

# 钛基多孔氧化锡纳米结构的制备\*

韩卫清 周 刚 王连军<sup>†</sup> 孙秀云 李健生

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

**摘要:** 研究了采用电沉积和阳极氧化方法在钛基上制备多孔氧化锡纳米结构的技术. 在 3mm 厚的钛片上, 采用电沉积的方法首先预沉积镍层, 然后沉积 1 $\mu$ m 厚高纯度锡膜作为阳极浸入 0.5mol/L 草酸溶液中, 在直流恒压 5V 条件下, 进行电化学氧化 5min. 电化学氧化处理后, 分别采用扫描电镜和 X 射线衍射仪对样品进行了平面、横断面形貌观察和氧化产物分析. 结果表明, 在钛基上形成了一层厚约 1 $\mu$ m、孔径 70nm、孔间距 80nm 的多孔氧化亚锡薄膜, 这种多孔结构薄膜可以进一步在空气中加热 500 $^{\circ}$ C 处理 2h, 制成钛基氧化锡多孔材料, 它也可作为制备钛基纳米复合材料的模板.

**关键词:** 阳极氧化; 钛基氧化锡; 纳米孔

**EEACC:** 2520E

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)12-2134-05

## 1 引言

二氧化锡是一种重要的 n 型宽带隙半导体, 能隙约为 3.6eV. 二氧化锡具有良好的催化、气敏和耐腐蚀性能, 已广泛应用于光化学、电子学、电化学和生物学等学科相关的固体气敏传感器、透明导电电极、二次锂电池和光电器件等<sup>[1~4]</sup>. 纳米级氧化锡和体材料相比具备更优异的物理化学性质, 促使氧化锡纳米材料的研究非常活跃. 目前, 纳米氧化锡制备大多采用溶液法、水热法、溶胶热解法、气相沉积法、低温固相合成法等方法, 并已经制备出纳米点<sup>[5]</sup>、纳米线<sup>[6]</sup>、纳米棒<sup>[7]</sup>等材料.

纳米氧化锡在电极和气敏材料应用中发展很慢, 这是由于氧化锡属于半导体材料, 在作为电极或气敏材料时很难烧结, 在掺杂烧结时也很难做到两者兼顾. 但近十年来, 随着溶胶凝胶、静压成型和合理的添加剂等新工艺的相继出现, 使得生产的电极基本上能达到工业生产要求, 但是传统制作电极和气敏元件方法破坏了氧化锡的纳米特性, 出现纳米晶团聚现象.

随着自组织技术的发展, 纳米材料的制备得到了很大进展, 即利用现有特殊材料在一定条件下的自组织特性获取纳米材料, 如在硅基上自组织生长量子点技术制备锗化硅纳米点<sup>[8]</sup>, 自组织法制备纳米结构中的发展趋势是用自组织法制模板, 然后采用模板利用物理或化学方法获得纳米结构材料. 近几年来, 国内外有不少学者利用阳极氧化技术制备多孔型硅、氧化铝模板, 然后制备纳米材料<sup>[9,10]</sup>. 关

于阳极氧化铝制备和生成机理的研究已经相当深入, Keller<sup>[11]</sup>等人最先提出一种几何结构模型描述多孔型氧化铝的结构. 他们认为多孔型氧化铝包含两层, 即与铝基相邻的阻挡层和外表面的多孔层. 阻挡层一般是非晶结构, 多孔层一般被表征为六度对称分布的垂直孔列阵, 孔垂直于衬底表面. 孔径的大小主要取决于电解液的浓度、电化学氧化时间和外加电压. 传统多孔氧化铝主要集中在单晶铝基上实现自组织过程, 然后把制备的氧化铝多孔膜从单晶铝衬底上剥离下来, 开展各种应用研究. 近几年来, 纳米孔材料的制备研究不断扩展深入, 一是在材料制备方面不断扩展, 先后制备了氧化钛<sup>[12]</sup>、氧化铈<sup>[13]</sup>、二氧化硅<sup>[14]</sup>、三氧化钨<sup>[15]</sup>、氧化锌<sup>[16]</sup>、磷化铟<sup>[17]</sup>、氧化铪<sup>[18]</sup>等纳米孔材料; 二是在基体复合材料制备方面不断发展. Chu 等人<sup>[19]</sup>在玻璃基体上制备二氧化钛纳米材料, 首先在玻璃表面沉积一层掺锡氧化铟薄膜, 再沉积一层铝膜, 然后进行阳极氧化形成纳米级多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层, 在 5% 磷酸水溶液中进行扩孔和溶去阻挡层, 再采用溶胶-凝胶, 300 $^{\circ}$ C 热解方法在孔壁及表层形成 TiO<sub>2</sub> 覆盖层, 然后采用机械打磨方法除去表层 TiO<sub>2</sub>, 再在 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 3% CrO<sub>3</sub> 溶液中, 80 $^{\circ}$ C 条件下溶解 5min 除去 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 得到玻璃基体纳米级 TiO<sub>2</sub> 空心柱. 另外还有在硅基体上制备碳化硅<sup>[20]</sup>、氧化铝<sup>[21,22]</sup>、氧化铝钼合金<sup>[23]</sup>、铁合体<sup>[24]</sup>等纳米材料; 在钛基体上制备氧化铝、磷化钙复合纳米材料<sup>[25]</sup>, 在钛和镍基体上沉积硒化镉纳米点<sup>[26]</sup>等材料.

相对硅、氧化铝纳米材料研究, 阳极氧化纳米氧

\* 高等学校博士学科点专项基金(批准号: B20020288015)和南京理工大学博士生创新基金资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: wanglj@mail.njust.edu.cn

2006-06-05 收到, 2006-08-13 定稿

化锡孔材料的制备和生成机理研究较少,且国内外还没有学者进行阳极氧化制备基体氧化锡纳米材料的研究.我们选择钛作为基体,是因为钛金属具有良好的导电性、耐腐蚀性和较好机械强度,具备铂金属一些物理和化学性质;特别是在电极制备上逐渐代替价格昂贵铂金属,是铂电极的理想替代材料.研究发现钛基涂层电极的性能与铂电极的性能相近,Ti/Ru 电极已经成功替代传统的铂电极而应用于电解氯碱工业.另外李平等<sup>[25]</sup>采用电子束蒸发法在钛基体上沉积一层铝膜,然后利用钛基铝膜作为阳极在醋酸钙( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )和磷酸二氢钠甘油酯( $\text{C}_3\text{H}_7\text{Na}_2\text{O}_6\text{P} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )水溶液中进行电化学氧化.氧化后前驱体在  $212^\circ\text{C}$ ,  $2.0\text{MPa}$  压力下,加热处理 8h 得到钛基氧化铝、磷化钙复合纳米材料.

阳极氧化钛基锡膜,在优化氧化条件下,即电解液浓度  $0.5\text{mol/L}$ ,外加电压  $5\text{V}$ ,氧化时间  $5\text{min}$  条件下,可以得到  $70\text{nm}$  左右孔径的纳米孔结构.本文的研究方法是将阳极氧化纳米氧化亚锡孔材料制备技术移植到钛基上,在钛基上形成氧化亚锡多孔膜,并利用氧化前驱体,在空气中  $500^\circ\text{C}$  条件下加热处理  $2\text{h}$ ,制备钛基二氧化锡多孔膜;同时也可以采用各种物理化学方法,将氧化亚锡多孔膜作为模板制备钛基纳米多孔复合材料,或在钛基上制备纳米量子点.这对纳米电子学、光电子学将有重大意义.

## 2 实验

### 2.1 实验设备和分析仪器

直流电源,APR3005 型直流稳压器(深圳龙威仪器有限公司);阳极氧化表征:JEOL JSM-6380LV 扫描电镜(日本),LEO-1530 场发射扫描电镜(德国),Bruker8 D(德国)ADVANCE-X 射线衍射仪.

### 2.2 实验装置和实验过程

首先将钛片(南京斯迈柯特种金属装备有限公司出品,含量  $99.9\%$ ,尺寸  $1\text{cm} \times 5\text{cm} \times 0.1\text{cm}$ )进行化学脱脂,然后进行表面化学浸蚀.先预电沉积  $0.1\mu\text{m}$  厚镍;然后再沉积锡,锡层厚度控制在  $1\mu\text{m}$  左右;在无氧(氮气)、 $200^\circ\text{C}$  条件下,热处理  $2\text{h}$ ;用铝粉磨砂除去表面氧化层.放入浓度  $0.5\text{mol/L}$  草酸水溶液中,以 Pt 片作阴极,氧化电压由直流稳压稳流源提供,电压被恒定在  $5\text{V}$ ,电化学氧化  $5\text{min}$ .电化学氧化结束后,再在  $1.0\text{mol/L}$  草酸水溶液中,  $80^\circ\text{C}$  条件下进行  $10\text{min}$  扩孔和溶解去除阻挡层;样品用去离子水反复淋洗,以便清除掉吸附在膜表面和内部的溶液,从而增强膜的化学稳定性;在氮气中吹干;样品在空气中  $500^\circ\text{C}$  条件下加热处理  $2\text{h}$ .制备钛基氧化锡纳米孔结构的工艺流程如图 1 所示.

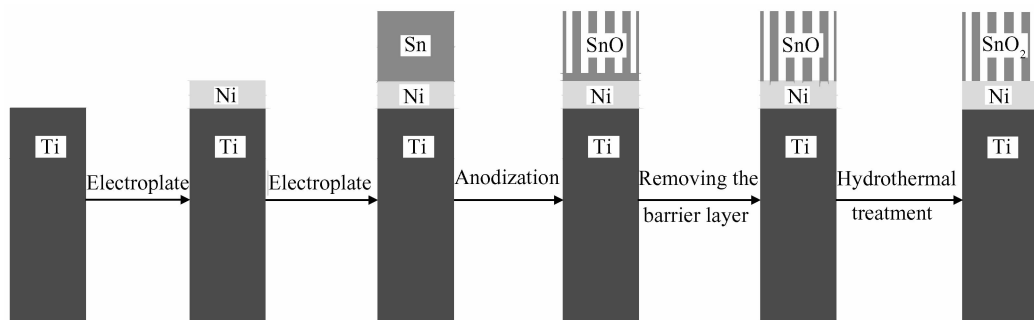


图 1 制备钛基氧化锡纳米孔的工艺步骤

Fig. 1 Procedure for fabricating nanometer  $\text{SnO}_2$  coatings on titanium

样品的形貌观察在扫描电子显微镜上完成,样品氧化和热解后晶形结构采用 X 射线衍射表征.实验所用阳极氧化装置图如图 2 所示.

## 3 结果与讨论

### 3.1 钛基氧化锡纳米有序孔的生成

电化学氧化制备纳米级多孔氧化膜往往需要剥离衬底后被作为模板应用,所以膜比较厚,一般在数微米或数十微米量级.如果将这种多孔膜移植到钛基上,应当考虑与钛平面技术匹配和氧化、热处理熔胀现象,其厚度不可太厚,我们选择在  $1\mu\text{m}$  左右.正

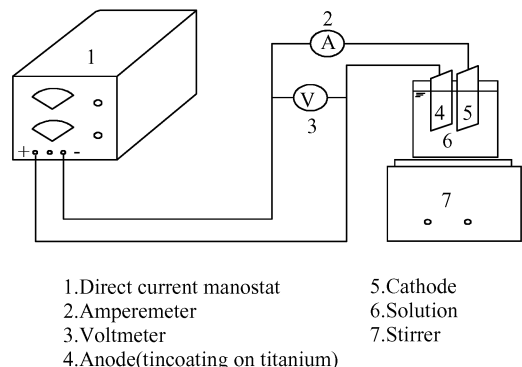


图 2 电化学氧化装置图

Fig. 2 Schematic diagram of electrochemical oxidation equipment

是由于膜的厚度较薄,孔垂直于钛基表面,后处理可有效降低多孔膜剥离. 这种方法是针对后续热处理提出的,如果制备钛基复合材料,样品勿需减薄. 图 3 是钛基体阴极沉积锡膜的 SEM 图. 图 4 是钛基体阴极沉积锡膜能谱图.

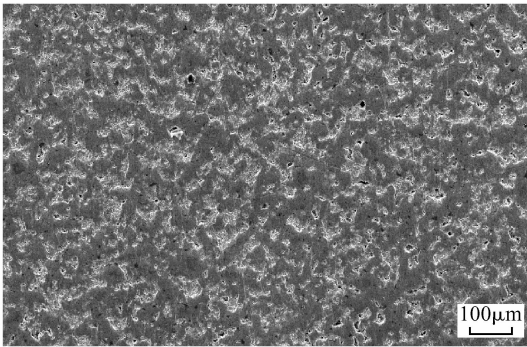


图 3 钛基体阴极沉积锡膜 SEM 图

Fig. 3 SEM micrograph of Sn thin film deposited on titanium after electroplate

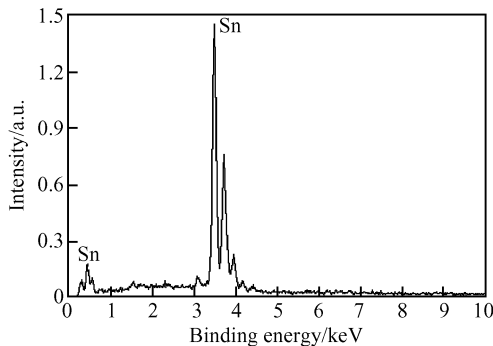


图 4 钛基体阴极沉积锡膜能谱图

Fig. 4 EDS result of Sn thin film deposited on titanium after electroplate

图 5 是钛基锡膜在阳极氧化后的 Fe-SEM 图. 图 6 是钛基锡膜在阳极氧化后能谱图. 我们进行了在不同水溶液中氧化实验,即中性( $\text{NaSO}_4$ )、强酸性( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、碱性( $\text{NaOH}$ )水溶液氧化实验,得出阳极氧化制备氧化亚锡纳米孔符合经典氧化溶解理论<sup>[11]</sup>. 目前,对阳极氧化制备氧化亚锡纳米孔材料机理和方法的研究较少,但对阳极氧化单晶铝生成机理和方法的研究较多. Masuda 等人曾经在阳极氧化处理单晶铝时<sup>[27]</sup>,通过降低温度、延长时间的办法,将腐蚀时间延长至 160h 来改善孔的自排列有序度. 另外还采用两步氧化法<sup>[10]</sup>、三步氧化法<sup>[28]</sup>改善孔的有序度. 即先在单晶铝基上氧化出一层多孔层和阻挡层的复合氧化铝膜,然后在 6wt%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和 1.8wt%  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  的混合溶液中将这层膜溶解掉,从而在铝基上得到一层类似经模板压制的有序小坑,接着再进行第二次阳极氧化或溶解,再进

行第三次氧化. 两步、三步氧化法是基于孔的有序度与孔的深度成正比的观点提出的,即孔越深,孔的有序度越高<sup>[11]</sup>. 本实验中锡层很薄,要得到高度有序孔,还需要由氧化工艺条件加以控制. 图 5 是在优化实验条件下,即电解液浓度为 0.5mol/L,外加电压为 5V,氧化时间为 5min 条件下,进行阳极氧化实验得到的晶片的 SEM 照片. 从图 5 中可以看出,孔的形状趋于圆形,孔径尺寸为 70nm 左右. 图中所示的每一个孔对应于一个“晶胞”(Cell),孔位于“晶胞”的中心,因此“晶胞”尺寸即孔间距大小从图 5 中可以测量出,为 80nm 左右. 通过在 Fe-SEM 照片中计算一定面积内的孔的个数,可得到孔的平均分布密度为  $6 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ ,比表面为  $94.2 \text{m}^2/\text{m}^2$ .

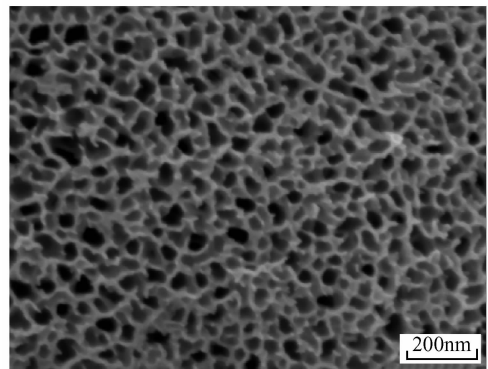


图 5 钛基锡膜在草酸溶液的氧化 Fe-SEM 图

Fig. 5 Fe-SEM images of plane of anodic Tin films formed in oxalic acid solution

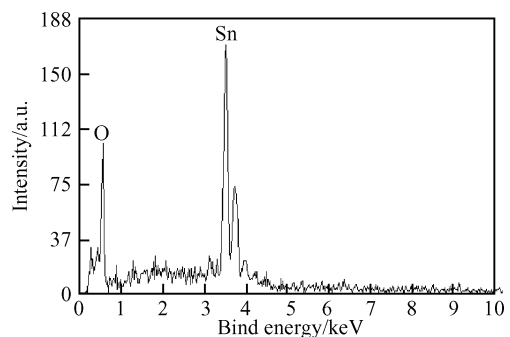


图 6 钛基锡膜在草酸溶液中的氧化 EDS 图

Fig. 6 EDS result of anodic tin films formed in oxalic acid solution

图 7 是在浓度为 0.5mol/L 电解液中氧化钛基锡膜横断面的 Fe-SEM 图片. 从图中可以清晰地分辨出多孔层结构,多孔层由一系列相互平行的柱状孔所构成,孔列的方向垂直于衬底. 由于在制备样品膜截面时出现损伤,使图中有些孔出现中断的痕迹,并且样品截面并非是一定严格取向的平面,因此孔间距存在某些差异. 根据图中所示标尺,可以估算出孔间距约为 80nm 左右. 另外,我们还进行了一系列实

验,结果表明实验的重复性很好,并且有序孔孔径和孔间距可以通过改变实验中的电化学参数进行调节.将多孔锡的氧化物的自组织生长移植到钛基上来,生长仍然有序.

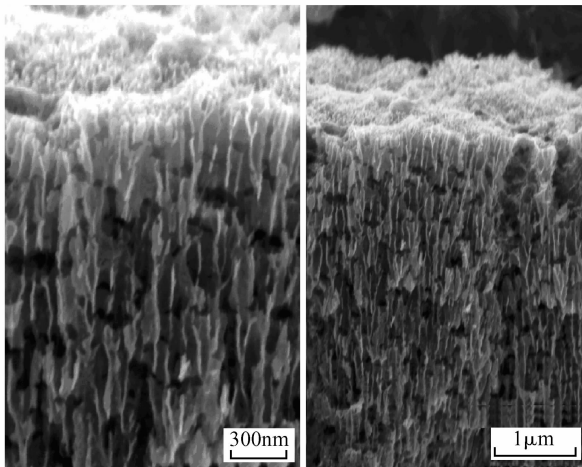


图 7 电化学氧化后横截面 Fe-SEM 图 电压 5V,草酸浓度 0.5mol/L,氧化时间 5min

Fig. 7 Fe-SEM images of cross-sections of tin oxides formed after 5min of polarization in 0.5mol/L oxalic acid at 5V

### 3.2 氧化条件和后续处理对纳米有序孔生成影响

电化学氧化钛基锡生成纳米孔的有序性和稳定性与电化学氧化电压、电化学氧化时间、电解液浓度和后续处理关系密切.

外加电压增加,电流密度增加,氧化层生成和溶解速度均增加,因电解质溶液中溶解性的阴离子( $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ )主要存在纳米孔底部<sup>[17]</sup>,外加电压增加主要影响纳米孔的深度和纳米孔的壁厚.

氧化时间的增加,电解质溶液阴离子攻击阳极表面的几率增加,造成原来无孔表面不断形成新孔,同时孔径不断扩大,孔的深度增加,也即氧化层厚度增加.

电解液浓度增加,溶液中起溶解作用的离子( $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ )浓度增加,单位面积攻击锡箔的表面溶解离子增加,造成锡箔表面纳米孔数量和孔径增加,同时纳米孔的纵向生成速度加快.

在阳极氧化钛基锡膜时,锡箔表面既有阳极产生高氧化性物质 $[\text{OH}, \text{O}]$ 氧化锡箔产生氧化亚锡( $\text{SnO}$ ),要想得到二氧化锡纳米孔结构必须采用热解方法转化为氧化锡(见图 8).钛基氧化亚锡( $\text{SnO}$ )在加热情况下,钛的熔张系数与半导体材料氧化亚锡熔张系数不同,容易造成钛基上的氧化物脱落,只有将阳极氧化后钛基氧化亚锡阻挡层溶解,并进行扩孔处理,即锡箔表面只有多孔层,没有阻挡

层,热解处理才能有效防止氧化物脱落.

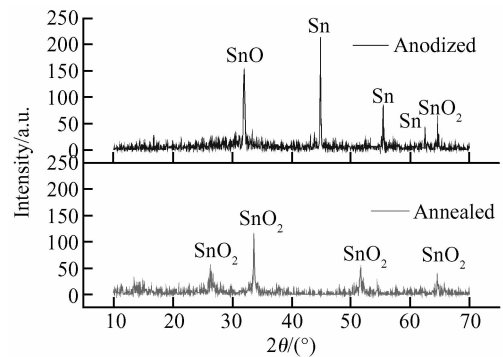


图 8 阳极氧化后和热处理后锡箔的 XRD 谱图

Fig. 8 XRD patterns of tin foil after anodized or annealed

## 4 结论

本文成功地将阳极氧化多孔氧化亚锡膜技术移植到钛基上.选择具有弱溶解能力的草酸溶液作为电解液,在钛基镀制锡膜上,形成了氧化亚锡纳米孔阵列.因钛体具有良好的物理、化学性质,钛基氧化亚锡多孔膜可以作为模板使用,阳极或阴极沉积方法制备钛基复合纳米材料.在分析阳极氧化和热处理熔张对钛基氧化物生成和稳定性影响的基础上,采用溶解阻挡层并优化了制备氧化亚锡纳米孔材料和热处理氧化条件,制备钛基氧化锡多孔结构.

## 参考文献

- [1] Wang Y D, Wu X H, Li Y F, et al. Mesoporous  $\text{SnO}_2$  as sensing material for gas sensors. *Solid-State Electron*, 2004, 48(5): 627
- [2] Michel H J, Leiste H, Halbritter J. Structural and electrical characterization of PVD-deposited  $\text{SnO}_2$  films for gas-sensor application. *Sensors and Actuators B*, 1995, 25(1~3): 568
- [3] Pan Q Y, Xu J Q, Dong X W, et al. Gas-sensitive properties of nanometer-sized  $\text{SnO}_2$ . *Sensors and Actuators B*, 2000, 66(1~3): 237
- [4] Idota Y, Kubota T, Matsufoji A, et al. Tin-based amorphous oxide—a high-capacity lithium-ion-storage material. *Science*, 1997, 276: 1395
- [5] Zhu Hongliang, Yang Deren, Yu Guixia, et al. Hydrothermal synthesis of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  nanorods in the diameter regime of sub-5nm and their properties. *Nanotechnology*, 2006, 17: 2386
- [6] Chen Y Q, Cui X F, Zhang K, et al. Bulk-quantity synthesis and self-catalytic VLS growth of  $\text{SnO}_2$  nanowires by lower-temperature evaporation. *Chem Phys Lett*, 2003, 369(1/2): 16
- [7] Xu C K, Xu G D, Liu Y K, et al. Preparation and characterization of  $\text{SnO}_2$  nanorods by thermal decomposition of  $\text{SnC}_2\text{O}_4$  precursor. *Scripta Materialia*, 2002, 46(11): 789

- [8] Notargiacomo A, Giovine E, Evangelist F, et al. EBL-and AFM-based techniques for nanowires fabrication on Si/SiGe. *Mater Sci Eng C*, 2002, 19: 185
- [9] Ling Binkong. Synthesis of Y-junction carbon nanotubes within porous anodic aluminum oxide template. *Solid State Commun*, 2005, 133: 527
- [10] Kim L, Yoon S M, Kim J, et al. Controllable fabrication of tube-in-tubes using anodic aluminum oxide templates. *Synthetic Metals*, 2004, 140: 135
- [11] Keller F, Hunter M S, Robinson D L. Structural features of oxide coatings on aluminum. *J Electrochem Soc*, 1953, 100: 411
- [12] Zhao Jianling, Wang Xiaohui, Chen Renzheng, et al. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Solid State Commun*, 2005, 134: 705
- [13] Sieber I, Hildebrand H, Friedrich A, et al. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium. *Electrochem Commun*, 2005, 7: 97
- [14] Ou Haiyan, Yang Qinqing, Lei Hongbing, et al. The fabrication of thick SiO<sub>2</sub> layer by anodization. *Opt Mater*, 2000, 14: 271
- [15] Tsuchiya H, Macak J M, Sieber Irina, et al. Self-organized porous WO<sub>3</sub> formed in NaF electrolytes. *Electrochem Commun*, 2005, 7: 295
- [16] Chang S S, Yoon S O, Park H J, et al. Luminescence properties of anodically etched porous Zn. *Appl Surf Sci*, 2000, 158: 330
- [17] Hamamatsu A, Kaneshiro C, Fujikura H, et al. Formation of <001>-aligned nano-scale pores on (001) n-InP surfaces by photoelectrochemical anodization in HCl. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 473: 223
- [18] Tsuchiya H, Schmuki P. Self-organized high aspect ratio porous hafnium oxide prepared by electrochemical anodization. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7: 49
- [19] Chu S Z, Wada K, Inoue S, et al. Fabrication of oxide nanostructures on glass by aluminum anodization and sol-gel process. *Surface and Coatings Technology*. 2003, 169/170: 190
- [20] Li Ningsheng, Wu Xiaohua, Liao Liangsheng, et al. The electroluminescence from porous  $\beta$ -SiC formed on C implanted silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1998, 142: 308
- [21] Brevnov D A, Rama Rao G V, Lopez G P, et al. Dynamics and temperature dependence of etching processes of porous and barrier aluminum oxide layers. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 2487
- [22] Wu Junhui, Zou Jianping, Zhu Qing, et al. Fabrication of ordered nanopore arrays of alumina on silicon substrate. *Chinese Journal of Semiconductors*. 1999, 20 (4): 315 (in Chinese) [吴俊辉, 邹建平, 朱青, 等. 硅基氧化铝纳米有序孔阵列制备. *半导体学报*. 1999, 20(4): 315]
- [23] Vorobyova A I, Outkina E A. Study of pillar microstructure formation with anodic oxides. *Thin Solid Films*, 1998, 324: 1
- [24] Lee D Y, Park J W, Leem J Y, et al. Strong and stable red photoluminescence from porous silicon prepared by Fe-contaminated silicon. *J Cryst Growth*, 2004, 260: 394
- [25] Li Pinghe, Yiu Wingmai, Zong Zhangchen. Fabrication and characterization of nanometer CaP(aggregate)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating on titanium. *Mater Sci Eng A*, 2004, 367: 51
- [26] Bouroushian M, Loizos Z, Spyrellis N. Electrocrystallization of CdSe upon various substrates structural arrangement and photoelectrochemical performance. *Appl Surf Sci*, 2000, 156: 125
- [27] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 1995, 268: 1466
- [28] Jung S, Jin S, Kim H. Linearly joined carbon nanotubes. *Synthetic Metal*, 2000, 123: 381

## Fabrication of Tin Oxide Porous Nanostructures on Titanium by Anodization and Electroplating\*

Han Weiqing, Zhou Gang, Wang Lianjun<sup>†</sup>, Sun Xiuyun, and Li Jiansheng

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** A tin dioxide nanotube is fabricated on titanium by anodization and electroplating. First, a nickel film is deposited on 3mm-thick titanium. Then a 1 $\mu$ m-thick tin layer is deposited thereon by electroplating. The wafer is anodized for 5min in 0.5mol/L oxalic acid solution, at constant DC 5V at room temperature. After the anodization, to enlarge the pore size and remove the barrier layer, the anodized specimens are immersed in a 1.0mol/L oxalic acid solution for 15min at 80 $^{\circ}$ C. The obtained samples are examined by scanning electron microscopy, EDS, and X-ray diffraction. The results indicate that a layer of nano-pore arrays of tin oxidation, whose thickness is about 1 $\mu$ m, formed on the titanium. The pore diameter is 70nm. The distance between two adjacent pores is 80nm. The sample is heated to 500 $^{\circ}$ C for 2h to fabricate SnO<sub>2</sub> compound and is used for the fabrication of composite coating on titanium also.

**Key words:** anodization; tin dioxide coating on titanium; nanotube

**EEACC:** 2520E

**Article ID:** 0253-4177(2006)12-2134-05

\* Project supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education(No. B20020288015) and the Innovation Fund for the PhD Candidates of the Nanjing University of Science and Technology

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: wanglj@mail.njust.edu.cn

Received 05 June 2006, revised manuscript received 13 August 2006