

04,05,09,11

Магнитные, электронные и оптические свойства тетраборатов NiV_4O_7 и CoV_4O_7 в трех структурных модификациях

© А.С. Шинкоренко, В.И. Зиненко, М.С. Павловский

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: shas@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 5 мая 2020 г.

В окончательной редакции 27 октября 2020 г.

Принята к публикации 23 ноября 2020 г.

В рамках теории функционала плотности с использованием программного пакета VASP выполнены расчеты физических свойств соединений тетраборатов NiV_4O_7 и CoV_4O_7 в трех структурных модификациях с пространственными группами симметрии $Pbca$, $Cmct$ и $P6_522$. Вычислены зависимости энтальпии соединений от давления в исследуемых структурных модификациях. Вычисленные электронные плотности состояний и зонные структуры показали, что исследуемые соединения во всех рассматриваемых модификациях являются диэлектриками с шириной запрещенной зоны 3–4 eV. Был проведен расчет магнитных обменных констант в модели Гейзенберга, который показал качественное согласие с экспериментом.

Ключевые слова: расчеты из первых принципов, поведение под давлением, фазовая диаграмма, диэлектрики, зонная структура, магнитные свойства.

DOI: 10.21883/FTT.2021.03.50591.105

1. Введение

В последнее время уделяется много внимания поиску новых боратных соединений, получаемых при высоком давлении и температуре. Синтез новых материалов обусловлен как попытками систематизации данных о синтезе различных модификаций в зависимости от условий роста и состава, так и поиском новых материалов с необычными свойствами (оптическими [1–2] и магнитными [3]). К таким материалам относится семейство боратов с общей химической формулой $\text{Me}^{+2}\text{V}_4\text{O}_7$. Данные соединения реализуются в структурах типа $\alpha\text{-SrV}_4\text{O}_7$, $\alpha\text{-ZnV}_4\text{O}_7$ и $\beta\text{-ZnV}_4\text{O}_7$, содержащих VO_3 — треугольники и/или VO_4 — тетраэдры. Как показывают экспериментальные работы [1–8], в зависимости от радиуса иона Me^{+2} и внешних условий соединения тетраборатов формируются в этих трех структурных типах, за некоторыми исключениями [9].

В настоящей работе будут исследованы кристаллы тетраборатов никеля NiV_4O_7 (NiVO) и кобальта CoV_4O_7 (CoVO). Оба соединения существуют в фазе с пространственной группой симметрии $Cmct$ ($\beta\text{-NiV}_4\text{O}_7$ [10] и $\beta\text{-CoV}_4\text{O}_7$ [11]), с близкими значениями параметров решетки и координат атомов и получаемых при давлении 7.5 GPa. Также известна фаза для тетрабората кобальта $\alpha\text{-CoV}_4\text{O}_7$ с группой симметрии $Pbca$ [12]. Для данной фазы в работе [13] были проведены исследования магнитных свойств, было установлено антиферромагнитное упорядочение при температуре ~ 5 K. Недавно в работе [3] была получена новая структурная модификация тетрабората никеля $\gamma\text{-NiV}_4\text{O}_7$ с пространственной группой симметрии $P6_522$. Прове-

денные в работе [3] исследования магнитных свойств NiV_4O_7 в фазе $P6_522$, показали, что данное соединение является так называемым одномерным гейзенберговским антиферромагнетиком.

Основной целью работы является изучение в рамках *ab initio* расчета возможности переходов между структурными модификациями в соединениях NiV_4O_7 и CoV_4O_7 при воздействии гидростатического давления, а также исследование их электронных, оптических и магнитных свойств в фазах со структурами $Pbca$, $Cmct$, $P6_522$.

2. Метод расчета

Вычисления выполнялись с помощью пакета „The Vienna *Ab initio* Simulation Package“ (VASP) [14,15] с использованием Projector Augmented Wave (PAW) псевдопотенциалов [16,17]. Конфигурация валентных электронов для ионов Ni: $3d^9 4s^1$, ионов Co: $3d^8 4s^1$, ионов V: $2s^2 2p^1$ и ионов O: $2s^2 2p^4$. Функционал обменно-корреляционной энергии электронов учитывался с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) [18]. Число плоских волн ограничивалось энергией 600 eV, сеть Монкхорста–Пака [19] при оптимизации параметров элементарной ячейки была выбрана для структур с группой симметрии $Pbca$: $6 \times 6 \times 4$, для $Cmct$: $4 \times 6 \times 6$, для $P6_522$: $8 \times 8 \times 2$, для вычисления электронной зонной структуры для структур с группой симметрии $Pbca$: $10 \times 10 \times 6$, для $Cmct$: $8 \times 14 \times 14$, для $P6_522$: $14 \times 14 \times 4$. При расчете магнитных свойств для увеличенных ячеек сеть Монкхорста–Пака выбиралась в соответствующем направлении в два раза меньше.

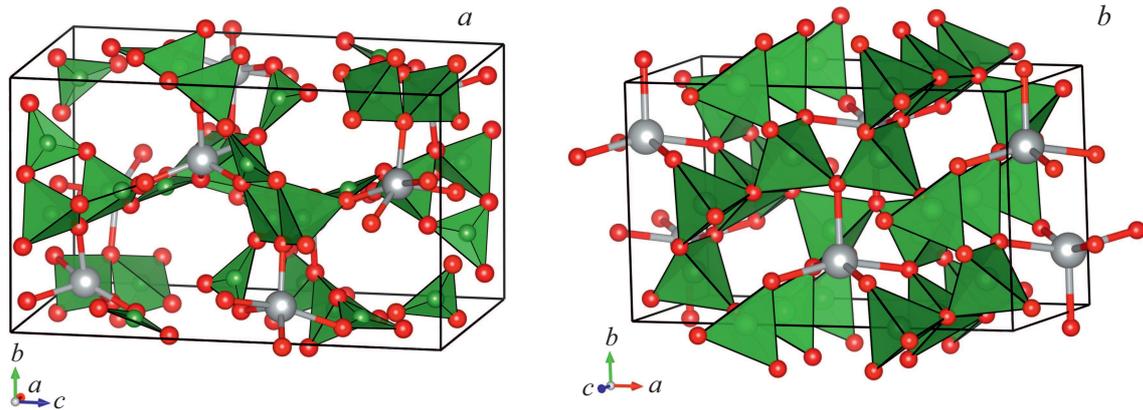


Рис. 1. Структуры соединений тетраборатов NiB_4O_7 и CoB_4O_7 с группами симметрии $Pbca$ (a) и $Cmcm$ (b).

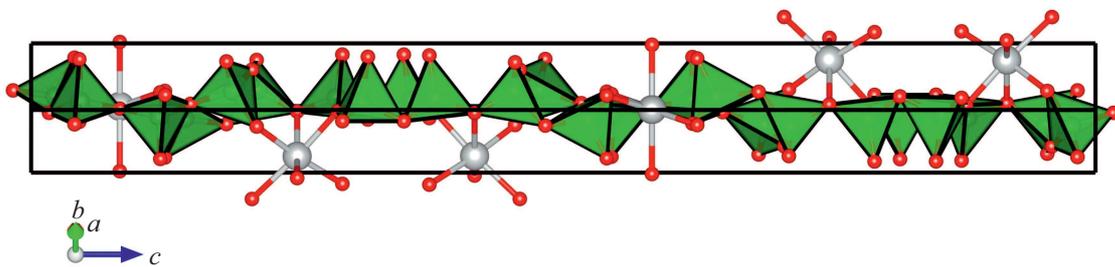


Рис. 2. Структура соединений тетраборатов NiB_4O_7 и CoB_4O_7 с группой симметрии $P6_522$.

Для учета сильных корреляций d -электронов ионов Ni и Co использовался метод GGA + U в приближении Дударева [20]. Оптимизация параметров и координат атомов проводилась до тех пор, пока остаточные силы на ионах не становились меньше 1 meV/Å. Значение параметра U для ионов Ni и Co в данной работе составляет 4.5 eV. Рисунки структур соединений выполнены с помощью программы VESTA [21].

3. Поведение под давлением

Структуры исследуемых соединений изображены на рис. 1, 2. Фаза с группой симметрии $Pbca$ ($Z = 8$), состоит из боркислородных тетраэдров и треугольников, образующих разреженную сеть с небольшой плотностью ($\sim 2.9 \text{ g/cm}^3$) [12]. Структуры с группами симметрии $Cmcm$ ($Z = 4$) и $P6_522$ ($Z = 6$) состоят из бор кислородных тетраэдров и являются более плотно упакованными ($\sim 3.9 \text{ g/cm}^3$) [3].

С учетом близких значений ионных радиусов Ni и Co, а также принимая во внимание наличие изоморфной β -фазы для тетрабората никеля и тетрабората кобальта с пространственной группой симметрии $Cmcm$ с близкими структурными параметрами, можно предположить, что оба соединения могут существовать и в фазах $Pbca$ и $P6_522$, отмеченных выше.

Чтобы оценить величины давления, при которых соединения NiBO и CoBO могут существовать в фазах

$Pbca$, $Cmcm$, $P6_522$, производилась релаксация параметров ячейки и координат ионов при определенных значениях гидростатического давления. Также было проведено исследование зависимости энтальпии от давления полярной фазы $Pmn2_1$, хотя эта фаза экспериментально в рассматриваемых соединениях не наблюдалась.

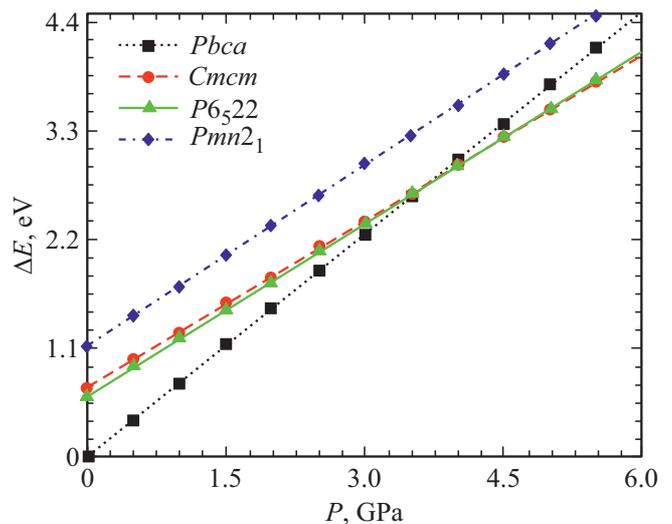


Рис. 3. Зависимость разницы энтальпии соединений NiB_4O_7 в четырех структурах от давления, точкой отсчета является энергия соединений в фазе с группой симметрии $Pbca$ при нулевом давлении.

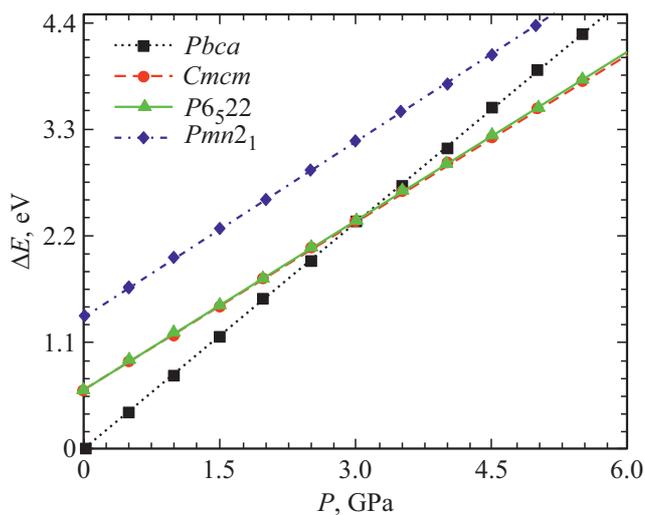


Рис. 4. Зависимость разницы энthalпии соединений CoV_4O_7 в четырех структурах от давления, точкой отсчета является энергия соединений в фазе с группой симметрии $Pbca$ при нулевом давлении.

При каждом давлении сравнивались значения энthalпии $H = E + PV$ (где E — полная энергия кристалла, P — давление, V — объем ячейки) приходящейся на одну формульную единицу. Зависимости энthalпии от давления для соединений NiVO и CoV_4O_7 представлены на рис. 3 и 4 соответственно, за точку отсчета взята энергия α -фазы с группой симметрии $Pbca$ для рассматриваемых соединений, поскольку данная фаза имеет наименьшую энергию при нормальном давлении.

Рассмотрим зависимости энthalпии от давления различных фаз соединения NiVO (рис. 3). Видно, что при давлении ~ 2.1 GPa фаза с симметрией γ - NiVO ($P6_522$) становится энергетически выгодней фазы с симметрией α - NiVO ($Pbca$) и при дальнейшем повышении давления при давлениях больших 5.5 GPa фаза с симметрией

β - NiVO ($Cmcm$) становится выгодней как фазы $Pbca$, так и фазы $P6_522$. Данные результаты не противоречат экспериментальным данным [3], по которым известно, что при нормальном давлении NiVO не синтезируется, а фазу со структурой γ - NiVO ($P6_522$) получают при давлении 5 GPa, и фазу со структурой β - NiVO ($Cmcm$) при давлении 7.5 GPa.

Теперь рассмотрим полученные зависимости энthalпии различных фаз соединения CoV_4O_7 (рис. 4). При нулевом давлении энергетически более выгодна фаза $Pbca$, а фазы типа γ - CoV_4O_7 ($P6_522$) и β - CoV_4O_7 ($Cmcm$) имеют близкие значения энthalпии (фаза ($P6_522$) выгоднее на 0.01 eV). В окрестности значения давления равном ~ 3.1 GPa кривые зависимостей энthalпии трех фаз пересекаются и в дальнейшем наиболее выгодной становится фаза типа β - CoV_4O_7 . Но разница в энthalпии между фазами γ - CoV_4O_7 ($P6_522$) и β - CoV_4O_7 ($Cmcm$) в диапазоне от 3 до 5 GPa незначительна, что может говорить о сосуществовании этих двух фаз в данном диапазоне давлений. Так же стоит отметить, что синтез β - CoV_4O_7 происходил при давлении 7.5 GPa [11].

В исследуемых соединениях энthalпия фазы со структурой $Pmn2_1$ является энергетически крайне невыгодной (разница в энергии ~ 1 eV) при всех величинах приложенного давления.

4. Электронные свойства

Были вычислены электронная зонная структура и плотности электронных состояний для всех исследуемых структур соединений NiVO и CoV_4O_7 . Вычисленные электронные TDOS и PDOS для различных структурных типов соединений NiVO и CoV_4O_7 качественно не отличаются. Ввиду небольших различий электронных состояний рассматриваемых соединений в трех структурах на рис. 5 приведена вычисленная электронная зонная структура и плотность электронных состояний

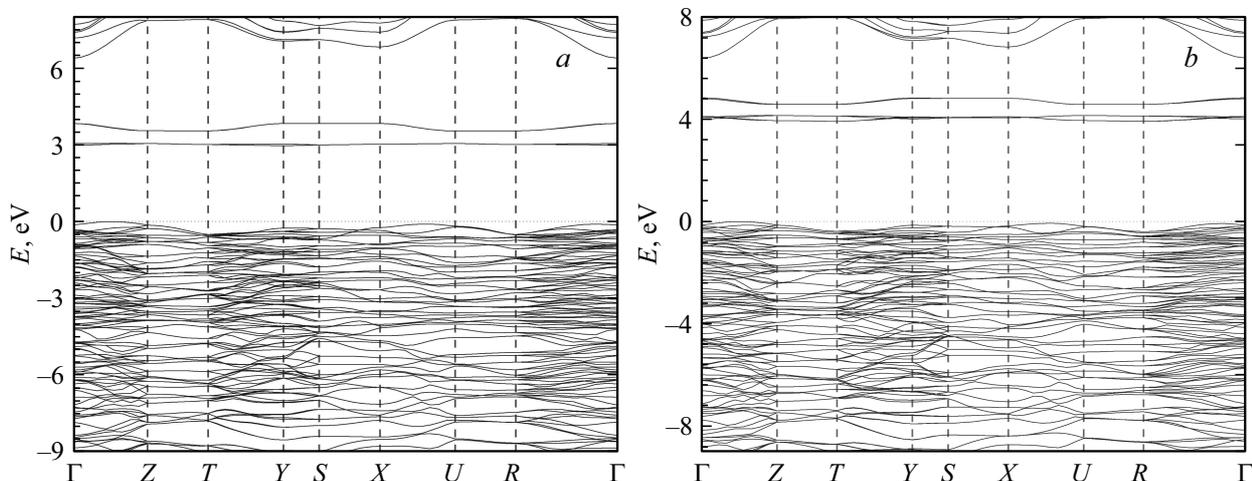


Рис. 5. Вычисленные электронные зонные структуры соединений NiV_4O_7 (a) и CoV_4O_7 (b) в структуре с группой симметрии $Cmcm$.

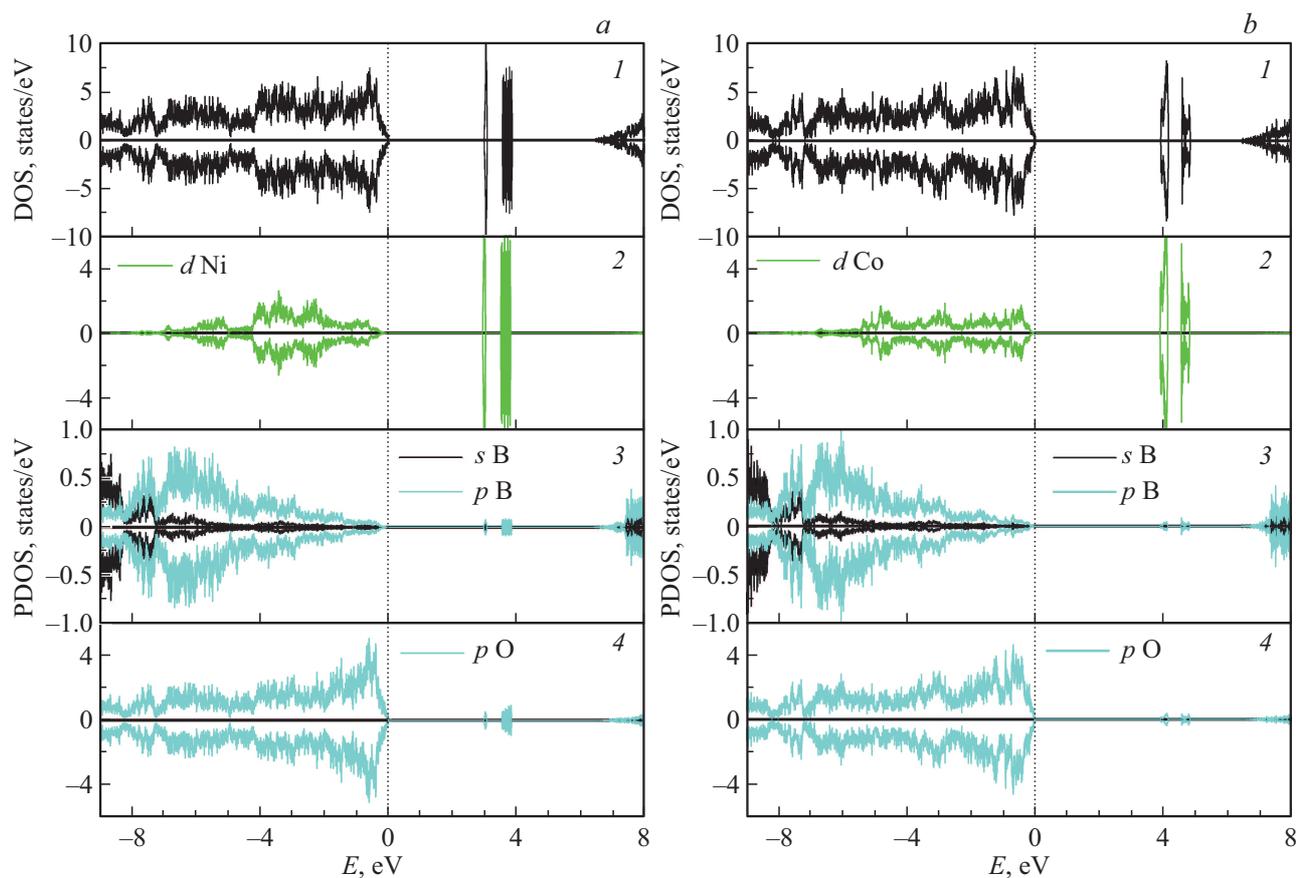


Рис. 6. Вычисленные электронные полные (1) и частичные плотности (2 — атомов металлов Ni и Co, 3 — атомов B, 4 — атомов O) состояний соединений NiB_4O_7 (a) и CoB_4O_7 (b) в структуре с группой симметрии $Cmc21$.

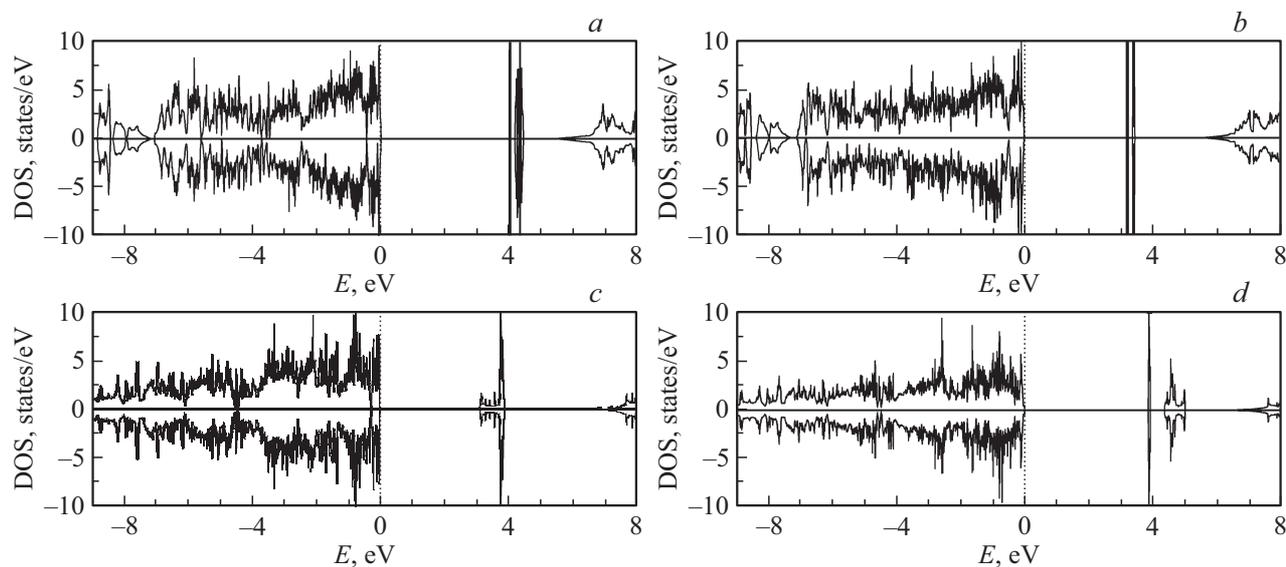


Рис. 7. Вычисленные электронные плотности состояний соединений NiB_4O_7 (a, c) и CoB_4O_7 (b, d) в структурах с группами симметрии $P63$ и $P6322$.

(рис. 6) в соединениях $NiBO$ и $CoBO$ в фазе с группой симметрии $Cmc21$, а также полные плотности состояний TDOS в остальных структурах (рис. 7). Все TDOS и

PDOS нормированы на формульную единицу. Ширина запрещенной зоны ΔE в разных структурах исследуемых соединений приведена в табл. 1.

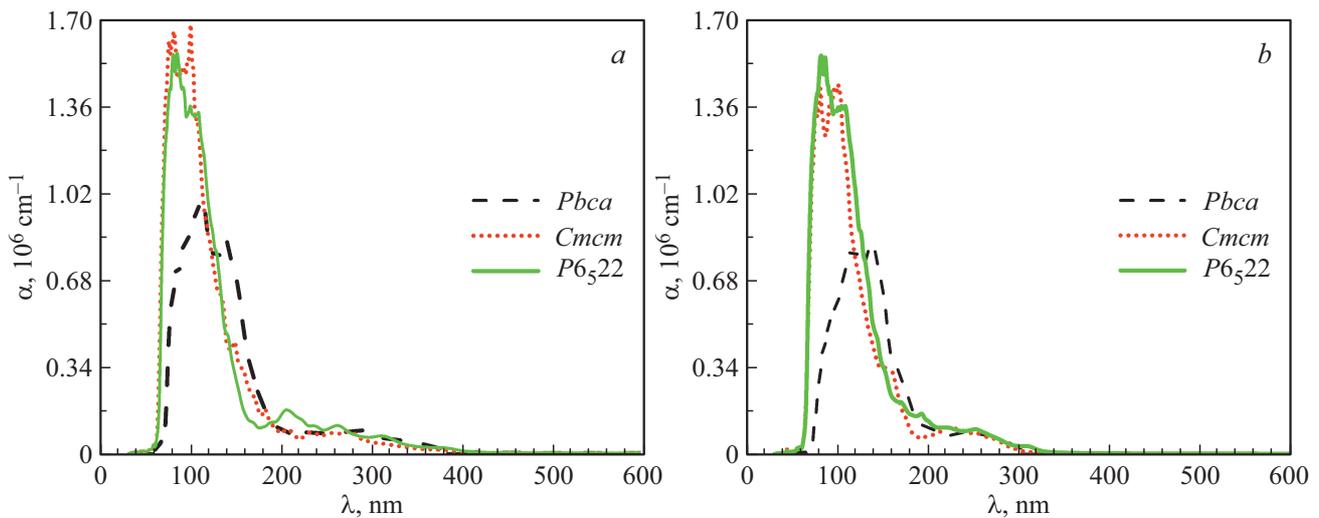


Рис. 8. Вычисленная зависимость коэффициента поглощения α от длины волны для соединений NiB_4O_7 (a) и CoB_4O_7 (b) в различных структурах.

Вычисленные электронные TDOS и PDOS для различных структурных типов соединений NiBO и CoBO качественно не отличаются. Структура валентной зоны практически одинакова во всех структурных модификациях рассматриваемых соединений. Она состоит из d -состояний атомов никеля Ni и кобальта Co (середины зоны, в диапазоне $-4 - -1$ eV), s - и p -состояний атомов бора B (центр и дно зоны $-10 - -4$ eV) и p -состояний атомов кислорода O (центр и верхняя часть зоны).

Небольшие различия в электронной структуре разных фаз рассматриваемых соединений наблюдаются в зоне проводимости. Во всех рассматриваемых случаях нижняя узкая часть зоны проводимости отделена от основной части (величина данного интервала энергий ΔE_1 приведена в табл. 1). Данная нижняя часть зоны проводимости состоит из d -состояний электронов атомов металлов. В зависимости от структуры и состава, дно зоны проводимости изменяет свое положение относительно верхней части валентной зоны, что, в свою очередь, меняет ширину запрещенной зоны. Наибольшая ширина запрещенной зоны наблюдается в структуре с группой симметрии $Pbc21$, наименьшая — в структуре $Cmc21$ (табл. 1). Верхняя часть зоны проводимости для всех типов структур и соединений состоит из p -состояний электронов атома бора B.

Таблица 1. Вычисленные значения ширины запрещенной зоны ΔE и ΔE_1 соединений NiB_4O_7 и CoB_4O_7 в различных структурах

Параметр	NiB_4O_7			CoB_4O_7		
	$P6522$	$Cmc21$	$Pbc21$	$P6522$	$Cmc21$	$Pbc21$
ΔE , eV	3.1	2.9	3.2	3.8	3.9	3.9
ΔE_1 , eV	2.7	2.5	2.0	1.4	1.5	1.0

5. Оптические свойства

Для тетраборатов никеля и кобальта была вычислена зависимость диэлектрической функции от частоты [22]. Зависимость коэффициента абсорбции α от частоты вычислялась по формуле

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon'(\omega)}{2}}, \quad (1)$$

где $\varepsilon(\omega)$ — комплексная диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon'(\omega)$ — реальная часть диэлектрической проницаемости. На рис. 8. приведено среднее вычисленное значение зависимости коэффициента абсорбции от длины волны, поскольку сильной анизотропии в данных соединениях не выявлено.

Из полученных зависимостей можно определить край поглощения материала, в соединениях тетрабората никеля он составляет ~ 400 nm, в тетраборате кобальта ~ 320 nm. Это обусловлено меньшей шириной запрещенной зоны в тетраборате никеля и поскольку разница между структурами в ширине запрещенной зоны не велика, то край поглощения в данных соединениях отличается незначительно. Экспериментальных данных по оптическому поглощению исследуемых соединений в литературе не было найдено.

6. Магнитные свойства

Двухвалентные ионы никеля и кобальта являются магнитными и имеют величины спинов $s = 1$ и $s = 3/2$ соответственно. С целью определения основного магнитного состояния и параметров обменного взаимодействия в кристаллах NiBO и CoBO , для каждой структурной модификации исследуемых кристаллов был проведен расчет полных энергий с учетом спиновой поляризации

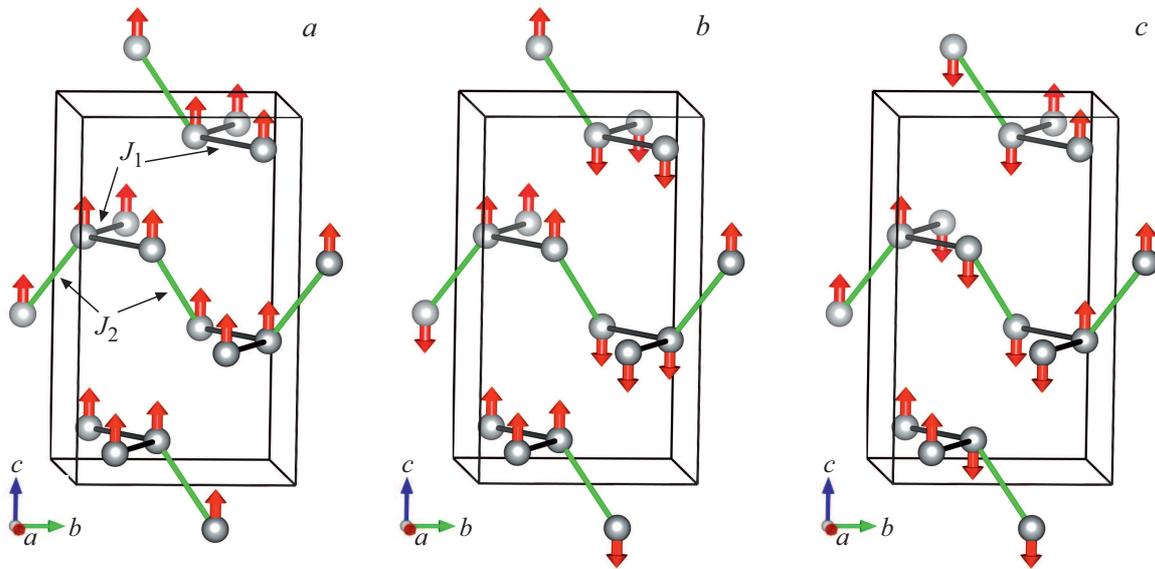


Рис. 9. Конфигурации магнитных моментов в структуре с группой симметрии $Pbca$: а) F , б) AF_1 , в) AF_2 .

при различных типах магнитного упорядочения. Оценка обменных констант взаимодействия была проведена в рамках классической модели Гейзенберга.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j. \quad (2)$$

В структуре с группой симметрии $Pbca$ элементарная ячейка содержит восемь магнитных атомов, которые формируют зигзагообразные цепочки вдоль направления a (рис. 9). Здесь каждый магнитный ион имеет два ближайших соседних магнитных иона в цепочке (обменная константа J_1) и одного в соседней цепочке (обменная константа J_2). Рассматриваемые магнитные структуры приведены на рис. 9.

В структуре с группой симметрии $Stct$ в элементарной ячейке содержится четыре магнитных атома. Для описания магнитных конфигураций ячейка увеличивалась в два раза вдоль оси c . В данной структуре магнитные атомы образуют слои в плоскости (bc) (рис. 10). Каждый магнитный ион имеет шесть ближайших магнитных ионов, образующих искаженный шестиугольник: взаимодействие с четырьмя соседями с константой J_1 и с двумя соседями с константой J_2 . Расстояние между слоями магнитных атомов достаточно большое, поэтому обменное взаимодействие между атомами в соседних слоях не учитывалось. Рассматриваемые магнитные структуры приведены на рис. 10.

В структуре с пространственной группой симметрии $P6_522$ в элементарной ячейке содержится шесть магнитных атомов. Для рассмотрения магнитных конфигураций ячейка была увеличена в четыре раза за счет удвоения осей a и b . В данной структуре магнитные атомы формируют плоскости перпендикулярно оси c . Каждый магнитный атом в плоскости имеет шесть ближайших магнитных ионов, образующих правильный шестиугольник

(рис. 11). Расстояние между слоями магнитных атомов достаточно большое, поэтому обменное взаимодействие между атомами в соседних слоях не учитывалось.

Несмотря на то, что каждый магнитный атом имеет шесть ближайших соседей на одинаковом расстоянии, необходимо использовать две различные обменные константы. Ион никеля или кобальта в данном структурном типе окружен шестью ионами кислорода, образующими октаэдр. Такие кислородные октаэдры, соединяясь между собой вершинками, образуют в плоскости перпендикулярной оси c бесконечные параллельные цепочки (рис. 11). Таким образом, обменной константой J_1 обозначим взаимодействие магнитного иона с двумя ближайшими соседями в цепочке кислородных октаэдров, обменной константой J_2 обозначим взаимодействие магнитного иона с четырьмя ближайшими магнитными ионами в соседних цепочках.

Выражения для энергий рассматриваемых магнитных конфигураций через обменные константы гамильтониана (2) и вычисленные величины энергий этих конфигураций относительно энергии ферромагнитного состояния для трех структурных типов кристаллов $NiBO$ и $CoBO$ приведены в табл. 2. Полученные значения констант обменного взаимодействия приведены в табл. 3.

В работе [13] для тетрабората кобальта в фазе $Pbca$ была проведена оценка величины магнитного обмена из экспериментальных данных (учитывалась одна константа обменного взаимодействия с тремя ближайшими соседями), которая составила $J = -(0.18-0.20)$ meV. В настоящей работе для тетрабората кобальта в фазе $Pbca$ вычисленные значения констант обменного взаимодействия составили $J_1 = -0.2$ meV для двух соседей на расстоянии 4.94 Å, $J_2 = -0.7$ meV с одним соседом на расстоянии 4.39 Å. Таким образом, можно сказать, что полученное среднее значение величины

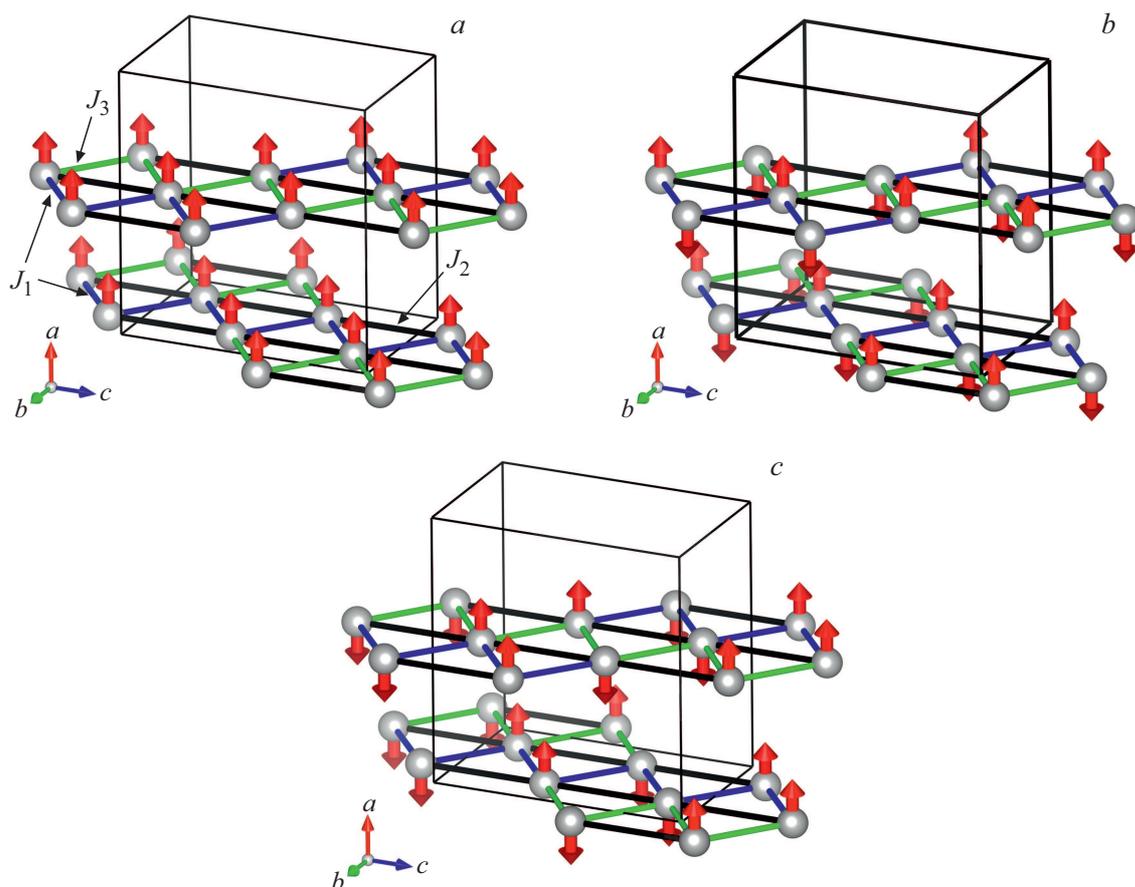


Рис. 10. Конфигурации магнитных моментов в структуре с группой симметрии Cmc : а) F , б) AF_1 , в) AF_2 .

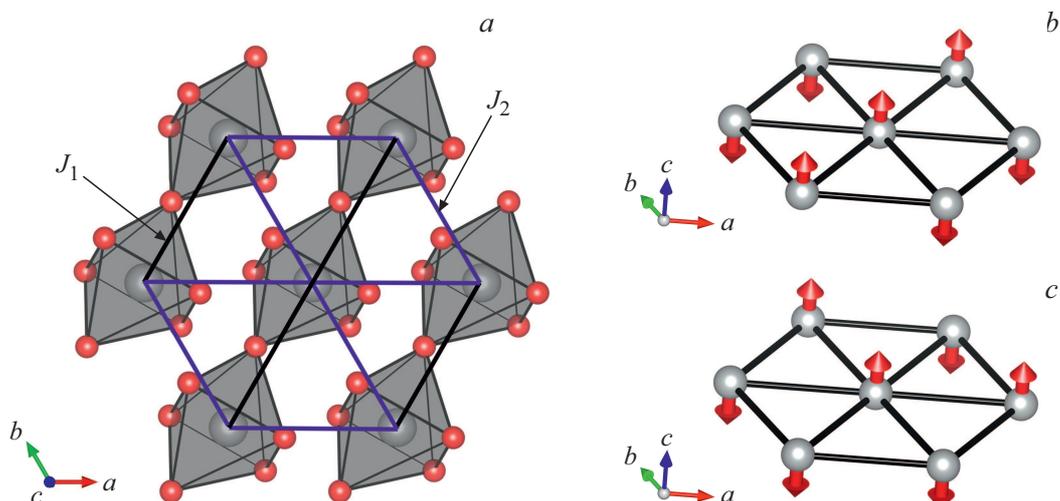


Рис. 11. Цепочки октаэдров (а), конфигурации магнитных моментов в структуре с группой симметрии $P6_522$: б) AF_1 , в) AF_2 .

обменного взаимодействия, которое составило 0.37 meV , не плохо согласуется с экспериментальным значением работы [13].

В работе [3] авторы для соединения $\gamma\text{-NiV}_4\text{O}_7$ на основе экспериментальных данных строят модель для описания магнитных свойств, из которой получают одно-

мерный характер обменного взаимодействия магнитных моментов вдоль цепочки из октаэдров NiO_6 (рис. 11, а), что хорошо согласуется с результатами расчета настоящей работы. А именно, получено, что величина обменного взаимодействия в цепочке на два порядка больше величины обменного взаимодействия между цепочками

Таблица 2. Вычисленные энергии магнитных конфигураций в различных структурах

Конфигурация	Выражение	NiB_4O_7	CoB_4O_7
<i>Pbca</i>		ΔE , meV	
<i>F</i>	$2J_1 + J_2$	0	0
<i>AF₁</i>	$2J_1 - J_2$	-1.2	-1.7
<i>AF₂</i>	$-2J_1 + J_2$	-0.6	-1.0
<i>Cmcm</i>		ΔE , meV	
<i>F</i>	$4J_1 + 2J_2$	0	0
<i>AF₁</i>	$-4J_1 + 2J_2$	-0.2	-1.9
<i>AF₂</i>	$-2J_1$	-0.2	-2.4
<i>P6₅22</i>		ΔE , meV	
<i>F</i>	$2J_1 + 4J_2$	0	0
<i>AF₁</i>	$2J_1 - 4J_2$	0.1	0.1
<i>AF₂</i>	$-2J_1$	-10.1	-5.5

Таблица 3. Вычисленные константы магнитного обменного взаимодействия

Параметр	NiB_4O_7		CoB_4O_7	
	J_1 , meV	J_2 , meV	J_1 , meV	J_2 , meV
<i>Pbca</i>	-0.3	-1.2	-0.2	-0.7
<i>Cmcm</i>	-0.06	-1.21	0.09	-0.5
<i>P6₅22</i>	-5.1	0.03	-2.5	0.04

(табл. 3). Как отмечено в работе [13] одномерный характер обменного взаимодействия связан с особенностью данной кристаллической структуры, заключающаяся в том, что суперобмен Ni–O–Ni возможен только вдоль цепочки октаэдров, а в других направлениях нет таких связей.

7. Заключение

В работе были получены следующие основные результаты. Были проведены расчеты зависимости энthalпии соединений NiB_4O_7 и CoB_4O_7 в структурах с группами симметрии *Pbca*, *Cmcm*, *P6₅22* от давления. В соединении тетрабората кобальта было показано, что энергии фаз β - CoB_4O_7 (*Cmcm*) и γ - CoB_4O_7 (*P6₅22*) в диапазоне давлений от 3 ГПа до 5 ГПа близки, что может говорить о сосуществовании данных фаз в этом диапазоне давлений. В тетраборате никеля при повышении давления становятся выгодной сначала фаза γ - NiB_4O_7 (*P6₅22*), а потом β - NiB_4O_7 (*Cmcm*), что согласуется с экспериментами [3,10]. Так же был проведен расчет электронной зонной структуры и плотности электронных состояний для соединений NiB_4O_7 и CoB_4O_7 в рассматриваемых структурах. Вычисленные значения ширины запрещенной зоны представлены в табл. 1. Рассчитана

зависимость коэффициента поглощения от длины волны, из которой установлен край поглощения материала, для тетрабората никеля он составил ~ 400 nm, для тетрабората кобальта ~ 320 nm.

Проведенные расчеты магнитных свойств соединений NiB_4O_7 и CoB_4O_7 показали, что основными состояниями в различных структурных модификациях являются состояния с антиферромагнитным упорядочением спинов. Так же были вычислены константы магнитного обменного взаимодействия в рамках классической модели Гейзенберга (табл. 3). В соединении тетрабората кобальта в фазе с группой симметрии *Pbca* полученные обменные константы согласуются с полученными в работе [13]. Для соединения γ - NiB_4O_7 с группой симметрии *P6₅22* в расчете, как и в эксперименте [3] был получен одномерный характер взаимодействия спинов.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00919 мол_а и с использованием вычислительных ресурсов ОВК НИЦ „Курчатовский институт“, <http://computing.nrcki.ru/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Yu.S. Oseledchik, A.L. Prosvirnin, A.I. Pisarevskiy, V.V. Starshenko, V.V. Osadchuk, S.P. Belokrys, N.V. Svitanko, A.S. Korol, S.A. Krikunov, A.F. Selevich. Opt. Mater. **4**, 6, 669 (1995).
- [2] A.I. Zaitsev, A.S. Aleksandrovskii, A.V. Zamkov, A.M. Sysoev. Inorg. Mater. **42**, 1360 (2006).
- [3] M.K. Schmitt, O. Janka, O. Niehaus, T. Dresselhaus, R. Pöttgen, F. Pielhofer, R. Wehrich, M. Krzhizhanovskaya, S. Filatov, R. Bubnova, L. Bayarjargal, B. Winkler, R. Glaum, H. Huppertz. Inorg. Chem. **56**, 7, 4217 (2017).
- [4] B. Winkler, A.G. Castellanos Guzman, L. Wiehl, L. Bayarjargal, V. Milman. Solid State Sci. **14**, 1080 (2012).
- [5] M. Weil. Acta Cryst. E **59**, 40 (2003).
- [6] J. Krogh-Moe. Acta Chem. Scand. **18**, 2055 (1964).
- [7] K. Machida, H. Hata, K. Okuno, G. Adachi, J. Shiohara. J. Inorg. Nucl. Chem. **41**, 10, 1425 (1979).
- [8] H. Emme, M. Weil, H. Huppertz. Z. Naturforsch **60b**, 8, 815 (2005).
- [9] H. Huppertz. Z. Naturforsch **58b**, 4, 257 (2003).
- [10] J.S. Knyrim, J. Friedrichs, S. Neumair, F. Roefner, Y. Floredo, S. Jakob, D. Johrendt, R. Glaum, H. Huppertz. Solid State Sci. **10**, 2, 168 (2008).
- [11] S.C. Neumair, J.S. Knyrim, R. Glaum, H. Huppertz. Z. Anorg. Allg. Chem., **635**, 12, 2002 (2009).
- [12] J.L.C. Rowsell, N.J. Taylor, L.F. Nazar. J. Solid State Chem. **174**, 1, 189 (2003).
- [13] T. Yang, Y. Wang, D. Yang, G. Li, J. Lin. Solid State Sci. **19**, 32 (2013).
- [14] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).

- [15] G. Kresse, J. Furthmuller. Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [16] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [17] P.E. Blochl. Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [18] J.P. Perdew. In: Electronic Structures of Solids'91 / Eds P. Ziesche, H. Eschrig. Akademie Verlag, Berlin. (1991). P. 11.
- [19] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [20] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton. Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
- [21] K. Momma, F. Izumi. J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
- [22] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt. Phys. Rev. B **73**, 045112 (2006).

Редактор Т.Н. Василевская