

10,04

Динамика решетки редкоземельных титанатов со структурой пирохлора $R_2Ti_2O_7$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$): *ab initio* расчет

© В.А. Чернышев, В.П. Петров, А.Е. Никифоров

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: vchern@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 5 июня 2014 г.

В окончательной редакции 26 ноября 2014 г.)

Проведен *ab initio* расчет кристаллической структуры и фононного спектра титанатов со структурой пирохлора $R_2Ti_2O_7$ ($R = Gd-Lu$). Определены частоты и типы фундаментальных колебаний. Для $R = Tb, Tm, Yb$ подобный расчет выполнен впервые, причем для Tm и Yb в печати отсутствует информация об экспериментальных исследованиях фононного спектра.

Исследовано влияние гидростатического давления до 35 GPa на структуру, динамику и упругие свойства решетки $Gd_2Ti_2O_7$. Получена зависимость частот фононов от давления. Расчеты предсказывают, что в диапазоне до 35 GPa относительное изменение объема структуры пирохлора при сжатии хорошо описывается уравнением состояния Берча–Мурнагана 3-го порядка. Результаты расчетов согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что можно получить хорошее описание структурных, динамических и упругих свойств кристаллической решетки $R_2Ti_2O_7$, заменив внутренние оболочки РЗ-иона, по $4f$ включительно, на псевдопотенциал.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса „Молодые ученые УрФУ“.

1. Введение

Интерес к редкоземельным титанатам $R_2Ti_2O_7$ не ослабевает благодаря многообразию оптических и магнитных свойств этих материалов [1,2]. Оптический спектр $f-f$ -переходов РЗ-ионов содержит большое количество фононных повторений [3], для его интерпретации и выделения электронных переходов необходима информация о частотах и типах колебаний решетки. Наиболее адекватно фононный спектр воспроизводится из современных *ab initio* расчетов периодических структур [4,5], что позволяет воспроизвести все моды данной структуры. В данной работе расчет фононного спектра в редкоземельных титанатах $R_2Ti_2O_7$ был выполнен в рамках МО ЛКАО подхода в программе CRYSTAL09 [4] с использованием гибридных функционалов DFT B3LYP [6] и PBE0 [7]. Титанаты $R_2Ti_2O_7$ с РЗ-ионами из второй половины ряда имеют высокосимметричную структуру пирохлора $Fd\bar{3}m$ [8], фононные спектры некоторых из них исследованы экспериментально [1,9–16]. Количество линий КР-спектра в работе [10] превосходило допустимое симметрией пирохлора, причем, некоторые низкочастотные линии исчезали с увеличением давления. Поэтому представляется актуальным исследовать из *ab initio* влияние давления на частоты фононного спектра $R_2Ti_2O_7$.

В работах [10,17,18] экспериментально было исследовано влияние давления на упругие свойства $Gd_2Ti_2O_7$, что делает актуальным соответствующий *ab initio* расчет.

Использование полноэлектронных базисов для РЗ-ионов приводит к непоправимо большим затратам машинного времени. Для описания структуры и динамики решетки представляется возможной замена внутренних орбиталей, в том числе $4f$, на псевдопотенциал, при этом внешние $5s$ - и $5p$ -оболочки, определяющие химическую связь, описываются базисными наборами.

2. Методы расчета

Расчеты были выполнены в приближении МО ЛКАО в программе CRYSTAL09 [4], предназначенной для периодических структур, методом функционала плотности (DFT B3LYP и DFT PBE0). Использовались валентно-расщепленные базисы кислорода и титана [19,20]. Для редкоземельных ионов — квазирелятивистские псевдопотенциалы [21,22] с валентными базисными наборами [23], полученные для оксидов, в которых РЗ-ион находился в кислородном окружении так же, как и в исследуемых пирохлорах. Псевдопотенциалы и соответствующие им валентные базисные наборы доступны на сайте [24]. Были использованы псевдопотенциалы ECP n MWB, где $n = Z-11$, таким образом, внутренние оболочки и в том числе $4f$ заменялись на псевдопотенциал. В B3LYP-расчетах использовались валентные базисные наборы ECP n MWB-I, включающие поляризационные d -орбитали, в PBE0-валентные базисные наборы ECP n MWB-II, включающие поляризационные d - и f -орбитали.

На примере $Gd_2Ti_2O_7$ был дополнительно проведен расчет, когда $4f$ -оболочка входила в валентный базис-

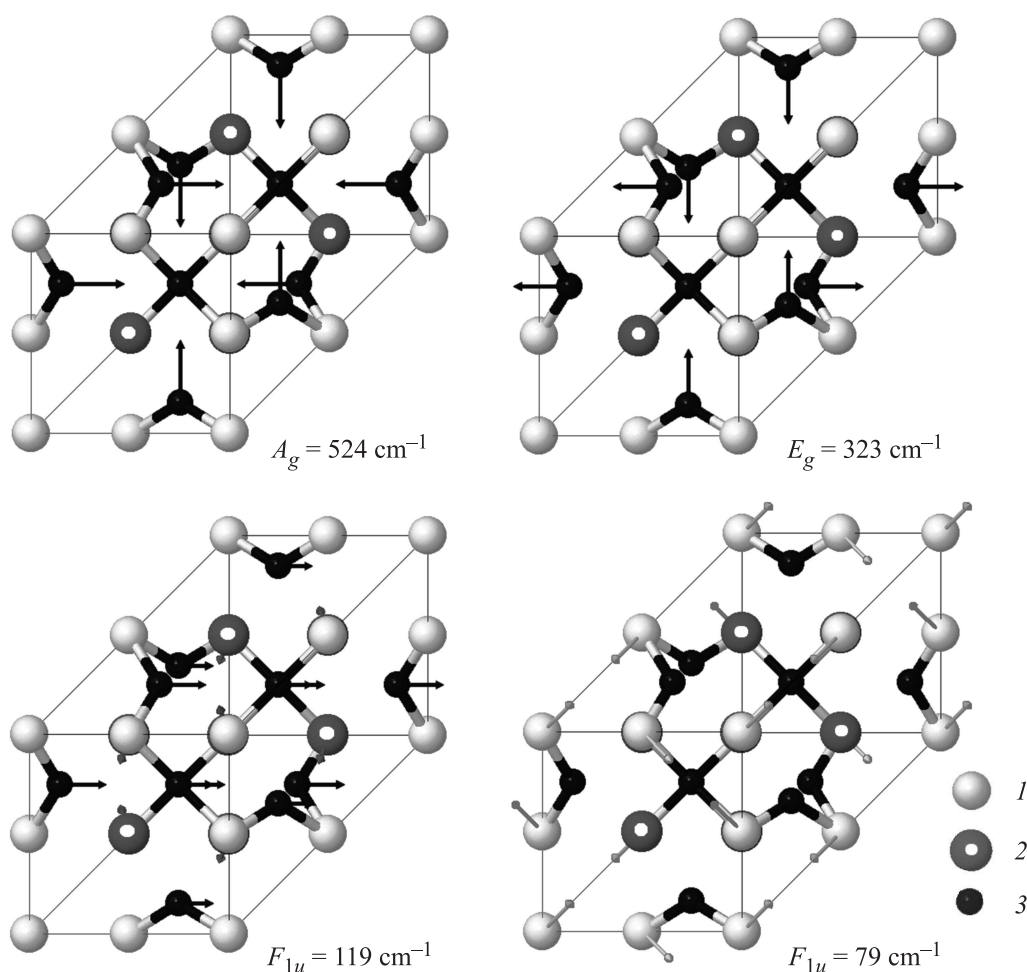


Рис. 1. Смещения атомов в ИК- и КР-модах (1 — кислород, 2 — титан, 3 — гадолиний).

ный набор, причем для ее описания использовалось несколько контракторов (ECP28MWB SEG [24]). Расчет показал, что описание $4f$ -оболочки базисными функциями незначительно влияет на геометрию решетки, что также было отмечено в работе [18].

3. Обсуждение результатов

При описании кристаллической структуры координаты ионов в элементарной ячейке $R_2Ti_2O_7$ ($Fd\bar{3}m$) соответственно задавались: $R(0.5 \ 0.5 \ 0.5)$, $Ti(0 \ 0 \ 0)$, $O1(x, 0.125, 0.125)$, $O2(0.375, 0.375, 0.375)$, типы колебаний в Γ -точке: $\Gamma = A_{1g} + E_g + 2F_{1g} + 4F_{2g} + 3A_{2u} + 3E_u + 8F_{1u} + 4F_{2u}$. Из них в ИК активны $7F_{1u}$ мод, в КР активны: A_g , E_g , $4F_{2g}$. Смещения атомов в некоторых ИК- и КР-модах приведены на рис. 1.

Расчет кристаллической структуры (табл. 1) показал, что смещение кислорода x фактически не меняется в $R_2Ti_2O_7$ ($R = Gd-Lu$). Постоянная решетки при этом уменьшается в соответствии с ионным радиусом R . Отметим, что добавление в валентный базисный набор РЗ-иона поляризационных f -орбиталей улучшает

описание кристаллической структуры, причем метод DFT PBE0 дает лучшее согласие с экспериментом, чем DFT V3LYP.

Для оптимизированной кристаллической структуры был рассчитан фононный спектр в Γ -точке, определены типы мод и частоты колебаний (табл. 2–4). Анализ собственных векторов показал, что в КР-активных модах смещаются только ионы кислорода, ионы титана и гадолиния остаются в узлах решетки, что согласуется с результатами работы [26]. При этом в модах A_g и E_g участвуют только ионы кислорода O1, а в четырех F_{2g} -модах — и O1, и O2. В высокочастотной F_{2g} -моде смещения ионов O2 на порядок меньше, чем O1. Таким образом, A_g -, E_g - и высокочастотная F_{2g} -моды несут информацию о поведении ионов кислорода O1, характеризующимся смещением x . Расчеты, проведенные для $Gd_2Ti_2O_7$, предсказали, что частоты КР-активных мод линейно увеличиваются с давлением. На рис. 2 приведены результаты PBE0-расчета. Анализ собственных векторов семи ИК-активных F_{1u} -мод показал следующее. В этих модах участвуют все типы ионов (табл. 2). РЗ-ион значительно смещается только в первых трех по

Таблица 1. Постоянная решетки $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Å), смещение кислорода, x (отн. ед.) (экспериментальные данные: постоянная решетки — Gd–Er [8], Lu [1], смещение x — Gd, Dy, Er, Lu [1])

R		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Постоянная решетки	ВЗЛПР	10.355	10.278	10.250	10.222	10.195	10.172	10.150	10.122
	РВЕ0	10.200	10.171	10.144	10.118	10.093	10.072	10.048	10.037
	Ехр.	10.196	10.155	10.127	10.105	10.072	—	10.033	10.018
x	ВЗЛПР	0.326	0.327	0.328	0.328	0.329	0.330	0.330	0.331
	РВЕ0	0.327	0.328	0.329	0.329	0.330	0.330	0.331	0.331
	Ехр.	0.322	—	0.323	—	0.331	—	—	0.330
Ионный радиус по Шеннону, Å		1.053	1.04	1.027	1.015	1.004	0.994	0.985	0.977

Таблица 2. ИК-активные моды (F_{1u}), частоты (ТО) в cm^{-1} , ВЗЛПР/РВЕ0 (в скобках приведены экспериментальные данные: Dy, Ho, Er [1], Gd [16])

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ионы-участники
79/99	89/99	91/99	91/98	90/97	89/95	95/101	98/92	R, Ti, O1, O2
119/124 (136)	113/125	113/125 (123)	114/125 (121)	116/125 (121)	116/124	116/126	121/122	R, Ti, O1, O2
182/190 (242)	175/191	177/193 (245)	178/194 (245)	179/194 (247)	179/194	180/198	194/192	R, Ti, O1, O2
269/264 (293)	259/264	258/262 (297)	253/261 (292)	251/258 (292)	249/256	253/259	260/251	R ^s , Ti ^s , O1, O2 ^s
349/369 (408)	357/372	361/377 (420)	365/381 (424)	369/385 (427)	372/388	374/391	371/394	R ^s , Ti, O1, O2 ^s
452/441 (456)	438/440	437/441 (450)	436/442 (445)	432/442 (452)	435/442	447/448	450/446	R ^s , Ti, O1, O2
540/546 (552)	537/550	540/555 (550)	545/559 (558)	548/563 (560)	552/566	558/570	560/572	R ^s , Ti ^s , O1, O2

Примечание. В последнем столбце символом s обозначены ионы, смещение которых мало.

Таблица 3. КР-активные моды в $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (ВЗЛПР/РВЕ0), частоты в cm^{-1} (в скобках приведены экспериментальные данные: Gd–Ho [9], Er [13], Lu [12])

Неприводимое представлено	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ионы-участники
F_{2g}	309/309 (310)	301/310 (303)	301/310 (308)	299/310 (311)	299/310 (311)	298/309	299/315	306/308 (313)	O1, O2
	453/450 (450)	446/452 (450)	447/453 (451)	447/453 (452)	447/454 (450)	447/454	450/459	453/455 (458)	O1, O2
	616/587 (554)	580/587 (557)	580/586 (550)	578/585 (562)	577/584 (565)	575/583	575/589	596/583 (609)	O1, O2
	756/791	771/797	777/802	782/808	787/812	792/817	796/821	788/825 (800)	O1, O2 ^s
E_g	324/322 (325)	316/325 (313)	317/326 (328)	316/328 (329)	318/329 (331)	318/330	320/336	324/332 (336)	O1
A_g	524/523 (517)	516/526 (518)	518/528 (519)	517/530 (522)	518/532 (525)	519/533	522/536	529/535 (520)	O1

Примечание. В последнем столбце символом s обозначены ионы, смещение которых мало.

Таблица 4. „Молчащие“ моды в $R_2Ti_2O_7$ (ВЗЛР/РВЕ0) (частоты в cm^{-1})

Неприводимое представление	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ионы-участники
A_{2u}	254/260	252/258	247/253	244/250	241/247	237/243	235/246	229/237	R, Ti, O1
	345/359	349/363	352/366	353/370	356/373	359/376	364/381	366/380	R, Ti, O1
	454/460	456/459	456/458	456/458	456/458	456/458	455/457	454/456	R, Ti, O1
E_u	74/80	74/80	71/78	69/76	67/74	64/72	71/77	57/68	R, Ti, O1
	193/192	192/191	190/189	186/188	185/186	183/184	189/187	181/182	R ^s , Ti, O1
	469/483	472/489	476/493	479/497	483/500	486/503	493/507	494/509	R, Ti, O1
F_{1g}	266/271	264/270	263/269	261/268	259/266	258/264	256/269	251/261	O1
	507/533	514/541	522/548	529/554	536/560	541/565	545/570	553/574	O1
F_{2u}	29/35	31/37	30/36	29/36	29/36	27/35	38/41	17/32	R, Ti, O1
	72/86	78/96	84/100	89/103	94/105	97/108	99/111	106/113	R, Ti, O1
	279/287	281/290	283/293	286/295	288/298	290/300	296/306	293/303	R ^s , Ti, O1
	551/575	560/583	568/591	576/599	584/606	590/612	596/618	604/623	R ^s , Ti ^s , O1

Примечание. В последнем столбце символом s обозначены ионы, смещение которых мало.

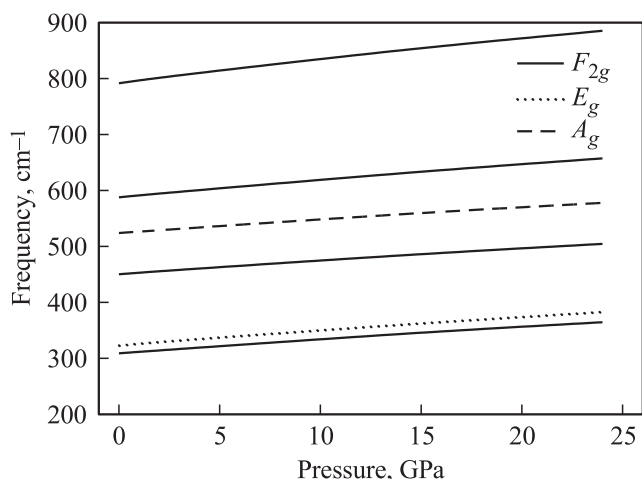


Рис. 2. Зависимость частот КР-активных мод от давления.

частоте модах. В высокочастотных ИК-модах смещения РЗ-ионов малы. Зависимость частот ИК-мод от давления (РВЕ0-расчет) приведена на рис. 3.

Результаты расчета динамики решетки хорошо согласуются с имеющимися результатами измерений ИК- и КР-спектров, при этом РВЕ0 обеспечивает лучшее согласие с экспериментом, что согласуется с результатами работы [26]. Согласно расчетам (табл. 2, 3), наиболее меняются вдоль ряда Gd–Lu частоты КР-активных F_{2g} -мод (в пределах $\sim 40 cm^{-1}$). Частоты ИК-активных F_{1u} -мод меняются меньше (в пределах $\sim 20 cm^{-1}$). В результате расчета также были определены частоты и типы „молчащих“ мод (табл. 4).

Влияние гидростатического сжатия на фоновый спектр и кристаллическую решетку было исследовано на примере $Gd_2Ti_2O_7$. Расчеты для структуры пирохлора показали, что зависимость относительного объема

элементарной ячейки от давления хорошо описывается уравнением состояния Берча–Мурнагана [27] 3-го порядка (1), с параметрами $B_0 = 204 GPa$, $B' = 4.2$ и $V_0 = 1.06 \cdot 10^3 \text{ \AA}^3$ (рис. 4, расчет РВЕ0).

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left(v^{-\frac{7}{3}} - v^{-\frac{5}{3}} \right) \left[1 + \frac{3}{4} (B' - 4) (v^{-\frac{2}{3}} - 1) \right] \quad (1),$$

где v — относительное изменение объема, V/V_0 .

Расчет методом ВЗЛР дает близкое значение параметров $B_0 = 202 GPa$, $B' = 3.9$ и $V_0 = 1.11 \cdot 10^3 \text{ \AA}^3$.

Экспериментальные работы, в которых был определен модуль объемного сжатия B_0 , дают различные результаты. В работе [10] зависимость объема от давления

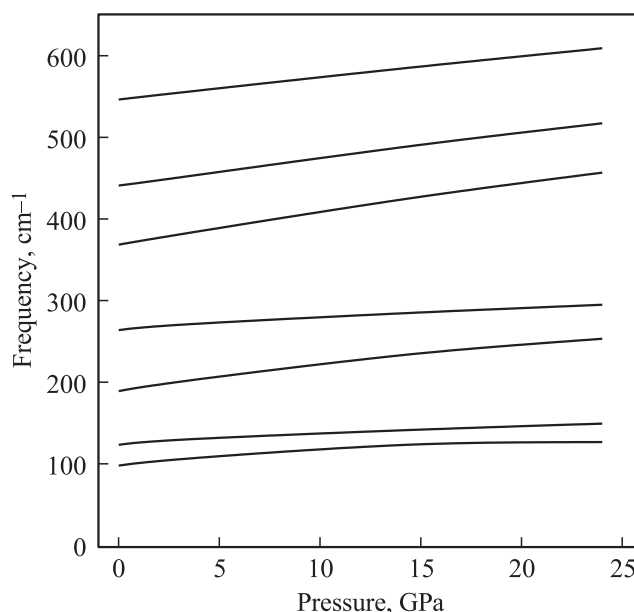


Рис. 3. Зависимость частот ИК-активных F_{1u} -мод от давления.

была аппроксимирована уравнением Берча–Мурнагана 3-го порядка, однако до 8.5 GPa использовался один набор параметров с $B_0 = 176 \pm 4$ GPa, а при давлении от 8.5 до 35 GPa — другой с $B_0 = 208 \pm 8$ GPa. В работе [17] приводится значение модуля объемного сжатия $B = 198 \pm 8$ (ссылка на неопубликованный эксперимент).

В результате расчетов также была получена зависимость модуля объемного сжатия и упругих постоянных от давления. Условия устойчивости решетки к гидростатическому сжатию для кубических кристаллов [28]

$$\begin{aligned} C_{11} + 2C_{12} + P &> 0, \\ C_{11} - C_{12} - 2P &> 0, \\ C_{44} - P &> 0 \end{aligned} \quad (2)$$

выполняются во всем диапазоне давлений (табл. 5). Упругие постоянные и модуль объемного сжатия с увеличением давления возрастают, их зависимости от давления описываются прямыми с угловым коэффициентом a (табл. 5). Смещение кислорода x с увеличением давления практически не изменяется. Таким образом, расчеты влияния давления до 35 GPa, проведенные для $Gd_2Ti_2O_7$, предсказывают, что структура пироклора остается устойчивой.

Фононный спектр $Gd_2Ti_2O_7$ был дополнительно рассчитан методами Хартри–Фока (HF) и DFT WC1LYP [29] (табл. 6). Все методы дают близкие результаты и достаточно хорошо согласуются с экспериментом и предыдущими DFT-расчетами [25] (результаты для КР-мод приведены в табл. 6). Расчет фононного спектра под давлением, как методом V3LYP, так и PBE0 предсказывает, что частоты фононного спектра $Gd_2Ti_2O_7$ при увеличении давления остаются положительными. В наших расчетах так же, как и в предыдущей работе [25], предполагающей идеальную структуру пироклора $Gd_2Ti_2O_7$, не воспроизводятся КР-активные моды с частотами

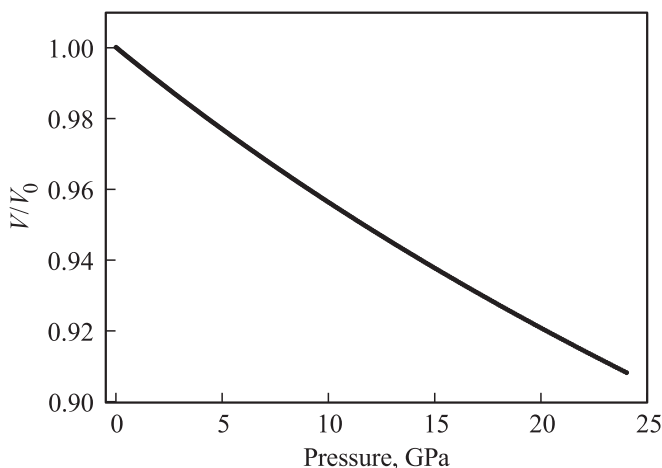


Рис. 4. Зависимость объема ячейки от давления, интерполированная уравнением состояния Берча–Мурнагана.

Таблица 5. Модуль объемного сжатия и упругие постоянные (GPa) $Gd_2Ti_2O_7$ (величины B , C_{11} , C_{22} , C_{33} при давлении (GPa) возрастают линейно с коэффициентом a)

Метод	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B
V3LYP	345.7	129.6	103.6	201.6
PBE0	356.8	130.3	110.9	205.8
a V3LYP	4.134	2.585	1.793	3.086
a PBE0	4.654	2.679	1.962	3.333

Таблица 6. КР-активные моды $Gd_2Ti_2O_7$ (частоты в cm^{-1})

Неприводимое представление	HF	WC1LYP	V3LYP	PBE0	DFT [25]	Эксперимент [8]
F_{2g}	348	313	309	309	321	310
	501	455	453	450	452	450
	654	622	616	588	596	554
	821	761	756	791	782	—
E_g	364	329	324	323	335	325
A_g	584	524	524	524	505	517

100–200 cm^{-1} , наблюдаемые на эксперименте [9,30,31]. В работе [14] было сделано предположение, что эти моды относятся к „родительским“ фазам TiO_2 и Gd_2O_3 , из которых получен образец. В работе [10] был измерен КР-спектр при гидростатическом сжатии и обнаружены моды ~ 215 и 547 cm^{-1} , которые исчезали при увеличении давления до 8 GPa. *Ab initio* расчеты влияния давления на фононный спектр вплоть до 24 GPa, выполненные в данной работе, предсказывают, что все моды, соответствующие структуре пироклора, сохраняются. Можно предположить, что исчезающие вблизи 8 GPa моды также принадлежат „родительским“ фазам — TiO_2 и Gd_2O_3 . В пользу этого указывает и тот факт, что в TiO_2 и Gd_2O_3 наблюдаются структурные фазовые переходы в интервале 7–15 GPa [32–34].

4. Заключение

Проведены *ab initio* расчеты кристаллической структуры и фононного спектра $R_2Ti_2O_7$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) в рамках подхода МО ЛКАО методами DFT V3LYP и DFT PBE0 с использованием псевдопотенциалов. Показано, что в КР-активных модах $R_2Ti_2O_7$ участвуют только ионы кислорода, причем в A_g и E_g — только ионы O, находящиеся в низкосимметричной позиции. В ИК-активных модах участвуют все ионы решетки. Низкочастотные ИК-моды характеризуются значительными смещениями РЗ-ионов.

Исследовано влияние гидростатического сжатия на фононный спектр и упругие свойства решетки $Gd_2Ti_2O_7$. Расчеты с учетом давления до 35 GPa предсказывают

устойчивость структуры пироклора. Смещение кислорода x с увеличением давления фактически не изменяется. Влияние давления на $Gd_2Ti_2O_7$ хорошо описывается уравнением состояния Берча–Мурнагана 3-го порядка. Модуль объемного сжатия и упругие постоянные линейно возрастают с увеличением давления.

Расчеты фононного спектра $Gd_2Ti_2O_7$, проведенные с учетом давления, показали, что набор мод, соответствующий структуре пироклора, сохраняется. Можно предположить, что наблюдаемые на эксперименте КР-активные моды, исчезающие при ~ 8.5 ГПа, не обусловлены структурой пироклора $Gd_2Ti_2O_7$, а относятся к „родительским“ фазам Gd_2O_3 и TiO_2 .

Показано, что замена внутренних оболочек РЗ-иона, по $4f$ включительно, на псевдопотенциал, и описание базисным набором только внешних $5s$ - и $5p$ -электронов позволяет хорошо описывать структуру, динамику и упругие свойства решетки редкоземельных титанатов $R_2Ti_2O_7$. Наилучшие результаты дает гибридный функционал DFT PBE0 с использованием в валентном базисном наборе поляризационных f -орбиталей.

Список литературы

- [1] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao. Prog. Solid State Chem. **15**, 2, 55 (1983).
- [2] Kuo-Min Lin, Chih-Cheng Lin, Yuan-Yao Li. Nanotechnology **17**, 6 1745 (2006).
- [3] С.А. Климин, М.Н. Попова, Е.П. Чукалина, Б.З. Малкин, А.Р. Закиров, Е. Antic-Fidancev, Ph. Goldner, P. Aschehoug, G. Dhalenne. ФТТ **47**, 8, 1376 (2005).
- [4] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell. CRYSTAL09 User's Manual. University of Torino, Torino, Italy (2009). <http://www.crystal.unito.it/index.php>
- [5] G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmuller. Computational Physics. Faculty of Physics, University of Vienna. VASP the GUIDE (2013). <https://www.vasp.at/index.php/documentation>
- [6] A.D. Becke. J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [7] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke. J. Chem. Phys. **105**, 9982 (1996).
- [8] Q.J. Li, L.M. Xu, C. Fan, F.B. Zhang, Y.Y. Lv, B. Ni, Z.Y. Zhao, X.F. Sun. J. Cryst. Growth **377**, 96 (2013).
- [9] T.T.A. Lummen, I.P. Handayani, M.C. Donker, D. Fausti, G. Dhalenne, P. Berthet, A. Revcolevschi, P.H.M. van Loosdrecht. Phys. Rev. B **77**, 214310 (2008).
- [10] S. Saha, D.V.S. Muthu, C. Pascanut, N. Dragoe, R. Suryanarayanan, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, S. Karmakar, S.M. Sharma, A.K. Sood. Phys. Rev. B **74**, 064109, (2006).
- [11] M. Maczka, M.L. Sanjuan, A.F. Fuentes, L. Macalik, J. Hanuza, K. Matsuhira, Z. Hiroi. Phys. Rev. B **79**, 214437 (2009).
- [12] S. Saha, S. Singh, B. Dkhil, S. Dhar, R. Suryanarayanan, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, A.K. Sood. Phys. Rev. B **78**, 214102 (2008).
- [13] M. Maczka, J. Hanuza, K. Hermanowicz, A.F. Fuentes, K. Matsuhira, Z. Hiroi. J. Raman Spectroscop. **39**, 537, (2008).
- [14] M. Moria, G.M. Tompsett, N.M. Sammes, E. Suda, Y. Takeda. Solid State Ionics **158**, 79 (2003).
- [15] F.X. Zhang, S.K. Saxena. Chemical Phys. Lett. **413**, 248 (2005).
- [16] A.F. Fuentes, K. Boulahya, M. Maczka, J. Hanuza, U. Amador. Solid State Sci. **7**, 343 (2005).
- [17] W.R. Panero, L. Stixrude. Phys. Rev. B **70**, 054110 (2004).
- [18] H.Y. Xiao, W.J. Weber. J. Phys.: Cond. Matter. **23**, 035501 (2011).
- [19] L. Valenzano, F.J. Torres, K. Doll, F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi. Z. Phys. Chem. **220**, 893 (2006).
- [20] F. Cora. Mol. Phys. **103**, 2483 (2005).
- [21] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss. Theor. Chim. Acta **75**, 173 (1989).
- [22] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss. Theor. Chim. Acta **85**, 441 (1993).
- [23] J. Yang, M. Dolg. Theor. Chem. Acc. **113**, 212 (2005).
- [24] Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart, <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>
- [25] S. Kumar, H.C. Gupta. Vibrational Spectroscopy **62**, 180 (2012).
- [26] D. Gryaznov, E. Blokhin, A. Sorokine, E.A. Kotomin, R.A. Evarestov, A. Bussmann-Holder, J. Mai, J. Chem. C. J. Phys. Chem. C **117**, 13776 (2013).
- [27] F. Birch. Phys. Rev. **71**, 11, 809 (1947).
- [28] Ю.Х. Векилов, О.М. Красильников. УФН **179**, 8, 883 (2009).
- [29] R. Demichelis, B. Civalleri, M. Ferrabone, R. Dovesi. Int. J. Quant. Chem. **110**, 406 (2010).
- [30] M. Mori, G.M. Tompsett, N.M. Sammes, E. Suda, Y. Takeda. Solid State Ionics **158**, 79 (2003).
- [31] M.T. Vandenberg, E. Husson. J. Solid State Chem. **50**, 362 (1983).
- [32] F.X. Zhang, M. Lang, J.W. Wang, U. Becker, R.C. Ewing. Phys. Rev. B **78**, 064114 (2008).
- [33] Qianjun Li, Benyuan Cheng, Xue Yang, Ran Liu, Bo Liu, Jing Liu, Zhiqiang Chen, Bo Zou, Tian Cui, Bingbing Liu. J. Phys. Chem. C **117**, 8516 (2013).
- [34] H. Arashi. J. Phys. Chem. Solids **53**, 3, W-359 (1992).