3$ . Допируя  $\text{LaMnO}_3$  двухвалентным кальцием, мы получаем соединение смешанной валентности, которое содержит ионы  $\text{Mn}^{+3}$  и  $\text{Mn}^{+4}$ . В модели двойного обмена ширина дырочной зоны, зависящая от уровня допирования и температуры, контролирует переход металл-диэлектрик. Однако одного обменного взаимодействия оказывается недостаточно, чтобы получить реальные характеристики манганитов. Поскольку уже в исходном



**Рис. 5.** Фурье-преобразование временного отклика осциллирующей части сигнала  $\Delta R/R_0$  при  $T = 150$  К. Штриховой линией показан результат подгонки лоренцевской функцией с параметрами, приведенными на вставке

$\text{LaMnO}_3$  существуют искажения, приводящие к понижению кубической симметрии, обусловленные кооперативным эффектом Яна–Теллера, было предложено, что учет возбуждений решетки и сильного электрон-фононного взаимодействия может дать корректное описание системы. Эффект Яна–Теллера понижает симметрию кристалла и снимает вырождение  $d$ -орбиталей  $e_g$ -симметрии для иона Mn. В зависимости от теоретической модели считается, что при легировании дырка возникает либо на  $d$ -орбитали марганца [4], либо на  $p$ -орбитали кислорода [3]. Однако вне зависимости от модели принято, что проводимость в данной системе имеет поляронный характер (т. е. носитель заряда «одет» в фононную и/или магнонную шубу).

Начнем обсуждение полученных результатов с температурного изменения величины дифференциального отражения с понижением температуры. Увеличение  $|\Delta R/R_0|$ , как отмечалось ранее, обусловлено уменьшением  $R_0$ , т. е. отражения при отрицательных временах задержки  $t$ . При этом убывание  $R_0$  в области низких температур отражает измене-

ние оптических спектров. Известно, что в диэлектрической фазе в спектрах оптической проводимости существует пик в области около 1.0 эВ, который при уменьшении температуры растет, сдвигаясь в область низких частот. Этот пик регистрируется и в ферромагнитной фазе, преобразуясь при гелиевых температурах в отклик Друде [14, 15]. Температурная зависимость оптической проводимости была описана в рамках модели двойного обмена при включении динамических эффектов Яна–Теллера и приписана модификации ян-теллеровского полярона (малый радиус при высоких и большой радиус при низких температурах) [14]. Однако в работе [15] появление квазидрудевского отклика в диапазоне температур, для которого сопротивление достаточно велико, было истолковано как разделение фаз (носители заряда сегрегируются в высокопроводящих областях, имеющих вид ферромагнитных капель в диэлектрической матрице). Экспериментальным подтверждением фазового расслоения в манганитах также служат результаты эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов, в которых регистрируются две ветви спиновых возбуждений с квадратичным и линейным законами дисперсии [16–18]. Первая ветвь ассоциируется с магнонами ферромагнитной фазы, тогда как вторая может быть отнесена к магнитным возбуждениям антиферромагнитной фазы.

Если, следуя предложению авторов работы [15], связать быструю компоненту релаксации с релаксацией носителей ферромагнитной фазы (большая подвижность, малая концентрация), а медленную компоненту — с носителями антиферромагнитной матрицы (малая подвижность, большая концентрация), то по мере уменьшения температуры доля ферромагнитной фазы должна убывать, поскольку отношение  $B/A$  растет. Такое поведение не имеет физического смысла, поскольку доля ферромагнитной фазы при  $T < T_c$  должна быть не меньше, чем при  $T > T_c$ .

Можно попытаться связать быструю компоненту распада возбужденного состояния с релаксацией фотовозбужденных зонных носителей, тогда как медленную компоненту можно приписать релаксации «шубы» полярона, которая ответственна за его большую массу и состоит из локализованных спинов и/или фононов. При таком отнесении компонент смена температурной зависимости компонент в области температуры перехода, скорее всего, свидетельствует о кроссовере природы полярона. Это может быть переход от полярона большого радиуса к полярону малого радиуса или переход типа бипо-

лярон–полярон [3].

Следует особо отметить, что мы не считаем невозможным объяснить наличие двухкомпонентного релаксационного отклика при воздействии ультракоротких лазерных импульсов в рамках модели разделения фаз. Однако оптический метод, использованный в данной работе, является интегральным методом, поэтому вопрос о характерных размерах неоднородностей и топологии неоднородного состояния остается открытым. Мы можем только отметить, что пленки были макроскопически однородными и не демонстрировали различия релаксационной динамики при смене точки наблюдения (размер зондируемой области составлял 300 мкм).

Следует отметить, что ряд экспериментальных и теоретических работ свидетельствует о термоактивационном характере проводимости для оптимально допированных манганитов в парамагнитной фазе [19, 20]. Детальное времяразрешенное исследование манганитов в области температур  $T \geq T_C$  может, в принципе, обеспечить оценку энергии активации.

Быстрые осцилляции в фотоиндуцированном отклике происходят с частотой 2.4 ТГц ( $= 80 \text{ см}^{-1}$ ). Исходя из низкой частоты осцилляций, данный фонон может быть обусловлен или валентными колебаниями ионов La, или вращением кислородных октаэдров (ионы Mn не дают вклада в четные фононы, а валентные и деформационные смещения кислорода имеют значительно более высокие частоты). К сожалению, прямое сравнение со спектрами комбинационного рассеяния в настоящее время невозможно, поскольку в литературе отсутствуют спектры для частот меньше  $100 \text{ см}^{-1}$  [21]. В принципе, любой комбинационно-активный (четный) фонон может быть возбужден фемтосекундными импульсами при условии, что механизмом является вынужденное комбинационное рассеяние, а если генерация когерентных фононов реализуется по механизму смещения, то в этом случае могут наблюдаться только полносимметричные моды [16]. Поскольку когерентный фонон с частотой 2.4 ТГц существует как выше, так и ниже температуры перехода, следует предположить, что при переходе изменение симметрии решетки не происходит. Отсутствие быстрых осцилляций в фотоиндуцированном отклике при температурах  $T > 200 \text{ К}$  следует связать с тем фактом, что затухание данной моды является сильной функцией температуры и в упомянутом выше температурном интервале фонон является передемпфированным. В то же время нет никаких указаний на то, что частота фонона смягчается при переходе. Некоторое увели-

чение частоты при понижении температуры, скорее всего, обусловлено ангармоничностью решетки.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Температурная зависимость релаксационной динамики свидетельствует о том, что в манганитах лантана  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  существуют два вклада с сильно различающимися временами жизни. Быстрая компонента релаксации с временами жизни порядка сотен фемтосекунд достигает своего максимума в области перехода диэлектрик–металл, и ее вклад увеличивается с понижением температуры. Медленная компонента с временами жизни порядка десятков пикосекунд также демонстрирует экстремум (минимум) в области перехода. Двухкомпонентный характер релаксации, соотношение вкладов в котором меняется при переходе, свидетельствует об изменении характера полярона, ответственного за проводимость в данном материале.

Как выше, так и ниже температуры перехода в фотоиндуцированном отклике существуют быстрые осцилляции, приписанные когерентным фононам. Из этого факта следует, что при переходе нет изменения структуры решетки. Однако следует отметить, что, несмотря на то что частота этих осцилляций с понижением температуры меняется незначительно, их затухание (расфазировка) значительно уменьшается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №01-02-1640), гранта НАТО для проведения совместных научных исследований (PST.GLG.978935), а также фонда Гумбольдта (Германия).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
2. Э. Л. Нагаев, *УФН* **166**, 577 (1996).
3. A. S. Alexandrov and A. M. Bratkovsky, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 1989 (1999).
4. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрябин, *УФН* **171**, 121 (2001).
5. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, *УФН* **171**, 833 (2001).

6. J. Shah, *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconducting Nanostructures*, Springer-Verlag, Telos (1998).
7. О. В. Мисочко, ЖЭТФ **119**, 285 (2001).
8. J. Demsar, L. Forro, H. Berger, and D. Mihailovic, Phys. Rev. B **66**, 041101 (2002).
9. T. Ogasawara, M. Ashida, N. Motoyama et al., Phys. Rev. B **63**, 113105 (2001).
10. J. Demsar, K. Biljakovic, and D. Mihailovic, Phys. Rev. Lett. **83**, 800 (1999).
11. О. В. Мисочко, Н. Георгиев, Т. Декорси, М. Хелм, Письма в ЖЭТФ **75**, 768 (2002).
12. V. I. Kudinov, A. I. Kirilyuk, N. M. Kreines et al., Phys. Lett. A **151**, 358 (1990).
13. E. Kaidashev, V. Dneprovski, D. Breus, and R. N. Sheftal, J. Supercond. **13**, 407 (2000).
14. M. Quijada, J. Cerne, J. R. Simpson et al., Phys. Rev. B **58**, 16093 (1998).
15. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, В. Е. Архипов и др., ФТТ **41**, 475 (1999).
16. E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
17. M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 1957 (1998).
18. Y. Moritomo, A. Machida, S. Mori et al., Phys. Rev. B **60**, 9220 (1999).
19. A. L. Rakhmanov, K. I. Kugel, Ya. M. Blanter, and M. Yu. Kagan, Phys. Rev. B **63**, 174424 (2001).
20. J. H. Zhao, H. P. Kunkel, X. Z. Zhou, and Gwyn Williams, Phys. Rev. B **66**, 184428 (2002).
21. L. Martin-Carron, A. De Andres, J. Martinez-Lope et al., Phys. Rev. B **66**, 174303 (2002).