

# Электронно-энергетическая структура полупроводниковых шпинелей $\text{In}_2\text{S}_3$ и $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ по данным рентгеновской спектроскопии и теоретических расчетов

© А.А. Лаврентьев, Н.Ю. Сафонцева, В.А. Дубейко, Б.В. Габрельян, И.Я. Никифоров

Донской государственный технический университет,  
344010 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: root@sintez.rnd.su

(Поступила в Редакцию 16 марта 2000 г.

В окончательной редакции 28 апреля 2000 г.)

С использованием программы FEFF8 проведено исследование электронной энергетической структуры (ЭЭС) халькогенидных шпинелей  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ . Показано, что вершину валентной полосы формируют  $p$ -состояния S, смешанные с  $s$ - и  $p$ -состояниями In или Cd и In соответственно. Установлено, что появление атомов Cd в ближайшем окружении S существенно не изменяет ЭЭС при переходе от  $\text{In}_2\text{S}_3$  к  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , а  $4d$ -состояния Cd, так же как и In  $4d$ , образуют узкую локализованную зону, смещенную в глубь валентной полосы. Проведено сравнение теоретических результатов с экспериментальными рентгеновскими и рентгеноэлектронными спектрами и показано их хорошее соответствие.

Немагнитные соединения типа  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ , в которых катионы имеют заполненные  $d$ -оболочки, обладают широкими областями прозрачности, высокими значениями нелинейной восприимчивости наряду с естественным двулучепреломлением, оптической активностью, высокой фоточувствительностью и интенсивной люминесценцией [1]. Эти достоинства в сочетании с большими величинами ширины  $E_g$  оптической запрещенной полосы (в  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  по разным данным  $E_g$  равно от 2.0 до 2.3 eV [2]) определяют перспективность использования соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$  в оптоэлектронике.

Соединение  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  кристаллизуется в структуре нормальной шпинели, принадлежащей к пространственной группе  $O_h^7 = Fd\bar{3}m$ . Кубическая элементарная ячейка шпинели, включающая восемь формульных единиц  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , имеет постоянную решетки  $a = 10.797 \text{ \AA}$  [2] и анионный параметр  $a$ , равный 0.386 [3]. Атомы серы в  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  формируют гранецентрированную кубическую подрешетку и образуют плотнейшую упаковку. Как и во всех нормальных шпинелях, высоковалентные атомы индия занимают шестнадцать октаэдрических пустот, а обладающие более низкой валентностью атомы кадмия занимают восемь тетраэдрических пустот в элементарной ячейке. Каждый атом S имеет в качестве ближайших соседей три октаэдрически координированных атома In и один тетраэдрически координированный атом Cd. Ближайшее расстояние между атомами в  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  следующее:  $R_{\text{Cd-S}} = 2.543$ ,  $R_{\text{In-S}} = 2.586$ ,  $R_{\text{S-S}} = 3.481 \text{ \AA}$ .

Исследуемый в настоящей работе сульфид индия,  $\text{In}_2\text{S}_3$ , имеет также структуру шпинели с тетрагональной суперструктурой из-за упорядочения вакансий. Атомы S образуют плотнейшую кубическую упаковку. В одной элементарной ячейке находится 32 атома S. Атомы In располагаются по двух правильным системам с кратностями 8 (тетраэдрические пустоты) и 16 (октаэдрические пустоты). Однако по сравнению с  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  из всех 24 указанных выше пустот в элементарной ячейке  $\text{In}_2\text{S}_2$

заняты только 21 1/3; 2 2/3 мест остаются свободными [4]. Используемая в дальнейшем для расчетов постоянная кристаллической решетки  $\text{In}_2\text{S}_3$   $a = 10.74 \text{ \AA}$ , параметр  $u = -0.136$  [4]. Ближайшие расстояния между атомами в  $\text{In}_2\text{S}_3$  следующие:  $R_{\text{In}^{\text{I}}-\text{S}} = 2.53$ ,  $R_{\text{In}^{\text{II}}-\text{S}} = 2.572$ ,  $R_{\text{S-S}} = 3.463 \text{ \AA}$ .

Электронно-энергетическое строение  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{In}_2\text{S}_3$  исследовалось как теоретически, с помощью зонных расчетов [3,5–11], так и экспериментально методами рентгеноэлектронной [12], фотоэлектронной [13] и рентгеновской (РС) спектроскопии [14,15]. Отмечено [5], что знание электронно-энергетической структуры немагнитной шпинели  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  может быть весьма полезно при исследовании более сложных в этом отношении шпинелей с переходными  $d$ -металлами (например,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ). Во всех цитируемых работах зонные расчеты  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  не доведены до плотности состояний, что делает затруднительным их сравнение с результатами экспериментов. Следовательно, информация о локальных парциальных плотностях состояний в  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , полученная экспериментально и теоретически, весьма важна, потому что, во-первых, позволила бы с уверенностью указать энергетическое распределение электронных состояний с определенной симметрией и их вклады в электронные подполосы, а во-вторых, дала бы основу для выводов о гибридизации электронных состояний в этих соединениях.

## 1. Эксперимент

Сульфиды являются очень удобными объектами с точки зрения информативности экспериментальных рентгеновских  $K$ -спектров серы, поскольку такие спектры обладают богатой тонкой структурой. Связано это с тем, что ширина внутреннего  $K$ -уровня серы (равная 0.57 eV [16]) невелика, и "размазывание" тонкой структуры экспериментальных рентгеновских спектров  $K$ -спектров серы за

счет такого уширения будет незначительным. В соединениях  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  на спектрографе ДРС-2 с фоторегистрацией получены рентгеновские флуоресцентные  $K$ -полосы и  $K$ -спектры поглощения серы. В спектрографе ДРС-2 использовалась фокусировка по Иоганну и достигалось разрешение около  $0.2 \text{ eV}$ ; в качестве диспергирующего элемента использовался кристалл кварца ( $10\bar{1}1$ ), изогнутый по радиусу  $50 \text{ cm}$ . Реперными линиями при получении  $K$ -спектров серы служили  $\text{Vi } M\alpha_1$ - и  $\text{Vi } M\beta$ -линии в первом порядке отражения с энергиями  $2422.5$  и  $2525.6 \text{ eV}$ , соответственно [16]. Каждый спектр является усреднением трех пленок, профотометрированных по  $250$  эквидистантным точкам.

Первичные  $L_{2,3}$ -полосы серы в  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  получены на спектрометре РСМ-500. В качестве диспергирующего элемента в спектрометре использовалась вогнутая сферическая дифракционная решетка радиусом  $R = 2 \text{ m}$ , имеющая  $600$  штрихов на  $1 \text{ mm}$  (область длин волн от  $\sim 20$  до  $550 \text{ \AA}$ ). Решетка покрывалась тонким слоем золота, что способствовало увеличению интенсивности и улучшению контрастности спектров. Спектры регистрировались с помощью вторичного электронного умножителя открытого типа, работающего в спектрометрах в условиях высокого вакуума и в отличие от счетчика не имеющего окон. В качестве стандартных (реперных) линий при регистрации  $L_{2,3}$ -полос серы использовалась  $M\zeta$ -линия  $\text{Zr}$  ( $\lambda = 81.75 \text{ \AA}$ ;  $E = 151.65 \text{ eV}$  [17]). Спектры  $K$ - и  $L$ -серий серы совмещались в единой энергетической шкале по энергии  $K\alpha_1$ -линии серы.

В целом  $K$ -полоса серы отражает распределение по энергии парциальных  $p$ -состояний серы [18], поэтому ее основной максимум  $A$  (рис. 1, 2) для всех исследуемых соединений определяет энергетическое положение основной части этих состояний в валентной полосе. Остальные элементы структуры  $SK$ -полосы можно связать с примесью  $Sp$ -состояний к парциальным состояниям других атомов-партнеров серы в соединении, что является проявлением гибридизации электронных состояний, обусловленной взаимодействием атомов в химическом соединении (такое объяснение успешно сделано, например, для сульфидов в наших работах [14,19,20]). В свою очередь  $L_{2,3}$ -полоса серы отражает распределение по энергии парциальных  $s$ -состояний  $S$  [18].

В полупроводниковых соединениях  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  на спектрографе ДРС-2 получены также эмиссионные  $L_1$ -спектры индия (некоторые детали описаны в работе [21]). На рис. 1 и 2 приведены  $L_1$ -эмиссионные полосы совместно с примыкающей к ним с длинноволновой стороны областью спектра протяженностью приблизительно  $25 \text{ eV}$ ,  $L_1$ -эмиссионная полоса индия — это линия  $L_{\gamma_4}$ , которая связана с переходами с  $L_1$ -уровня на уровни валентной полосы ( $L_1 - \varepsilon p$ ), ее форма отражает распределение по энергии плотности состояний валентной полосы, обладающих  $p$ -симметрией и локализованных в полиэдре атомов индия. С длинноволновой стороны от  $L_1$ -полосы расположен небольшой элемент структуры, названный  $L\beta_2^1$  [21]. Оказалось возможным

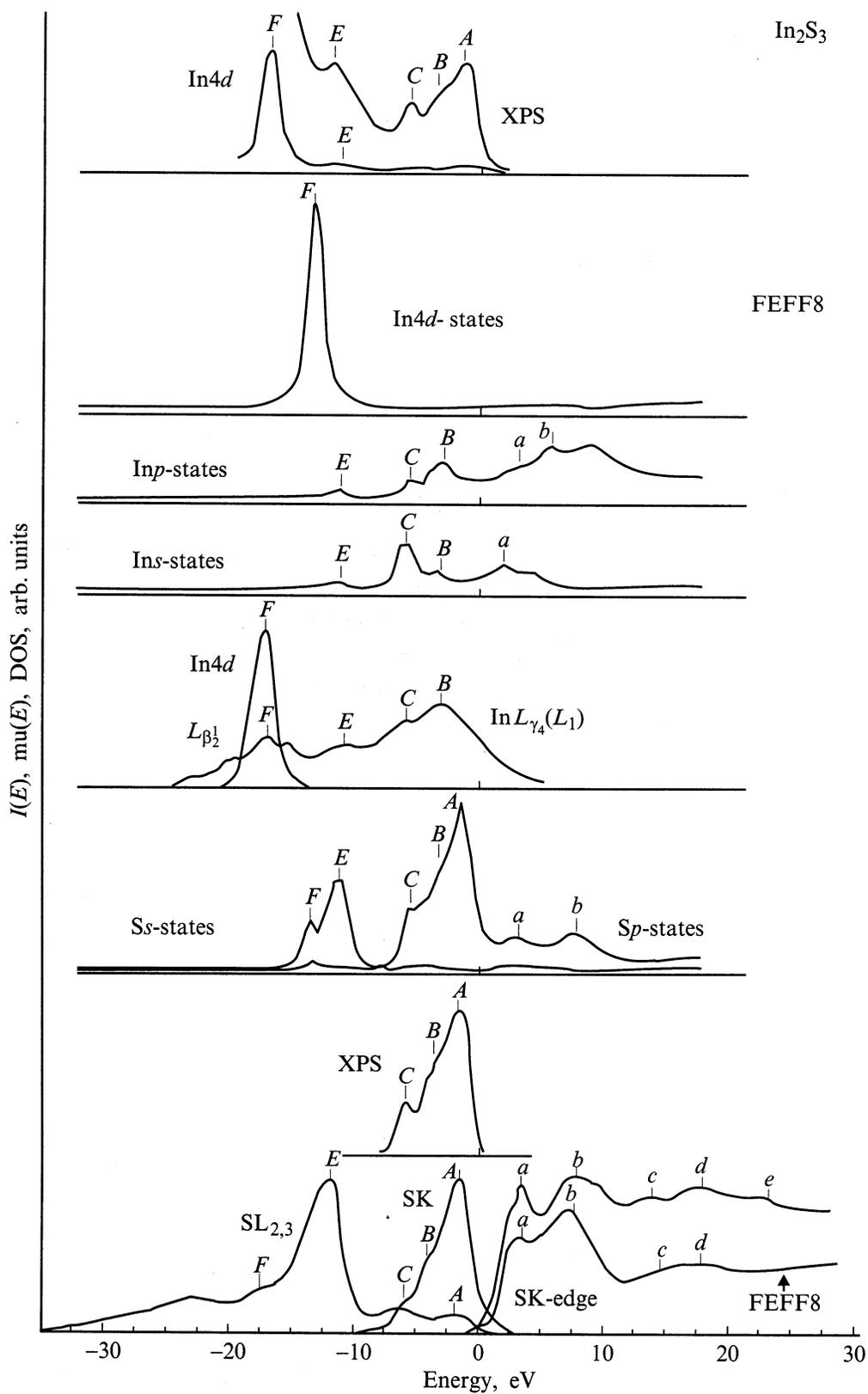
объяснить этот элемент переходом  $L_1 - N_{4,5}$ . Интерпретация элемента  $L\beta_2^1$  основана на том, что в твердом теле оказывается возможной гибридизация состояний, в результате чего появляется примесь  $p$ -состояний индия к  $N_{4,5}(4d)$ -состояниям индия, несмотря на то что ее центр тяжести расположен примерно на  $10 \text{ eV}$  ниже по шкале энергий дна полосы валентных электронов. Таким образом, в  $L_1$ -эмиссионном спектре индия проявляются не только  $N_{2,3}$ -, но и  $N_{4,5}$ -состояния. На рис. 1, 2 положение последних по энергии выделено отдельными линиями  $\text{In } 4d$ , которые совмещались с соответствующими пиками на рентгеноэлектронных спектрах.

## 2. Методика расчета

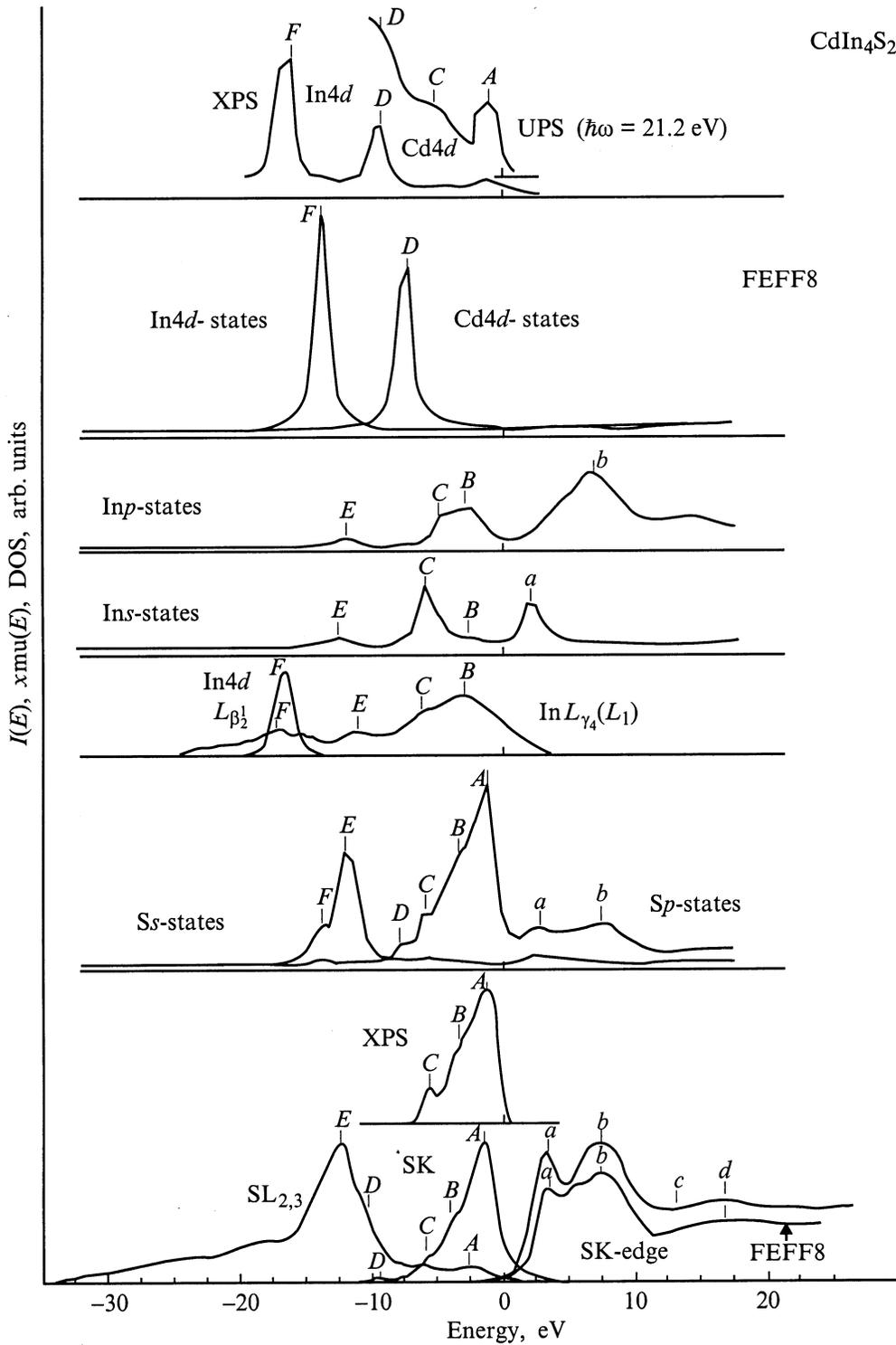
Расчеты околокраевой структуры рентгеновского поглощения в области около  $40 \text{ eV}$  выше края поглощения (XANES), для которой характерно сильное рассеяние фотоэлектронов, и интерпретация этих расчетов ставит много серьезных вопросов перед исследователями уже около двадцати лет (см., например, [22,23]). Имеющиеся в наличии XANES-коды, использующие полное многократное рассеяние [22,23], ограничены точностью из-за больших базисных размерных требований и отсутствия самосогласованных потенциалов. Обычные же методы [24,25] расчета электронной структуры с потенциалами основного состояния обычно зависят от решетки периодичности или не учитывают остовную дырку или эффекты собственной энергии (когда обменно-корреляционный потенциал берется не зависящим от энергии вылетевшего фотоэлектрона).

В настоящей работе рентгеновские  $K$ -спектры поглощения серы и парциальная плотность электронных состояний в полупроводниковых соединениях  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  рассчитывались с помощью нового кода FEFF8 [26,27]. В программе FEFF8 ab initio рассчитываются через достаточное число петель (до 30) самосогласованные кристаллические muffin-tin (mt) потенциалы и в приближении полного многократного рассеяния в реальном пространстве (RSMS) с учетом полностью релаксированной дырки на внутреннем уровне рассчитываются рентгеновские края поглощения XANES-области для произвольных систем без любых требований симметрии и периодичности. Одновременно с расчетами рентгеновских спектров поглощения в программе FEFF8 рассчитывается электронная структура, такая как плотности электронных состояний (LDOS) и зарядовые электронные плотности ( $\rho(r)$ ), а также переносы зарядов между атомами исследуемых соединений. Преимуществом RSMS по сравнению с другими методами расчета электронной структуры является то, что оно использует интегрирование в комплексной энергетической области, чтобы не определять собственные значения энергий.

Все теоретические рентгеновские спектры и LDOS рассчитывались ab initio в дипольном приближении без подгоночных параметров по рекомендуемой авторами



**Рис. 1.** Результаты экспериментального и теоретического исследований электронно-энергетической структуры полупроводникового соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$ . РЭС из работы [12]. Нуль шкалы энергии соответствует вершине валентной полосы  $E_v$ .



**Рис. 2.** Результаты экспериментального и теоретического исследований электронно-энергетической структуры полупроводникового соединения  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ . РЭС из работы [12], ФЭС из работы [13]. Нуль шкалы энергии соответствует  $E_v$ .

кода FEFF8 схеме [26,27]: самосогласованные  $mt$  потенциалы находились для кластеров из 35 атомов (карта SCF), которые затем использовались в расчетах спектров поглощения и LDOS для кластеров из 87 атомов в приближении полного многократного рассеяния (карта FMS) и уже сверх этого кластера в расчет добавлялись пути однократного рассеяния в максимально возможном в FEFF8 кластере до 1000 атомов (карта NLEG 2). Максимальная длина пути (RPATH) составляла  $\sim 16 \text{ \AA}$  для каждого из исследуемых соединений. При этом из всех возможных двусторонних путей рассеяния учитывались только значимые пути, амплитуда которых составляла не менее 4% от максимального пути рассеяния (карта CRITERIA). При построении кристаллических потенциалов учитывалось также обменное взаимодействие в приближении Хедина–Лунквиста (карта EXCHANGE 0). Поскольку температура Дебая для многих соединений является величиной неопределенной, карта DEBYE, как и другие специальные параметры, учитываемые различными картами программы FEFF8, при XANES расчетах  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  была закомментирована. Положение уровня Ферми  $E_0$  определялось автоматически в результате самосогласования кристаллического потенциала с точностью в 1 eV, обеспечиваемой кодом FEFF8. Сдвиг действительного значения энергии, изменяющий положение  $E_0$  в конечных файлах данных XAMES-расчета, не производился, и карта CORRECTION, обеспечивающая такую возможность, также была закомментирована.

### 3. Результаты расчета и их обсуждение

На рис. 1 представлены эмиссионные  $SK$ - и  $SL_{2,3}$ -полосы, а также  $SK$ -край поглощения, полученные одним из авторов настоящей работы А.А. Лаврентьевым, а также рентгеноэлектронный спектр (РЭС) [12], с которыми сравниваются локальные парциальные плотности электронных состояний атомов индия и серы, рассчитанные с помощью программы FEFF8 для соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Совмещение теоретических и экспериментальных результатов на рис. 1 и 2 производилось в единой энергетической шкале по основному максимуму  $A$   $SK$ -полосы серы, отражающему распределение по энергии парциальных  $p$ -состояний серы и определяющему энергетическое положение основной части этих состояний в валентной полосе. Остальные особенности структуры  $SK$ -полосы ( $B$  и  $C$ ) можно связать с примесью  $S$   $p$ -состояний к парциальным состояниям атома индия, входящего в данное соединение. Аналогично  $SL_{2,3}$ -полоса интерпретируется как распределение по энергии занятых  $s$ -состояний серы, а ее основной максимум  $E$  — с энергетическим расположением их основной части.

Анализ рис. 1 показывает, что верхнюю часть валентной полосы  $\text{In}_2\text{S}_3$  формируют  $p$ -состояния серы (максимум  $A$ ). Наплыв  $B$   $SK$ -полосы можно связать с примесью  $p$ -состояний серы к  $s$ - и  $p$ -состояниям индия. Это подтверждают кривая  $\text{In } p$ -состояний, основной максимум которой совпадает по энергии с наплывом  $B$ ,

Энергия характеристических пиков (в eV) результатов исследования валентной полосы  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$

Соединение		Пик					
		A	B	C	D	E	F
$\text{In}_2\text{S}_3$	PC(S)	1.5	3.8	5.8	–	11.9	17.3
	РЭС [12]	1.5	3.9	5.9	–	11.8	17.0
	$S p$	1.5	3.4	5.5	–	–	–
	$S s$	–	–	–	–	11.2	13.5
	$\text{In } s$	–	3.2	5.9	–	11.8	–
	$\text{In } p$	–	3.1	5.7	–	11.2	–
	$\text{In } 4d$	–	–	–	–	–	13.5
$\text{CdIn}_2\text{S}_4$	PC(S)	1.5	3.7	5.7	9.6	11.3	17.0
	PC(In)	–	3.3	5.8	–	–	17.0
	РЭС [12]	1.6	3.9	5.9	9.7	–	16.8
	ФЭС [13]	1.5	–	6.0	9.9	–	–
	$S p$	1.5	3.9	6.1	8.0	–	–
	$S s$	–	–	–	–	12.1	14.1
	$\text{In } s$	–	3.0	6.1	–	12.8	–
	$\text{In } p$	–	3.0	5.0	–	12.1	–
	$\text{Cd } 4d$	–	–	–	7.4	–	–
	$\text{In } 4d$	–	–	–	–	–	14.0

Примечание. За нуль отсчета энергии принята вершина валентной полосы  $E_v$ .

и кривая  $\text{In } s$ -состояний, на которой также обнаруживается некоторая особенность в данной энергетической области (см. таблицу). Этот вывод подтверждается экспериментальной  $\text{In } L_{\gamma_4}$ -полосой [21], отражающей распределение по энергии  $p$ - и  $s$ -состояний индия, основной максимум которой расположен вблизи пика  $B$  кривой  $\text{In } p$ -состояний, а наплыв  $C$  совпадает с энергетическим расположением основного максимума кривой  $\text{In } s$ -состояний. В данной энергетической области располагается также наплыв  $C$  на  $SK$ -полосе, что говорит о примеси  $S$   $p$ -состояний не только к  $p$ -, но и к  $s$ -состояниям индия и о существовании ковалентной составляющей химической связи  $\text{In}-\text{S}$  в соединении  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Наплывы  $E$  на кривых  $\text{In } s$ - и  $\text{In } p$ -состояний обусловлены примесью  $s$ -состояний серы к состояниям индия указанной симметрии.  $d$ -состояния индия являются атомизированными и образуют узкую локализованную зону, смещенную в глубь валентной полосы (максимум  $F$ ). Величина такого смещения, определенная по максимумам РЭС [12] и  $\text{In } \beta_2^1$ -полосы [21], составляет  $\sim 12 \text{ eV}$ , однако рассчитанные с помощью FEFF8 парциальные плотности  $d$ -состояний  $\text{In}$  по энергетическому расположению основного максимума  $F$  существенно отличаются от экспериментальных значений (см. таблицу), хотя общая тенденция смещения выявлена настоящим расчетом. Состояния  $d$ -симметрии индия практически не принимают участия в химической связи соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Однако низкоэнергетический наплыв  $F$   $SL_{2,3}$ -полосы и теоретической кривой  $S$   $s$ -состояний говорит лишь о незначительной примеси состояний указанной симметрии к  $d$ -состояниям индия.

Спектр поглощения серы вблизи главного края (*a*) отражает распределение по энергии свободных *p*-состояний серы. Анализ теоретического и экспериментального *SK*-краев и рассчитанных парциальных плотностей свободных состояний, также приведенных на рис. 1, показывает, что дно полосы проводимости образует сильно смешанные свободные *p*-состояния серы и незанятые *p*- и *s*-состояния индия (максимумы *a* и *b* на соответствующих кривых). Особенности *c* и *d* экспериментального *SK*-края, расположенные соответственно на  $\sim 13$  и  $\sim 18$  eV выше вершины валентной полосы  $E_v$ , также выявлены настоящим расчетом и имеются на теоретическом *SK*-крае.

В целом сравнение экспериментальных и теоретических результатов показывает, что проведенный расчет хорошо согласуется с экспериментом и отражает распределение парциальных плотностей электронных состояний в валентной полосе в пределах 20 eV вглубь от ее вершины и в полосе проводимости в пределах 17 eV от  $E_v$ .

Анализ электронной энергетической структуры соединения  $CdIn_2S_4$  (рис. 2) показывает, что вершину валентной полосы также образуют *p*-состояния серы, о чем говорит энергетическое расположение максимума *A* *SK*-полосы, рентгеноэлектронного спектра (РЭС) [12], фотоэлектронного спектра (ФЭС) [13] и теоретической кривой *S* *p*-состояний. Наплывы *B* и *C* на приведенных на рис. 2 кривых обусловлены примесью *p*-состояний серы к сильно смешанным *s*- и *p*-состояниям индия. Низкоэнергетический максимум *E* на кривых *In s*- и *In p*-состояний связан с примесью *s*-состояний серы, смещенных в глубь валентной полосы на  $\sim 11$  eV, что подтверждает экспериментальная эмиссионная  $SL_{2,3}$ -полоса.

Сравнение электронной структуры  $CdIn_2S_4$  и  $In_2S_3$  показывает, что появление атомов кадмия в качестве ближайших соседей серы не приводит к существенному изменению характера химической связи. Это связано с тем, что *d*-состояния кадмия, подобно *d*-состояниям индия, образуют узкую локализованную область, смещенную на  $\sim 10$  eV в глубь валентной полосы. Энергетическое расположение основного максимума *D* кривой *Cd 4d*-состояний, так же как и *In 4d*, не совпадает с данными, полученными из ФЭС [13] и РЭС [12]. Однако расстояние между пиками *F* и *D* на указанных кривых соответствует экспериментальному значению (см. таблицу). Наплывы *D*, появившиеся на *SK*-полосе и кривой *Sp*-состояний, связаны с незначительной примесью состояний серы указанной симметрии к *d*-состояниям кадмия.

XANES расчет *SK*-края поглощения (рис. 2) показывает, что дно полосы проводимости в  $CdIn_2S_4$ , так же как и в  $In_2S_3$ , образуют смешанные свободные *p*-состояния серы и *s*- и *p*-состояния индия. Однако максимум *A* *SK*-края в  $CdIn_2S_4$  связан с гибридизацией *p*-состояний серы и *s*-состояний индия в отличие от  $In_2S_3$ , где вблизи главного края поглощения присутствуют также *p*-состояния *In*. Особенность *c* экспериментального *SK*-края не выявлена настоящим расчетом в отличие от максимума *D*, имеющегося и на теоретической кривой (рис. 2).

Настоящее исследование показало, что программа FEFF8 позволяет не только выявить основные особенности вблизи главного края поглощения, но и проследить за формированием вершины валентной полосы и дна зоны проводимости парциальными состояниями всех атомов, входящих в соединение, что дает возможность сравнивать полученные теоретические результаты не только со спектрами поглощения, но и с энергетическим расположением основных максимумов эмиссионных спектров.

## Список литературы

- [1] А.Н. Георгобиани, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. ФТП **19**, 2, 193 (1985).
- [2] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / Под ред. А.В. Новоселовой и В.Б. Лазарева. Наука, М. (1979). 340 с.
- [3] W. Rehwald. Phys. Rev. **155**, 3, 861 (1967).
- [4] Г.В. Бокий. Введение в кристаллохимию. Изд-во МГУ, М. (1954). 490 с.
- [5] J.B. Goodenough. J. Phys. Chem. Solid. **30**, 2, 261 (1969).
- [6] F. Melini, G. Mula. Phys. Rev. **B2**, 2, 392 (1970).
- [7] S. Katsuki. J. Phys. Soc. Jap. **33**, 6, 1561 (1972).
- [8] M. Inoue, M. Okazaki. J. Phys. Soc. Jap. **36**, 3, 780 (1974).
- [9] A. Baldereschi, F. Meloni, F. Aymerichi, G. Mula. Third Intern. Conference on Ternary Compounds. Inst. Phys. Conf. Ser. 35. Edinburg (1977). P. 193.
- [10] G. Guizzetti, F. Meloni. Nuovo Cimento. **1D**, 4, 503 (1982).
- [11] N. Serra, F. Meloni, A. Baldereschi. Nuovo Cimento. **2D**, 6, 1754 (1983).
- [12] H. Ihara, H. Abe, S. Endo, T. Irie. Solid State Commun. **28**, 7, 563 (1978).
- [13] F. Cerrina, C. Quaresima, I. Abbati, L. Braicovich, P. Picco, C. Margaritondo. Solid State Commun. **33**, 4, 429 (1980).
- [14] A.N. Gusatinskii, A.A. Lavrentyev, M.A. Blokhin, V.Yu. Slivka. Solid State Commun. **57**, 6, 389 (1986).
- [15] C. Sugiura, H. Yorikawa, S. Muramatsu. J. Phys. Soc. Jap. **66**, 2, 503 (1997).
- [16] М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. Рентгеноспектральный справочник. Наука, М. (1982). 376 с.
- [17] М.О. Krause. Phys. Lett. **A74**, 5, 303 (1979).
- [18] А. Майзель, Г. Леонхардт, Р. Сарган. Рентгеновские спектры и химическая связь. Наук. думка, Киев (1981). 419 с.
- [19] A.A. Lavrentyev, A.N. Gusatinskii, M.A. Blokhin, A.V. Soldatov, V.A. Letnev, I.V. Bodnar. J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, 3445 (1987).
- [20] A.A. Lavrentyev, A.N. Gusatinskii, I.Ya. Nikiforov, A.P. Popov, V.V. Piyasov. J. Phys.: Condens. Mater. **5**, 1446 (1993).
- [21] А.Н. Гусатинский, М.А. Блохин, П. Шумихен, А.А. Лаврентьев, С.С. Михайлова. Ростов-на-Дону (1980). 16 с. Рукопись деп. в ВИНТИ, 5.02.1981, № 569-81.
- [22] P.J. Durham, J.B. Pendry, C.H. Hodges. Computer Physics Commun. **25**, 193 (1982).
- [23] Z.Y. Wu, G. Ouvrard, P. Gressier, C.R. Natoli. Phys. Rev. **B55**, 16, 10382 (1997).
- [24] J.E. Muller, O. Jepsen, J.W. Wilkins. Solid State Commun. **42**, 5, 365 (1982).
- [25] R.C. Albers, A.K. McMahan, J.E. Muller. Phys. Rev. **B31**, 6, 3435 (1985).
- [26] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson. Phys. Rev. **B58**, 12, 7565 (1998).
- [27] A.L. Ankudinov. J. Synchrotron Rad. **6**, pt. 3, 236 (1999).