

02.08

Влияние примесей Mn, Fe и Co на электронные и магнитные свойства слоистых оксихалькогенидов LaCuSO и LaCuSeO по данным FLAPW-GGA расчетов

© В.В. Банников, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 1 ноября 2011 г.)

Первопринципным методом FLAPW-GGA выполнен прогноз электронных и магнитных свойств оксихалькогенидов LaCuSO и LaCuSeO со слоистой структурой типа ZrCuSiAs, допированных примесными атомами $M = \text{Mn, Fe и Co}$. Показано, что частичное замещение в структуре исходной матрицы атомов меди атомами $3d^{n<9}$ металлов приводит к переходу оксихалькогенидов — немагнитных полупроводников — в состояние магнитного полуметалла со 100% спиновой поляризацией прифермиевских электронов. При этом магнитные и проводящие свойства систем $\text{LaCu}_{1-x}\text{M}_x\text{S}(\text{Se})\text{O}$ определены состояниями блоков $[\text{Cu}_2(\text{S,Se})_2]$ с магнитными примесями, разделенных немагнитными полупроводниковыми блоками $[\text{La}_2\text{O}_2]$.

Работа поддержана РФФИ (проект 11-03-00053).

1. Введение

Открытие [1] семейства FePn сверхпроводников (где Pn — пниктогены) с критическими температурами перехода до $T_C \sim 56 \text{ K}$ стимулировало поиск родственных сверхпроводящих материалов и изучение их свойств, см. обзоры [2–6]. К сегодняшнему дню обнаружены и интенсивно исследуются несколько групп таких соединений, в том числе AFePn , AFe_2Pn_2 (111 и 122 фазы, где A — щелочные или щелочноземельные металлы), $\text{LnFePnO}(\text{F})$ (1111 фазы, где Ln — редкоземельные металлы). Известен также ряд более сложных сверхпроводящих фаз, например $\text{Sr}_4\text{M}_2\text{Fe}_2\text{Pn}_2\text{O}_6$ (21113 фазы, где M — $3d$ -металлы [7]).

Важно подчеркнуть, что среди представителей этих групп материалов, помимо сверхпроводящих систем, известно большое число полупроводников, например, 1111 фазы YZnAsO , LaCuSeO , LaCuSO и т.д. (обзоры [8–11]), которые рассматриваются как перспективные материалы для оптоэлектроники [11–16]. Недавно было обнаружено, что комплекс функциональных свойств полупроводниковых 1111-фаз может быть существенно расширен за счет введения в эти немагнитные матрицы примесных атомов магнитных $d^{n<9}$ металлов [12].

В последнее время, наряду с упомянутыми FePn материалами, большое внимание привлекают новые родственные т.н. FeCh сверхпроводники (где Ch — халькогены): 11 (типа FeSe , обзор [13]) и 122 фазы (типа AFe_2Ch_2 , обзор [14]), а также полупроводниковые 1111 фазы типа LnCuChO [15–19].

В настоящей работе сообщаются первые результаты исследования возможности модификации свойств слоистых немагнитных оксихалькогенидов типа 1111 LaCuSO и LaCuSeO при их допировании магнитными $3d$ -атомами $M = \text{Mn, Fe и Co}$. Выбор указанных систем позволяет определить влияние примесных $3d$ -атомов

на электронные и магнитные свойства оксихалькогенидов в зависимости от: (1) типа исходной матрицы (LaCuSO или LaCuSeO) или (2) типа $3d$ -допанта ($M = \text{Mn, Fe, Co}$).

2. Модели и метод расчета

Оксихалькогениды LaCuSO и LaCuSeO имеют тетрагональную слоистую структуру типа ZrCuSiAs (простр. группа $P4/nmm$, $Z = 2$), составленную чередующимися блоками $\dots[\text{La}_2\text{O}_2]/[\text{Cu}_2(\text{S,Se})_2]/[\text{La}_2\text{O}_2]$ (рис. 1). Позиции атомов в ячейке: $\text{La} — 2c(1/4, 1/4, z_{\text{La}})$; $\text{Cu} — 2b(3/4, 1/4, 1/2)$; $\text{Se}(\text{S}) — 2c(1/4, 1/4, z_{\text{Se}(\text{S}))}$; $\text{O} —$

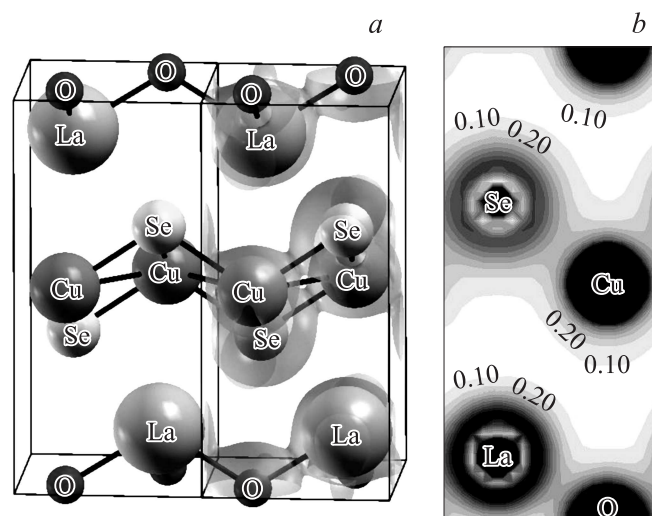


Рис. 1. а) Фрагмент структуры LaCuSeO и изо-электронное ($\rho = 0.05 \text{ e/\text{Å}}$) распределение электронной плотности. б) Карта электронной плотности в плоскости (400).

$2a(3/4, 1/4, 0)$, где z_{La} и $z_{Se(S)}$ — так называемые внутренние координаты.

Для изучения эффектов замещения $Cu \rightarrow (Mn, Fe, Co)$ использованы 72-атомные $(3 \times 3 \times 1)$ ячейки $La_{18}Cu_{18}S(Se)_{18}O_{18}$, где два атома Cu замещали магнитными атомами $M = Mn(d^5), Fe(d^6)$ и $Co(d^7)$. Таким образом, номинальный состав легированных систем — $LaCu_{0.89}M_{0.11}S(Se)O$. В выбранных ячейках примесные атомы M располагали на максимально возможном расстоянии друг от друга ($d_{M-M} \sim 8.4 \text{ \AA}$), чтобы минимизировать взаимодействие между ними и рассматривать их как изолированные центры.

Расчеты выполнялись полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k [20]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала в форме PBE [21]. Радиусы атомных muffin-tin-сфер составляли: 2.5 а.е. для La, 1.6 а.е. для O и 2.0 а.е. для Se, S, Cu и $M = Mn-Co$. Набор плоских волн K_{max} определялся как $R_{MT}K_{max} = 7.0$, значение $E_{cut-off}$ было выбрано -6.0 Ry . Интегрирование по зоне Бриллюэна осуществлялось методом тетраэдров [22] с использованием сетки $(5 \times 5 \times 8)$ для 25 k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Критерий сходимости составлял 0.0001 Ry для полной энергии и $0.001 e$ для электронного заряда. Расчеты выполнены в немагнитном и магнитном вариантах; в последнем случае предполагался ферромагнитный тип спинового упорядочения.

3. Результаты и обсуждение

Оптимизированные структурные параметры базисных фаз ($LaCuSO$ и $LaCuSeO$) по данным наших FLAPW-GGA расчетов приведены в табл. 1. Видно, что полученные результаты неплохо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, причем при переходе $LaCuSO \rightarrow LaCuSeO$ параметры решетки a и c растут. Это легко объясняется ростом ионного радиуса халькогена: $R(S^{2-}) = 1.82 \text{ \AA} < R(Se^{2-}) = 1.93 \text{ \AA}$. С другой стороны, изменение параметра $(a^{LaCuSeO} - a^{LaCuSO}) / a^{LaCuSeO} = 1.7\%$ оказывается меньше, чем параметра

Таблица 1. Оптимизированные параметры решетки (a и c , в \AA) и внутренние координаты z_{La} и z_{Ch} халькогенидов $LaCuChO$ ($Ch = S, Se$) по данным FLAPW-GGA расчетов

Система	a^*	c^*	z_{La}^*	z_{Ch}^*	
$LaCuSO$	4.004	8.582	0.1472	0.3414	
	(3.994 [16]; 3.996 [23]; 3.995 [24])	(8.521 [16]; 8.517 [23]; 8.512 [24])	(0.1476 [16]; 0.1478 [23]; 0.1475 [24])	(0.3377 [16]; 0.3390 [23]; 0.3374 [24])	
	$LaCuSeO$	4.073	8.790	0.1409	0.3331
	(4.067 [15]; 4.067 [16]; 4.066 [19])	(8.798 [15]; 8.801 [16]; 8.812 [19])	(0.1396 [16])	(0.3302 [16])	

* В скобках приводятся имеющиеся экспериментальные данные.

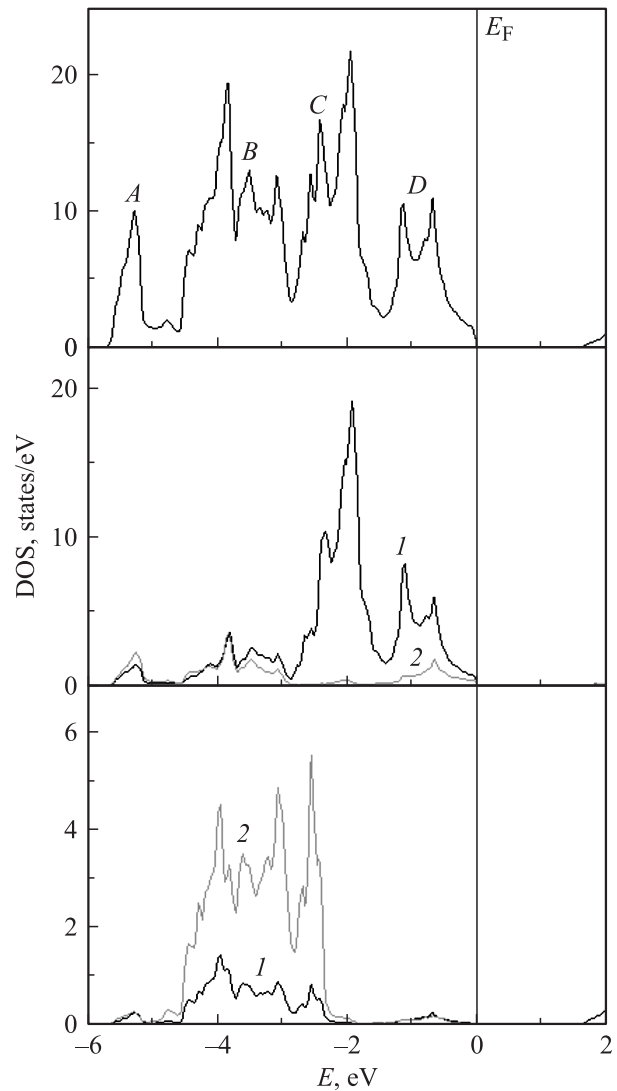


Рис. 2. Полная (вверху) и парциальные плотности электронных состояний $LaCuSeO$. Цифрами обозначены — средняя панель: 1 — Cu-3d; 2 — Se-4p; нижняя панель: 1 — La-5d; 2 — O-2p парциальные вклады.

$(c^{LaCuSeO} - c^{LaCuSO}) / c^{LaCuSeO} = 2.4\%$. Иными словами, в зависимости от типа халькогена ($S \rightarrow Se$) происходит анизотропная деформация кристаллической решетки 1111 фазы, когда растяжение по оси z оказывается значительнее, чем в плоскости xu . Этот факт неоднократно отмечался для других 1111 фаз [2–6,8–11] и обусловлен анизотропией межатомных связей, т.е. наличием „смешанной“ системы ковалентно-ионных межатомных взаимодействий внутри структурных блоков, тогда как соседние блоки взаимодействуют между собой за счет ионных связей (также см. ниже).

Особенности электронного строения базисных фаз обсудим на примере оксиселенида $LaCuSeO$, полные и парциальные плотности электронных состояний (ПС) которого, рассчитанные для оптимизированных значений структурных параметров, приводятся на рис. 2. Вид-

но, что нижняя часть валентной полосы LaCuSeO (пик А в области $\sim 5, 5$ eV ниже уровня Ферми E_F) составлена преимущественно состояниями Se-4p-типа. Следующий пик В образован за счет вкладов O-2p, Se-4p, Cu-3d, а также 5d-состояний лантана, которые ответственны за формирование ковалентных связей Cu-Se и La-O в структурных блоках $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]$ и $[\text{La}_2\text{O}_2]$ соответственно, см. рис. 1. Наконец, основной вклад в верхние пики С и D дают Cu-3d состояния с незначительной примесью Se-4p-состояний. Дно зоны проводимости формируют 5d и 4f состояния лантана. Таким образом, прифермиевская область валентного спектра, ответственная за электронные свойства, определяется преимущественно состояниями блоков $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]$, тогда как блоки $[\text{La}_2\text{O}_2]$ играют роль т.н. „зарядовых резервуаров“, см. обзоры [2–6]. Это нетрудно понять, принимая во внимание формальные степени окисления атомов: La^{3+} , O^{2-} , Cu^{1+} , и Se^{2-} . Тогда ионная формула кристалла может быть представлена как $[\text{La}_2^{3+}\text{O}_2^{2-}]^{2+}[\text{Cu}_2^+\text{Se}_2^{2-}]^{2-}$, что подразумевает перенос заряда ($2e$) от блоков $[\text{La}_2\text{O}_2]$ к блокам $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]$ с образованием между ними ионной связи (рис. 1).

Сходную структуру валентного спектра имеет LaCuSO (см. также [25]). Обе фазы являются полупроводниками; ширины запрещенной щели (ЗЩ) по данным наших расчетов составляют 1.632 eV для LaCuSO и 1.496 eV для LaCuSeO, уменьшаясь при переходе $\text{LaCuSO} \rightarrow \text{LaCuSeO}$ в согласии с данными экспериментов [15,26]. Отметим, что систематическое занижение величин ЗЩ (их экспериментальные значения для LaCuSO и LaCuSeO составляют 3.14 eV и 2.82 eV [15]) является известной [27] особенностью расчетов в рамках теории функционала электронной плотности.

Обсудим влияние примесных 3d-атомов на электронные и магнитные свойства оксихалькогенидов LaCuSeO и LaCuSO. В рамках качественной модели жесткой зоны можно ожидать, что частичное замещение Cu на Mn, Fe, Co приведет к уменьшению электронной концентрации в системе, что будет сопровождаться сдвигом E_F вниз по шкале энергий в область занятых прифермиевских Cu-3d-состояний и переходом допированных систем из полупроводникового в металлоподобное состояние. Расчеты демонстрируют принципиально иную картину.

Примесь Fe в LaCuSO и LaCuSeO. На рис. 3 приведены спиновые ПС систем $\text{LaCu}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{SO}$ и $\text{LaCu}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{SeO}$. Видно, что для обеих систем Fe 3d-состояния расщепляются на подполосы $3d^{\uparrow}$ - $3d^{\downarrow}$ спиновых состояний. Высокоспиновые Fe $3d^{\uparrow}$ -состояния примешиваются к краям валентных полос матриц и полностью заполнены. Наоборот, Fe $3d^{\downarrow}$ -состояния локализованы в области ЗЩ исходных матриц и являются частично заполненными. В результате спектр обеих систем $\text{LaCu}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{SO}$ и $\text{LaCu}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{SeO}$ содержит запрещенную щель для проекции спина „вверх“ (плотность состояний на уровне Ферми $N^{\uparrow}(E_F) = 0$), но имеет металлоподобный вид для проекции спина „вниз“ ($N^{\downarrow}(E_F) > 0$). Таким образом, эти системы

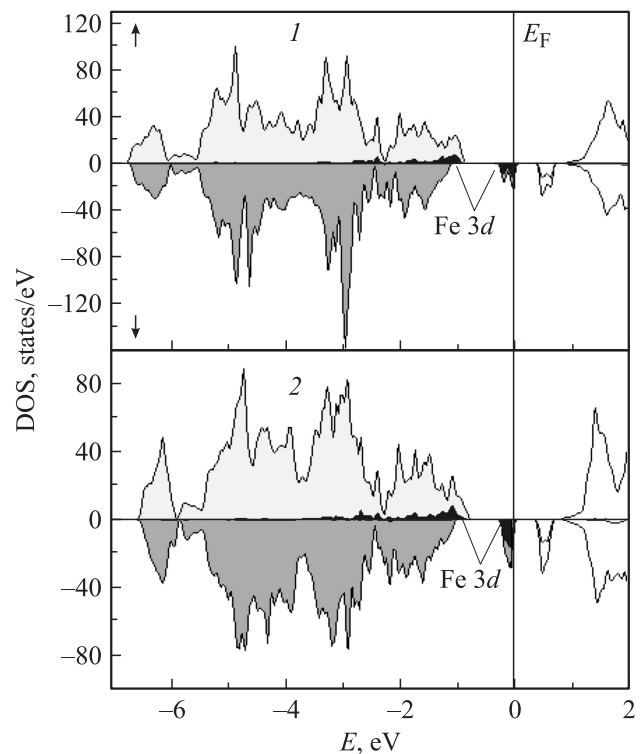


Рис. 3. Плотности спиновых состояний систем $\text{LaCu}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{SO}$ (1) и $\text{LaCu}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{SeO}$ (2). Выделены вклады состояний примесных атомов Fe.

относятся к магнитным полуметаллам (МПМ), которые обладают 100% поляризацией спиновой плотности на уровне Ферми: $P = \{N^{\downarrow}(E_F) - N^{\uparrow}(E_F)\} / \{N^{\downarrow}(E_F) + N^{\uparrow}(E_F)\} = 1$. Как известно, МПМ представляют большой интерес как материалы для спинтроники, обзоры [28,29].

Полные (в расчете на ячейку) и атомные магнитные моменты (ММ) этих систем приведены в табл. 2. Видно, что наибольшие ММ ($\sim 2.5 \mu_B$) локализованы на атомах Fe; незначительные индуцированные ММ ($\sim 0.02-0.03 \mu_B$) возникают на ближайших к магнитной примеси атомах халькогенов. Таким образом, в моделируемых системах магнитными становятся лишь блоки $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]$ с магнитными примесями, тогда как блоки $[\text{La}_2\text{O}_2]$ остаются немагнитными.

Таблица 2. Магнитные моменты примесных атомов M (μ , в μ_B), полные магнитные моменты (μ_{tot} , в $\mu_B/\text{ячейка}$) и плотности электронных состояний на уровне Ферми $N_{\uparrow}(E_F)$ (в states/eV) в системах $\text{LaCu}_{0.89}M_{0.11}\text{SeO}$ ($M = \text{Mn, Fe, Co}$) и $\text{LaCu}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{SO}$

Система	$\mu(M)$	μ_{tot}	$N_{\uparrow}(E_F)$
$\text{LaCu}_{0.89}\text{Mn}_{0.11}\text{SeO}$	3.26	8.0	9.99
$\text{LaCu}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{SeO}$	2.51	6.03	4.42
$\text{LaCu}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{SeO}$	1.61	4.0	0.55
$\text{LaCu}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{SO}$	2.52	6.02	4.40

Расчеты показали, что изменение типа халькогена ($S \leftrightarrow Se$), а также структурных параметров (постоянных решетки и внутренних координат) не меняет общий тип спиновых состояний систем и сводится в основном к незначительным изменениям распределений прифермиевских $Fe\ 3d^1$ -состояний (рис. 3). Для $LaCu_{0.89}Fe_{0.11}SO$ и $LaCu_{0.89}Fe_{0.11}SeO$ получены близкие значения полных и атомных магнитных моментов, а также ПС на уровне Ферми (табл. 2). Таким образом, можно заключить, что наиболее существенную роль в изменении электронных и магнитных свойств полупроводниковых оксихалькогенидов будет играть тип примесных магнитных ионов. Эту ситуацию мы рассмотрим на примере систем $LaCu_{0.89}M_{0.11}SeO$, где $M = Mn, Fe, Co$.

Примеси Mn, Fe и Co в $LaCuSeO$. На рис. 4 представлены спиновые ПС систем $LaCu_{0.89}M_{0.11}SeO$, где

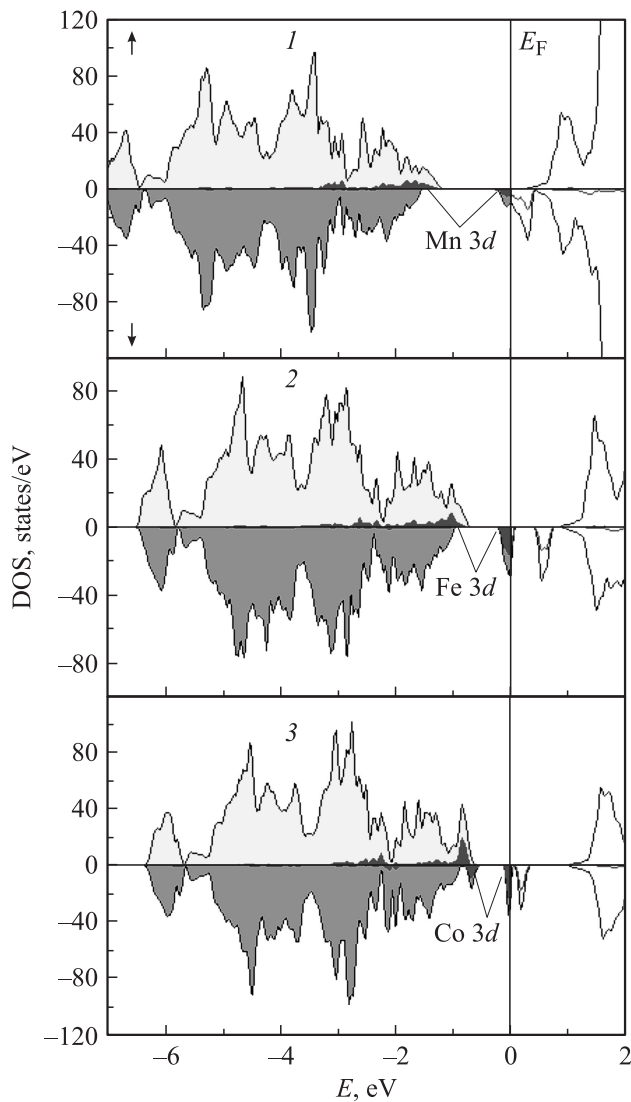


Рис. 4. Плотности спиновых состояний систем $LaCu_{0.89}Mn_{0.11}SeO$ (1), $LaCu_{0.89}Fe_{0.11}SeO$ (2) и $LaCu_{0.89}Co_{0.11}SeO$ (3). Выделены вклады состояний примесных атомов $M = Co, Fe, Mn$.

$M = Mn, Fe, Co$. Видно, что хотя спектры всех систем имеют вид, характерный для МПМ, в зависимости от типа примеси имеется ряд существенных отличий. В частности, в ряду примесей $Mn \rightarrow Co$ происходит заметное уменьшение расщепления $M-3d^{1,1}$ -состояний, обусловленное различием величины внутриатомного обмена для разных $3d$ -металлов. Кроме того, наблюдается качественная перестройка прифермиевских $M-3d^1$ -состояний. Так, для $LaCu_{0.89}Mn_{0.11}SeO$ $Mn-3d^1$ -состояния вблизи E_F образуют частично заполненную единую полосу, тогда как для $LaCu_{0.89}Fe_{0.11}SeO$ $Fe-3d^1$ -состояния расщеплены на две компоненты — частично заполненную нижнюю, составленную z^2 - и xy -состояниями, и лежащую выше E_F подполосу, составленную x^2-y^2 , xz -, yz -состояниями. Для $LaCu_{0.89}Co_{0.11}SeO$ $Co-3d^1$ -состояния образуют три подполосы: заполненную нижнюю (z^2), частично заполненную среднюю (x^2-y^2 , xy) и верхнюю (xz , yz). Помимо этого, в ряду $LaCu_{0.89}Mn_{0.11}SeO \rightarrow LaCu_{0.89}Co_{0.11}SeO$ имеет место резкое падение величины $N_{\downarrow}(E_F)$, а также магнитных моментов примесных атомов (табл. 2). Отметим также, что для этой фазы спектр $Co-3d^1$ -состояний вблизи E_F близок к таковому, характерному для недавно предложенной [30] группы новых магнитных материалов — так называемых бесщелевых магнитных полуметаллов (spin gapless semi-metals [30]). Для этих материалов, как и для обычных бесщелевых полупроводников, возбуждение электронов из валентной полосы в зону проводимости осуществляется без затрат энергии, но электроны в зоне проводимости обладают 100% спиновой поляризацией. Следовательно, можно ожидать высокую чувствительность подобных материалов к таким внешним воздействиям, как механическое давление, магнитные поля и т.д., что открывает перспективы для их практических приложений.

4. Заключение

С использованием первопринципного метода FLAPW-GGA впервые изучены электронные и магнитные свойства слоистых оксихалькогенидов $LaCuSO$ и $LaCuSeO$, допированных атомами Mn, Fe и Co. Установлено, что частичное замещение в структуре исходной матрицы атомов меди атомами $3d^{n<9}$ металлов приводит к переходу оксиселенидов в магнитное состояние со 100% спиновой поляризацией прифермиевских электронов, и спектр допированных систем принимает вид, характерный для магнитных полуметаллов. Основной вклад в общий магнитный момент допированных систем вносят ММ примесных атомов. Наиболее существенную роль в регулировании электронных и магнитных свойств оксихалькогенидов будет играть тип примесных магнитных ионов.

В целом моделируемые системы $LaCu_{0.89}M_{0.11}S(Se)O$ можно описать как магнитные полуметаллы, где магнитные и проводящие свойства определяются состоя-

ниями блоков $[\text{Cu}_2(\text{S,Se})_2]$ с магнитными примесями, разделенных немагнитными полупроводниковыми блоками $[\text{La}_2\text{O}_2]$.

Представляется, что дальнейшая модификация свойств предложенной группы новых слоистых магнитных материалов может быть связана с изменением концентрации допантов, с учетом возможных эффектов их кластеризации, а также присутствием решеточных дефектов. Можно предположить, что в последнем случае возникающий избыток электронной концентрации может привести к заполнению прифермиевской зоны и переходу системы из состояния МПМ в состояние магнитного полупроводника.

Список литературы

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [2] М.В. Садовский. *Успехи физ. наук* **178**, 1243 (2008).
- [3] А.Л. Ивановский. *Успехи физ. наук* **178**, 1273 (2008).
- [4] Z.A. Ren, Z.X. Zhao. *Adv. Mater.* **21**, 4584 (2009).
- [5] J.A. Wilson. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 203 201 (2010).
- [6] D.C. Johnson. *Adv. Phys.* **59**, 803 (2010).
- [7] А.Л. Ивановский. *Успехи химии.* **79**, 3, (2010).
- [8] A.T. Nientiedt, W. Jeitschko. *Inorg. Chem.* **37**, 386 (1998).
- [9] D. Johrendt, R. Pottgen. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 4782 (2008).
- [10] R. Pöttgen and D. Johrendt. *Z. Naturforsch. B* **63**, 1135 (2008).
- [11] T.C. Ozawa, S.M. Kauzlarich. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**, 033 003 (2008).
- [12] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *Solid State Comm.* **150**, 2069 (2010).
- [13] M.K. Wu, F.C. Hsu, K.W. Yeh, T.W. Huang, J.Y. Luo, M.J. Wang, H.H. Chang, T.K. Chen, S.M. Rao, B.H. Mok, C.L. Chen, Y.L. Huang, C.T. Ke, P.M. Wu, A.M. Chang, C.T. Wu, T.P. Perng. *Physica C* **469**, 340 (2009).
- [14] A.L. Ivanovskii. *Physica C* **471**, 409 (2011).
- [15] K. Ueda, K. Takafuji, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono, H. Hiramatsu, M. Hirano, N. Hamada. *J. Appl. Phys.* **102**, 113 714 (2007).
- [16] H. Hiramatsu, H. Yanagi, T. Kamiya, K. Ueda, M. Hirano, H. Hosono. *Chem. Mater.* **20**, 326 (2008).
- [17] K. Ueda, H. Hosono, N. Hamada. *J. Appl. Phys.* **98**, 043 506 (2005).
- [18] H. Hiramatsu, K. Ueda, K. Takafuji, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono. *Appl. Phys. A*, **79**, 1517 (2004).
- [19] T. Ohtani, M. Hirose, T. Sato, K. Nagaoka, M. Iwabe. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 316 (1993).
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen et al. In: WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties / Ed. K. Schwarz. Techn. Universitat Wien. (2001).
- [21] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [22] P.E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Anderson. *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
- [23] K. Ueda, K. Takafuji, H. Hosono. *J. Sol. St. Chem.* **170**, 182 (2003).
- [24] S. Koyano, K. Takase, Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, O. Shoji, K. Sato, Y. Takahashi, Y. Takano, K. Sekizawa. *J. Alloys Comp.* **408-412**, 95 (2006).
- [25] K. Ueda, H. Hosono, N. Hamada. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 5179 (2004).
- [26] K. Ueda, H. Hiramatsu, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono. *Thin Solid Films* **496**, 8 (2006).
- [27] J. Robertson, K. Xiong, S.J. Clark. *Thin Solid Films*, **496**, 1 (2006).
- [28] H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V.A. Dinh, P.H. Dederichs. *Phys. Stat. Sol. (a)* **204**, 15 (2007).
- [29] А.Л. Ивановский. *Успехи физ. наук* **177**, 1083 (2007).
- [30] X. L. Wang. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 156 404 (2008).