

ФИЗИКА ТВЁРДОГО ТЕЛА

УДК 548.0: 535

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ЛАНГАСИТА $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ НА РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЯХ СУПЕРЪЯЧЕЕК

© 2014 г.

А.П. Гажулина, Е.А. Исупова, М.О. Марычев

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

evgeniya.isupova@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.09.2013

Представлены результаты теоретического исследования линейных оптических свойств кристаллов лангасита, основанного на FP-LAPW-методе в теории функционала плотности. Проведены расчеты дисперсионных зависимостей линейных оптических свойств в пакете WIEN2k. Сопоставлены расчетные значения показателей преломления и известные из литературы экспериментальные данные. Проведено качественное сравнение расчетных зависимостей коэффициента поглощения от длины волны с известными зависимостями для кристаллов данного семейства.

Ключевые слова: кристаллы лангасита, псевдосимметрические характеристики кристаллов, теория функционала плотности, FP-LAPW-метод, первопринципные расчёты электронной структуры и свойств кристаллов, оптические свойства кристаллов.

Метод функционала плотности (DFT) [1] является в настоящее время одним из наиболее универсальных первопринципных (*ab initio*) методов для расчета электронной структуры и различных характеристик систем многих частиц и применяется в физике твёрдого тела и квантовой химии. В этом методе описание многоэлектронной системы проводится не с помощью волновой функции, что обуславливало бы очень большую размерность задачи (как минимум, равную $3N$ значениям координат N частиц), а с помощью функции электронной плотности – функции только трёх пространственных координат, что приводит к существенному упрощению задачи. При этом оказывается, что важнейшие свойства системы взаимодействующих частиц могут быть выражены с помощью функционала электронной плотности, в частности, согласно теоремам Хоэнберга–Кона, дающим теоретический базис метода DFT, таким функционалом является энергия основного состояния системы.

Кристаллы группы лангасита являются наиболее перспективными пьезоэлектрическими материалами для создания устройств акустоэлектроники нового поколения и могут с успехом заменить традиционно используемые пьезоэлектрические материалы – пьезокерамику и α -кварц. В то же время требуется дальнейшее исследование структурного совершенства кристаллов, а также установление кристаллохимических закономерностей. В 1983 году был выращен первый кристалл лангасита [2] (лантангаллиевый силикат – $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, ЛГС, LGS). Обзор литературных данных показал, что оптические свойства кристаллов ЛГС исследованы не в полной мере [3–12]. Их исследование в рамках теории функционала плотности и явилось целью данной работы.

Кристаллы группы ЛГС имеют кристаллическую структуру, аналогичную кальций-галлиевому германату $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, которая описывается пространственной группой $R\bar{3}21$ с одной формульной единицей в элементарной ячейке. В целом семейство кристаллов ЛГС насчитывает около ста соединений. Одной из особенностей структуры кристаллов ЛГС является некоторая разупорядоченность, возникающая из-за того, что два из катионов (Ga^{3+} и Si^{4+}) занимают одно и то же положение в элементарных ячейках кристаллической структуры с координатами (0.3333 0.6667 0.4670) с равной вероятностью. В связи с этим возникает вопрос о влиянии выбора микромоделей струк-

турных кристаллов ЛГС на оптические свойства. В данной работе мы исследуем оптические свойства кристаллов ЛГС с помощью метода функционала плотности. Мы рассмотрим зависимость показателя преломления от длины волны для кристаллов ЛГС с различными моделями разупорядоченности. Мы также исследуем зависимость коэффициента поглощения от длины волны для кристаллов ЛГС с различными моделями разупорядоченности. Мы исследуем зависимость показателя преломления от температуры для кристаллов ЛГС с различными моделями разупорядоченности. Мы исследуем зависимость коэффициента поглощения от температуры для кристаллов ЛГС с различными моделями разупорядоченности.

туры кристалла на получаемые расчетные значения оптических свойств.

На основе структуры кристалла лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (CSD № 167475) составлена ячейка размером $2 \times 2 \times 2$ элементарных ячейки, в которых позиция $2d$ (0.3333 0.6667 0.4670) занята только атомами Ga (рис. 1), далее смоделированы 10 структур с различной расстановкой атомов Ga и Si с равной вероятностью по 16 позициям (8 размноженных позиций $2d$). Мерой отклонения смоделированной структуры от исходной явилась степень инвариантности смоделированной структуры относительно операций симметрии группы 32 ($2_x, 2_y, 2_u, 3_z^1$) [13]. Результаты расчета степени инвариантности смоделированной структуры относительно операций симметрии группы 32 с использованием программы PseudoSymmetry [14] представлены в таблице 1 (рядом с номером структуры указана группа симметрии для каждой микромодеи).

По данным, представленным в таблице 1, можно сделать вывод, что все полученные структуры эквивалентны – различия в псевдосимметрии по отношению к операциям симметрии $2_x, 2_y, 2_u, 3_z^1$ для разных структур не превышают 0.02 – и псевдосимметричны по отношению к операциям симметрии группы 32.

Самосогласованные вычисления электронной структуры и линейных оптических свойств [15, 16] 10 модельных структур кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, базирующиеся на FP-LAPW-методе [17] в теории функционала плотности, были проведены с использованием пакета WIEN2k [18]. Элементарная ячейка разбивалась на две области. Разложение по сферическим гармоникам использовалось внутри непересекающихся сфер с радиусами R_{MT} (MT-сфер), в промежуточной же области использовался базисный набор плоских волн. Уравнения Кона–Шема [19] решались с использованием базиса лине-

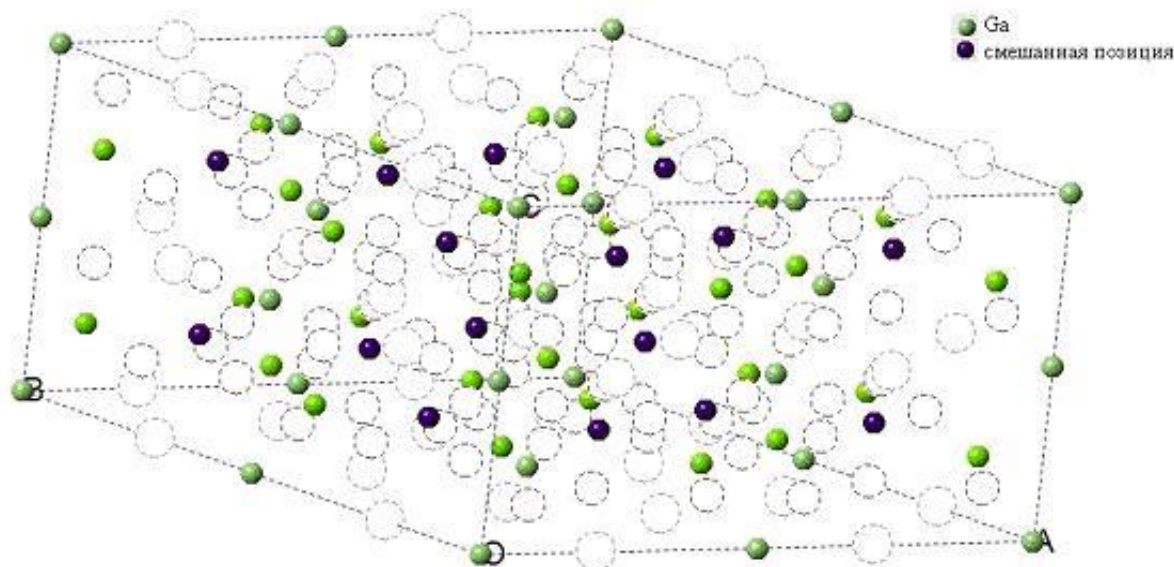


Рис. 1. Общий вид суперячейки $2 \times 2 \times 2$ кристалла ЛГС с указанием смешанных позиций

Таблица 1

Степень инвариантности электронной плотности относительно операций симметрии $2_x, 2_y, 2_u, 3_z^1$ для модельных структур

	Исходная структура		1 P321	2 P21	3 P3	4 P21
2_x	0.970		0.970	0.970	0.979	0.970
2_y	0.970		0.970	0.979	0.970	0.970
2_u	0.981		0.981	0.990	0.990	0.981
3_z^1	0.989		0.989	0.979	0.979	0.989
	5 P1	6 C2	7 P3	8 P321	9 P321	10 P21
2_x	0.979	0.989	0.970	0.989	0.979	0.989
2_y	0.975	0.989	0.970	0.989	0.989	0.989
2_u	0.995	1.000	0.981	1.000	0.990	1.000
3_z^1	0.980	0.989	0.989	0.989	0.979	0.989

аризованных присоединенных плоских волн (LAPW). Для достижения сходимости собственных значений энергии волновые функции в промежуточных областях элементарных ячеек всех рассмотренных кристаллов разлагались по плоским волнам с границей $K_{\max} = 7/R_{MT}$, где через R_{MT} обозначен наименьший радиус атомной МТ-сферы для конкретного кристалла, а K_{\max} дает максимальное значение модуля вектора \mathbf{K} в разложении плоских волн. Валентные волновые функции внутри МТ-сферы раскладывались до $l_{\max} = 10$ (максимальный порядок сферической гармоник, используемой в разложении), а плотность заряда раскладывалась в ряд Фурье до G_{\max} (бор⁻¹) (граница суммирования по векторам обратной решетки). Для обменно-корреляционного потенциала использовали обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew – Burke – Ernzerhof [20]. Условием сходимости самосогласованных вычислений являлась неизменность полной энергии системы с точностью до 10^{-4} Ry (Ry – энергия Ридберга). В нашем случае радиусы МТ-сфер: $R_{MT(La)} = 2.27$ (Bohr), $R_{MT(Ga)} = R_{MT(Si)} = R_{MT(O)} = 1.56$ (Bohr); $G_{\max} = 12$ бор⁻¹.

На первом этапе проведена оптимизация структур с целью определения равновесных положений атомов по действующим на атомы силам. Последующие расчеты электронной структуры и оптических свойств выполнялись на структурах, полученных в ходе процедуры оптимизации. Кристалл лангасита описывается пространственной группой P321, соответственно тензор диэлектрической проницаемости этого кристалла характеризуется двумя ненулевыми компонентами (11 и 33). Для каждой модельной структуры определены матрицы разложения их базисных векторов по базисным векторам исходной структуры, по которым построены матрицы направляющих косинусов C_{ik}

(таблица 2) для пересчета тензора диэлектрической проницаемости модельных структур для направлений 11 и 33 исходного базиса. Для структур № 2, 4, 6, 10 рассчитанный тензор диэлектрической проницаемости с использованием соотношения $\epsilon_{ij} = C_{ik}C_{jl}\epsilon'_{kl}$ приведен в соответствие с направлениями исходной структуры. При помощи соотношений Крамерса–Кронига из спектральной зависимости тензора диэлектрической проницаемости получены спектр отражательной способности $R(\omega)$, спектр коэффициентов поглощения $I(\omega)$, показатели преломления $n(\omega)$, коэффициент экстинкции $k(\omega)$, функция характеристических потерь энергии электронами $L(\omega)$ и оптическая проводимость $\sigma(\omega)$. В таблице 3 приведены значения статических компонент действительной части диэлектрической проницаемости кристаллов, а также значения показателей преломления для длин волн 1.064 мкм (излучения YAG:Nd-лазера, часто используемого в экспериментах по возбуждению второй оптической гармоники в нелинейно-оптических материалах) и 0.63 мкм (излучения гелий-неонового лазера).

Известно, что большая анизотропия показателей преломления является благоприятным фактором для появления в кристалле направленной фазового синхронизма, необходимых для эффективного преобразования лазерного излучения во вторую гармонику. Из таблицы 3 видно, что исследованные кристаллы характеризуются слабым дупреломлением (в среднем порядка 0.01), что согласуется с данными [5], где отмечается, что кристаллы ЛГС, скорее всего, не обладают направлениями фазового синхронизма. На рис. 2 представлена дисперсионная зависимость обыкновенного и необыкновенного показателей преломления для 10 модельных структур, а также показана известная экспериментальная зависимость [5].

Таблица 2

Матрицы направляющих косинусов C_{ik} для модельных структур

1 P321	2 P21	3 P3	4 P21	5 P1
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{5} & 2/\sqrt{5} & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 2/\sqrt{5} & 1/\sqrt{5} & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
6 C2	7 P3	8 P321	9 P321	10 P21
$\begin{pmatrix} 2/3 & 1/3 & 2/3 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 2/\sqrt{5} & 1/\sqrt{5} & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$

Таблица 3

Расчетные значения показателей преломления и статических компонент действительной части диэлектрической проницаемости

№ структуры	0 эВ			1.064 мкм (1.165 эВ)			0.63 мкм (1.968 эВ)		
	Re $\epsilon_{11}(0)$	Re $\epsilon_{22}(0)$	Re $\epsilon_{33}(0)$	n_{11}	n_{22}	n_{33}	n_{11}	n_{22}	n_{33}
1	3.24	3.24	3.30	1.82	1.82	1.83	1.85	1.85	1.86
2	3.26	3.28	3.33	1.82	1.83	1.84	1.85	1.86	1.87
3	3.27	3.27	3.33	1.82	1.82	1.84	1.86	1.86	1.87
4	3.26	3.28	3.32	1.82	1.83	1.84	1.85	1.86	1.87
5	3.26	3.25	3.34	1.82	1.82	1.84	1.85	1.85	1.87
6	3.27	3.27	3.33	1.83	1.82	1.84	1.86	1.86	1.87
7	3.29	3.29	3.35	1.83	1.83	1.84	1.86	1.86	1.88
8	3.18	3.18	3.27	1.80	1.80	1.82	1.83	1.83	1.85
9	3.24	3.24	3.30	1.82	1.82	1.83	1.85	1.85	1.86
10	3.26	3.28	3.32	1.82	1.83	1.83	1.85	1.86	1.87

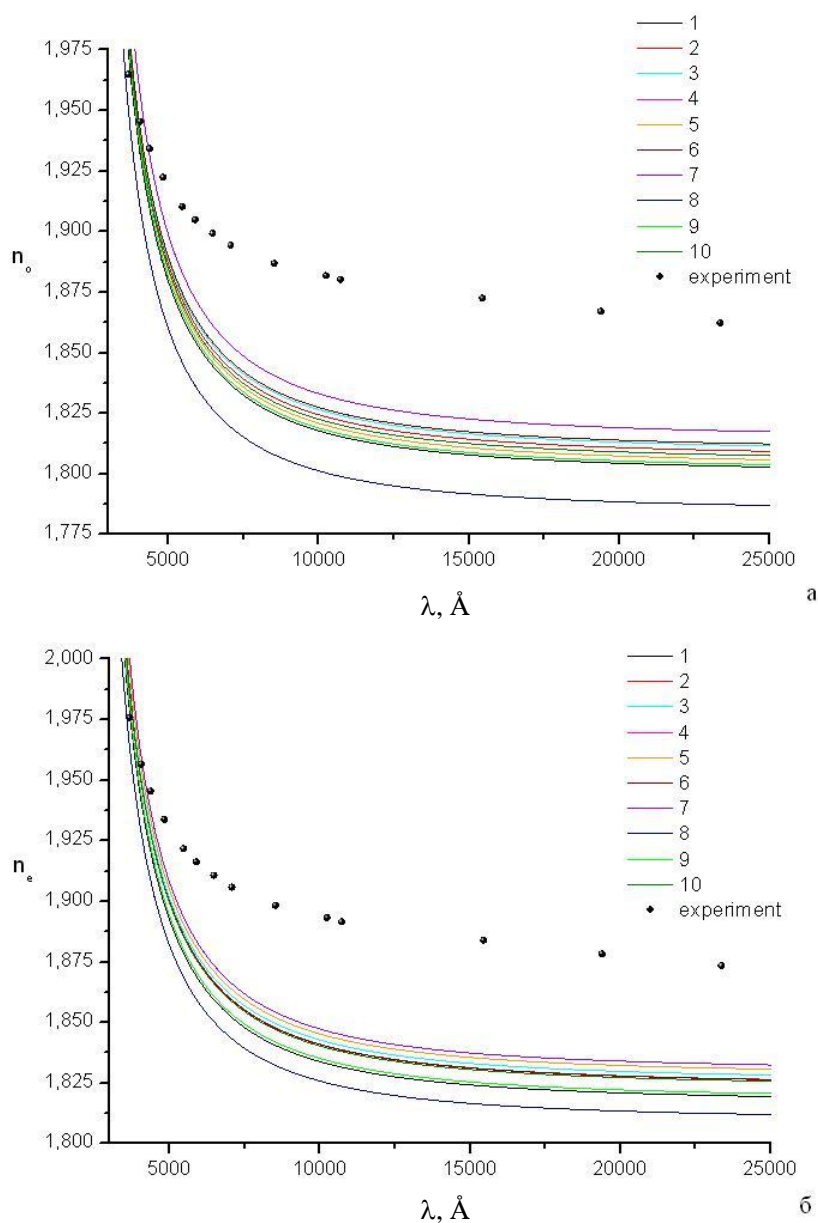


Рис. 2. Сопоставление расчетных дисперсионных зависимостей обыкновенного (а) и необыкновенного (б) показателя преломления кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с экспериментально полученными [5]; точками обозначены экспериментальные результаты

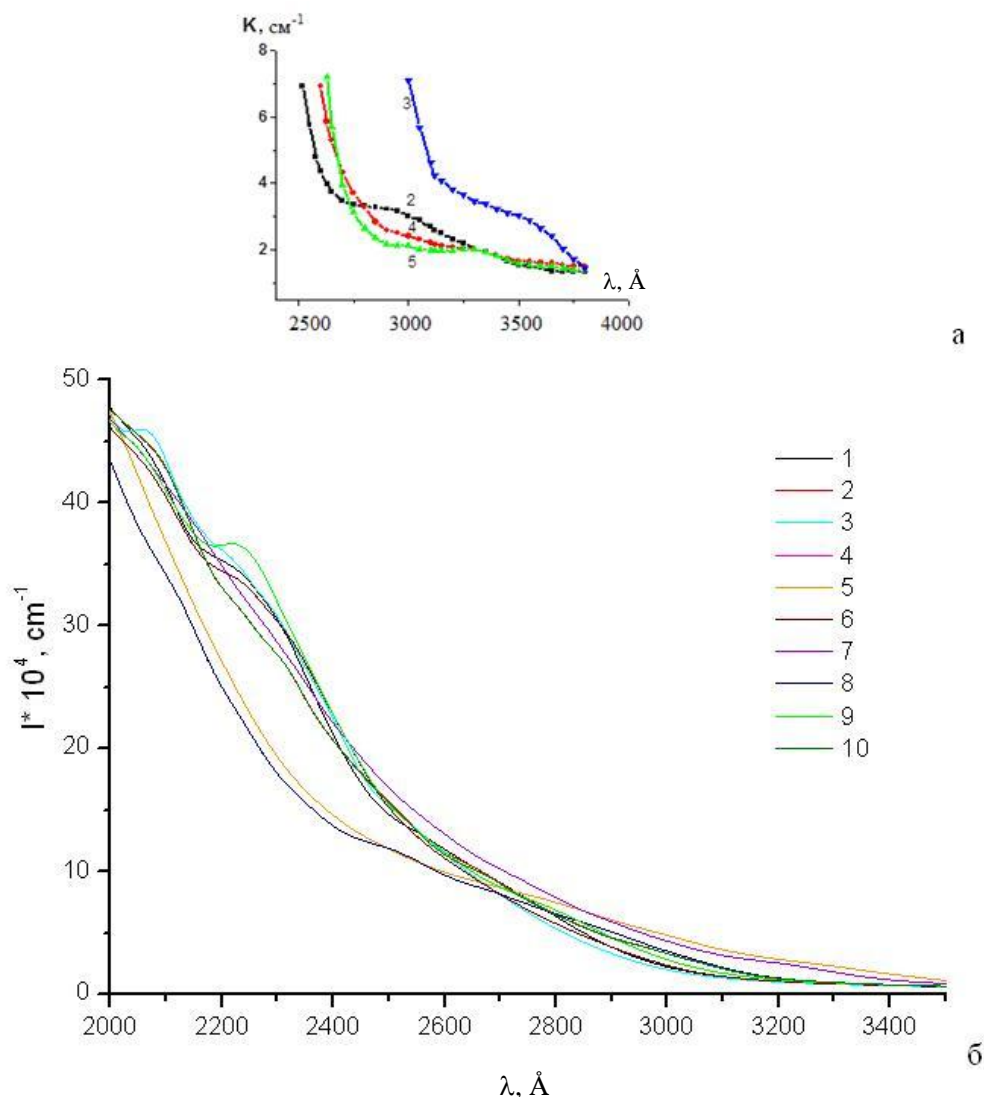


Рис. 3. Зависимости коэффициента поглощения от длины волны (а) для кристаллов 2 – $La_3Ga_5GeO_{14}$, 3 – $La_3Ga_{5,5}Nb_{0,5}O_{14}$, 4 – $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$, 5 – $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ (экспериментальная) [21], (б) для 10 модельных структур в направлении [100]

Можно заметить, что кристаллы $La_3Ga_5SiO_{14}$ демонстрируют нормальный закон дисперсии в видимой части спектра. На рисунке 2 видно, что значения $n(\omega)$ по порядку величин совпадают, вид зависимости остается неизменным – закон дисперсии согласуется, расхождение экспериментальных данных и рассчитанных не превышает 5%, однако $n(\omega)$ для различных структур существенно отличаются (в видимом диапазоне спектра разброс для обыкновенного показателя преломления $\Delta n_0 = 0.05$, для необыкновенного – $\Delta n_e = 0.04$).

Известно, что для кристаллов семейства кальций-галлогерманата существует особенность спектральной зависимости коэффициента

поглощения [21] при λ порядка 2500 – 4000 \AA (рис. 3а). Аналогичная особенность наблюдается и у расчетных зависимостей коэффициента поглощения от длины волны в области 2000 – 3500 \AA (рис. 3б).

Особенностью спектральной зависимости коэффициента поглощения рассмотренного кристалла являются малые (в масштабе соответствующих рисунков) его значения в области небольших энергий вплоть до некоторого характерного значения энергии, после которого наблюдается быстрый рост коэффициента поглощения (рис. 4). Хорошо видимый на рис. 4 край фундаментального поглощения позволяет оценить ширину запрещенной зоны, для всех 10

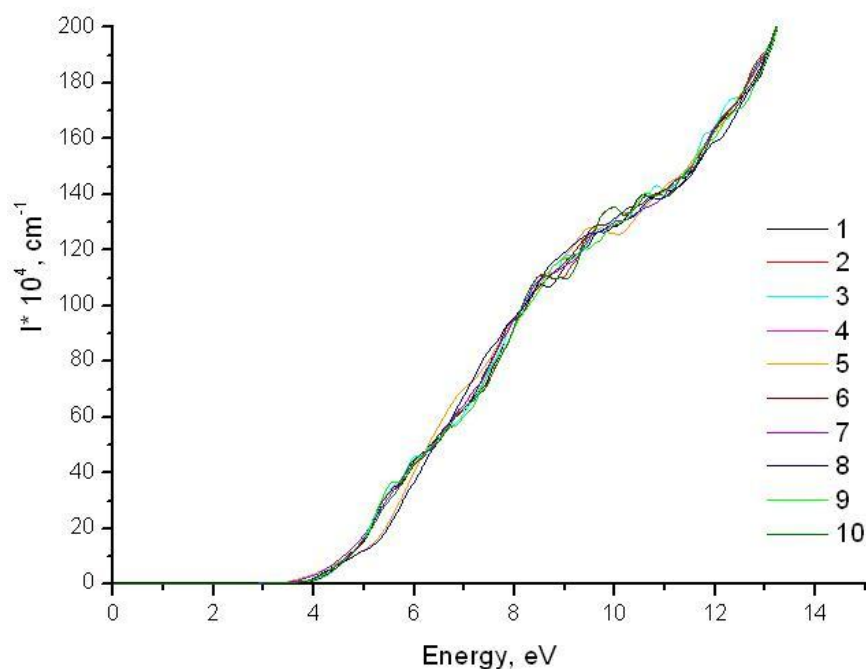


Рис. 4. Зависимости коэффициента поглощения от энергии для 10 модельных структур

модельных структур данная величина составила 4 эВ. Известно, что методы DFT дают заниженные оценки ширины запрещенной зоны [13] (расхождение с истинным значением может быть до нескольких десятых эВ), и точность оценки заметно зависит от выбора функционала обменно-корреляционного взаимодействия. В конечном итоге теоретически оцениваемая ширина запрещенной зоны может быть приведена в соответствие с её экспериментальным значением с использованием поправок [14]. В данной работе уточнение оцененных выше значений ширины запрещенной зоны не проводилось, но можно сравнить полученное нами значение с известными из экспериментов для кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ данными: 4.43 эВ [5]; 5.17 эВ [8].

Итак, впервые был проведен расчет линейных оптических свойств кристаллов ЛГС из первых принципов для нескольких микромоделей. Показано влияние выбора микромодели на получаемые результаты расчетов, а именно: установлено, что показатели преломления и коэффициенты поглощения для различных структур существенно отличаются. Следовательно, для оценки погрешностей расчётных свойств кристаллов необходимо рассматривать различные микромодели структур, не только для лангситов, но и вообще для кристаллов, имеющих

атомные позиции с дробными заселённостями. Ряд особенностей расчётных зависимостей оптических свойств хорошо согласуется с известными экспериментальными данными.

Список литературы

1. Hohenberg P., Kohn W. // *Physical Review*. 1964. V. 136(3B). P. 864.
2. Kaminskii A.A., Mill B.V., Khodzhabagyan G.G. et al. // *Physica Status Solidi, Sectio A: Applied Research*. 1983. V. 80. P. 387–398.
3. Komatsu R., Sugawara T., Uda S. // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1997. V. 36. P. 6159–6161.
4. Nikolajsen T., Johansen P.M. // *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. 2000. V. 2. P. 255–259.
5. Stade J., Bohaty L., Hengst M., Heimann R.B. // *Crystal Research and Technology*. 2002. V. 37. № 10. P. 1113–1120.
6. Kong H., Wang J., Zhang H. et al. // *Journal of Crystal Growth*. 2003. V. 254. P. 360–367.
7. Wang Z., Yuan D., Pan L. et al. // *Applied Physics A*. 2003. V. 77. P. 683–685.
8. Kitaura M., Mochizuki K., Inabe Y. et al. // *Physical Review B*. 2004. V. 69. 115120.
9. Georgescu S., Toma O., Chinie A.M. et al. // *Optical Materials*. 2008. V. 30. P. 1007–1012.
10. Гераськин В.В., Козлова Н.С., Забелина Е.В., Исаев И.М. // *Материалы электронной техники*. 2009. № 3. С. 33–38.

11. Тюнина Е.А., Кузьмичева Г.М., Захарко О., Дубовский А.Б. // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 5. С. 27–35.
12. Бузанов О.А., Козлова Н.С., Забелина Е.В. и др. // Материалы электронной техники. 2010. № 1. С. 14–19.
13. Чупрунов Е.В. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 5.
14. Программа «PseudoSymmetry» (C) 2012 г. Сомов Н.В. Кафедра КЭФ физического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского.
15. Abt R., Ambrosch-Draxl C., Knoll P. // Physica B. 1994. P. 194–196.
16. Ambrosch-Draxl C., Sofo J. // Comp. Phys. Comm. 2006. V. 175. P. 1–14.
17. Cottenier S. Density functional theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction. – Instituut voor Kernstralingfysica, K.U.Leuven. Belgium, 2002. (<http://www.wien2k.at/reguser/textbooks>).
18. Blaha P., Schwarz K., Madsen G. et al. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria). 2001.
19. Kohn W., Sham L.J. // Physical Review. 1965. V. 140 (4A). P. 1133.
20. Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. N. 18. P. 3865–3868.
21. Багурина О.А. и др. Оптические свойства пьезоэлектрических кристаллов со структурой тригонального Ca – галлогерманата // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 2. С. 406–412.
22. Reshak A.H., Auluck S., Stys D. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17219–17228.
23. Rashkeev S.N., Lambrecht W.R.L. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2001. V. 63. P. 165212.

AB INITIO CALCULATIONS OF THE OPTICAL PROPERTIES OF LANGASITE CRYSTALS $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ON VARIOUS SUPERCELL MODELS

A.P. Gazhulina, E.A. Isupova, M.O. Marychev

Results of theoretical studies are presented of linear optical properties of langasite crystals using DFT FP-LAPW ab-initio calculations. The calculations of the dispersion dependences of linear optical properties in the WIEN2k package have been carried out. The calculated values of refractive indices are compared with earlier obtained experimental data known from the literature. A qualitative comparison is given of the calculated dependences of the absorption coefficient on the wavelength with the known dependences for the crystals of this family.

Keywords: langasite crystals, pseudosymmetric features of crystals, density functional theory (DFT), FP-LAPW method, ab initio calculations of structural and electronic properties of crystals, optical properties of crystals.

References

1. Hohenberg P., Kohn W. // Physical Review. 1964. V. 136(3B). P. 864.
2. Kaminskii A.A., Mill B.V., Khodzhabayyan G.G. et al. // Physica Status Solidi, Sectio A: Applied Research. 1983. V. 80. P. 387–398.
3. Komatsu R., Sugawara T., Uda S. // Japanese Journal of Applied Physics. 1997. V. 36. P. 6159–6161.
4. Nikolajsen T., Johansen P.M. // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. 2000. V. 2. P. 255–259.
5. Stade J., Bohaty L., Hengst M., Heimann R.B. // Crystal Research and Technology. 2002. V. 37. № 10. P. 1113–1120.
6. Kong H., Wang J., Zhang H. et al. // Journal of Crystal Growth. 2003. V. 254. P. 360–367.
7. Wang Z., Yuan D., Pan L. et al. // Applied Physics A. 2003. V. 77. P. 683–685.
8. Kitaura M., Mochizuki K., Inabe Y. et al. // Physical Review B. 2004. V. 69. 115120.
9. Georgescu S., Toma O., Chinie A.M. et al. // Optical Materials. 2008. V. 30. P. 1007–1012.
10. Geras'kin V.V., Kozlova N.S., Zabelina E.V., Isaev I.M. // Materialy elektronnoy tehniki. 2009. № 3. S. 33–38.
11. Tjunina E.A., Kuz'micheva G.M., Zaharko O., Dubovskij A.B. // Vestnik MITHT. 2010. Т. 5. № 5. С. 27–35.
12. Buzanov O.A., Kozlova N.S., Zabelina E.V. i dr. // Materialy jelektronnoj tehniki. 2010. № 1. С. 14–19.
13. Chuprunov E.V. // Kristallografija. 2007. Т. 52. № 1. С. 5.
14. Programma «PseudoSymmetry» (S) 2012 g. Somov N.V. Kafedra KJeF fizicheskogo fakul'teta NNGU im. N.I. Lobachevskogo.
15. Abt R., Ambrosch-Draxl C., Knoll P. // Physica B. 1994. P. 194–196.
16. Ambrosch-Draxl C., Sofo J. // Comp. Phys. Comm. 2006. V. 175. P. 1–14.
17. Cottenier S. Density functional theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction. – Instituut voor Kernstralingfysica, K.U. Leuven. Belgium, 2002. (<http://www.wien2k.at/reguser/textbooks>).
18. Blaha P., Schwarz K., Madsen G. et al. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria). 2001.

19. Kohn W., Sham L.J. // *Physical Review*. 1965. V. 140 (4A). P. 1133.
20. Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. N. 18. P. 3865–3868.
21. Baturina O.A. i dr. Opticheskie svoystva p'ezoelektricheskikh kristallov so strukturoj trigonal'nogo Ca – gallogermanata // *Kristallografija*. 1987. T. 32. № 2. S. 406–412.
22. Reshak A.H., Auluck S., Stys D. et al. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 17219–17228.
23. Rashkeev S.N., Lambrecht W.R.L. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2001. V. 63. P. 165212.