

Посвящается памяти К.С. Александрова

НАРУШЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

© 2011 г. О. Е. Квятковский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

E-mail: kvyatkovskii@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 25.06.2010 г.

Выполнены расчеты из первых принципов геометрии и электронной структуры примесного центра в $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Рассматриваются нейтральные и отрицательно заряженные дефекты. Обнаружено, что двукратно заряженный примесный центр является полярным с симметрией C_{4v} и имеет электронное состояние 4B_1 с электронным поляроном, локализованным на одном из соседних атомов титана. Показано, что это состояние возникает из-за спонтанного нарушения локальной симметрии дефекта: $O_h({}^4A_{1g}) \rightarrow D_{4h}({}^4B_{1g}) \rightarrow C_{4v}({}^4B_1)$.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам сегнетоэлектрики со структурой перовскита привлекают к себе значительное внимание в качестве материалов для микроэлектроники. Наличие примесных атомов, равно как отклонение от стехиометрического состава, даже в номинально чистых веществах могут заметно влиять на электрические (диэлектрические свойства и проводимость), магнитные, оптические, механические и другие свойства материалов. С другой стороны, одной из важнейших является задача целенаправленного изменения свойств материалов. Одним из способов технологического инжиниринга является создание дефектов структуры (собственных, радиационных и порождаемых примесными атомами), которые могут влиять на определенные свойства материалов в достаточно широких пределах. Особый интерес представляет изучение точечных дефектов в SrTiO_3 , допированном Mn и Sr. Титанат стронция является модельным материалом семейства перовскита [1, 2]. В $\text{SrTiO}_3\text{:Mn}$ обнаружена диэлектрическая релаксация [3–7], природа которой до сих пор остается до конца неясной [8, 9], а в [10] выявлено, что в керамических образцах $\text{Sr}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{TiO}_3$ сосуществуют фазы полярного и спиновое стекла, и наблюдается магнетоэлектрический эффект. Наконец, допированный хромом SrTiO_3 является перспективным материалом для создания резистивной памяти [11–13].

Важную роль при изучении допированных материалов играет изучение структуры конкретных дефектов и, прежде всего, теоретическое модели-

рование дефектов с помощью расчетов из первых принципов. В последние годы были выполнены первопринципные расчеты электронной структуры кислородных вакансий в титанате стронция [14–17], точечных дефектов, порожденных донорными и акцепторными примесями замещения в позиции *B*: V и Sc [14], Fe [18], Mg [8] и Mn [8, 9], а также в позиции *A*: Mg, Zn, Ca, Ba, Pb [19–20, 8–9] и Mn [8, 9, 21]. В данной работе представлены результаты расчетов из первых принципов электронной структуры и геометрии изолированного точечного дефекта, связанного с замещением титана на марганец в позиции *B* в SrTiO_3 . Изучена структура полярного основного состояния в дважды заряженном дефекте и спонтанное нарушение локальной симметрии, связанное с переходом дефекта из неполярного состояния с симметрией D_{4h} (электронное состояние ${}^4B_{1g}$) в полярное с симметрией C_{4v} (электронное состояние 4B_1).

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Точечный дефект – простейший объект, нарушающий периодичность и создающий беспорядок в кристалле. Существуют два альтернативных подхода к расчетам *ab initio* точечных дефектов. Обычно используется метод расширенной ячейки (*supercell method*), в котором рассматривается периодическая структура с содержащей дефект примитивной ячейкой, объем которой в несколько раз превосходит объем исходной примитивной ячейки. Фактически в этом подходе изучается новое соединение, причем с пространственной симметрией, которая может отличаться от симметрии

Таблица 1. Симметрия и полная энергия дефекта Mn в позиции *B* в SrTiO₃ (замещение атома Ti) для трех зарядовых состояний дефекта (Z_d) и различных значений спиновой мультиплетности ($2S + 1$)

$Z_d = 0$				
$2S + 1$	2	4	6	8
Точечная симметрия дефекта	D_{2h}	O_h	D_{2h}	$D_{4h}(s)$
Электронное состояние дефекта	$^2B_{2g}$	$^4A_{1g}$	$^6B_{3g}$	$^8A_{2g}$
Полная энергия (атомные единицы)	-8981.66521	-8981.73665	-8981.65687	-8981.55987
Проигрыш в энергии (эВ)	1.94	0	2.17	4.82
$Z_d = -1$				
$2S + 1$	1	3	5	7
Точечная симметрия дефекта	$D_{4h}(s)$	$D_{4h}(s)$	$D_{4h}(e)$	$D_{4h}(e)$
Электронное состояние дефекта	$^1A_{1g}$	$^3A_{1g}$	$^5B_{2g}$	$^7A_{1g}$
Полная энергия (атомные единицы)	-8981.96176	-8981.97954	-8982.00065	-8981.90708
Проигрыш в энергии (эВ)	1.06	0.57	0	2.55
$Z_d = -2$				
$2S + 1$	2	4		6
Точечная симметрия дефекта	D_{2h}	$D_{4h}(s)$	C_{4v}	O_h
Электронное состояние дефекта	$^2B_{3g}$	$^4B_{1g}$	4B_1	$^6A_{1g}$
Полная энергия (атомные единицы)	-8982.11453	-8982.13950	-8982.16547	-8982.15906
Проигрыш в энергии (эВ)	1.386	0.706	0	0.174

матрицы. Более адекватным является кластерный подход, в котором кристаллическое окружение дефекта моделируется квазимолекулярным кластером подходящей симметрии, пассивированным атомами водорода с замороженными исходными положениями [8, 19]. Это позволяет, с одной стороны, насытить оборванные связи кислород – переходный металл и существенно уменьшить заряд кластера. С другой стороны, фиксация атомов водорода в процессе оптимизации геометрии (поиска равновесной геометрии) позволяет имитировать асимптотические граничные условия отсутствия сил и деформаций на больших расстояниях от одиночного дефекта в кристалле. Для дефектов с примесью замещения Mn в позиции *B* использовался семиоктаэдрический кластер MnO₆Ti₆Sr₈(OH)₃₀. Кластер подробно описан в [19]. Решение электронной задачи выполнялось в рамках теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP [22–24] с использованием спин-неограниченного метода MO LCAO SCF из пакета квантово-химических программ GAUSSIAN 03 [25]. Детали расчетов (выбор атомных базисов и т.д.) даны в [8, 19]. Спин-орбитальное взаимодействие в работе не учитывалось.

АТОМ Mn В ПОЗИЦИИ *B* В SrTiO₃

Атом Mn может занимать позицию *B* в SrTiO₃, замещая Ti и находясь в полном октаэдрическом окружении атомов кислорода. При этом возмож-

ны как нейтральное состояние дефекта (по крайней мере, в номинально чистом материале), так и заряженные состояния, например, при наличии удаленных донорных центров или фотоактивированных носителей. В данной работе рассматриваются три зарядовых состояния дефекта: $Z_d = 0, -1, -2$ (в атомных единицах заряда $|e|$).

Благодаря переменной валентности для Mn_{Ti} возможны дефекты различных типов с конкуренцией нескольких электронных конфигураций дефекта, соответствующих одному и тому же значению Z_d . В [8] в качестве возможных рассматривались следующие типы дефектов: 1) Mn⁴⁺, 2) Mn³⁺ + *p* и 3) Mn²⁺ + 2*p* для $Z_d = 0$; 4) Mn³⁺ и 5) Mn²⁺ + *p* для $Z_d = -1$; 6) Mn²⁺ для $Z_d = -2$. Здесь *p* обозначает дырку (недостающий электрон), локализованную на лигандах (шести соседних атомах кислорода). В [8] были представлены также результаты предварительных расчетов для некоторых из этих конфигураций. Такое рассмотрение является неполным. В общем случае необходимо рассматривать полный набор возможных спиновых состояний дефекта, допустимых при данном значении Z_d . В результате возникает более богатый набор типов дефекта [9]. В данной работе представлены результаты полного анализа ситуации с учетом как зарядового состояния, так и мультиплетной спиновой структуры дефекта. Результаты расчетов представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 2. Атомная спиновая плотность на атоме марганца в SrTiO₃ в позиции *B* и на ближайших атомах кислорода и титана для трех зарядовых состояний дефекта (Z_d) и различных значений спиновой мультиплетности ($2S + 1$)

$2S + 1$	Симметрия дефекта	$\langle S^2 \rangle$	Спиновая плотность							Зарядовая плотность
			Mn	O(I)	O(II)	O(III)	Ti(I)	Ti(II)	Ti(III)	
$Z_d = 0$										
2	D_{2h}	0.75	0.99	0.062	-0.068	0.026	0.000	-0.002	-0.004	Mn ⁴⁺
4	O_h	3.75	2.82	0.061	0.061	0.061	0.002	0.002	0.002	Mn ⁴⁺
6	D_{2h}	8.75	3.67	0.044	0.354	0.592	0.011	-0.009	0.011	Mn ³⁺ + <i>p</i>
8	$D_{4h}(s)$	15.75	4.60	0.456	0.456	0.612	0.022	0.022	0.000	Mn ²⁺ + 2 <i>p</i>
$Z_d = -1$										
1	$D_{4h}(s)$	1.55	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	Mn ³⁺
3	$D_{4h}(s)$	2.00	1.92	0.002	0.002	0.103	-0.017	-0.017	0.007	Mn ³⁺
5	$D_{4h}(e)$	6.00	3.71	0.046	0.046	0.078	0.015	0.015	0.063	Mn ³⁺
7	$D_{4h}(e)$	12.0	4.62	0.392	0.392	0.022	0.030	0.030	0.078	Mn ²⁺ + <i>p</i>
$Z_d = -2$										
2	D_{2h}	0.86	1.85	0.009	0.001	0.168	-0.087	-0.023	-0.925	Mn ³⁺ + <i>e</i>
4	$D_{4h}(s)$	3.82	3.70	0.058	0.058	0.078	0.045	0.045	-1.072	Mn ³⁺ + <i>e</i>
	C_{4v}	3.81	3.70	0.029	0.029	0.058	0.034	0.034	-1.042	
6	O_h	8.75	4.64	0.023	0.023	0.035	0.040	0.040	0.001	Mn ²⁺
						0.023			0.040	

Для нейтрального дефекта основным является состояние с точечной симметрией O_h и спиновой мультиплетностью $2S + 1 = 4$ [8, 9]. Спиновая плотность (соответствующая плотности электронов с неспаренными спинами, т.е. электронов из незаполненных оболочек) сосредоточена в основном на атоме Mn и равна 2.82, что соответствует состоянию со спином 3/2, т.е. высокоспиновому состоянию иона Mn⁴⁺. Ион марганца в этом состоянии имеет устойчивое центральное положение (локальный коэффициент упругости $k^{loc} = 14.2 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^{-2}$). Низкоспиновое состояние иона Mn⁴⁺, как и поляронные состояния Mn³⁺ + *p* и Mn³⁺ + 2*p*, лежит значительно выше по энергии.

Для однократно заряженного дефекта ($Z_d = -1$) основным является состояние с точечной симметрией D_{4h} и спиновой мультиплетностью $2S + 1 = 5$ [9]. Индексы *e* и *s* в скобках рядом с обозначением точечной группы симметрии означают деформацию растяжения и сжатия кислородного октаэдра соответственно. Спиновая плотность сосредоточена в основном на атоме Mn и равна 3.71, что соответствует состоянию со спином 2, т.е. высокоспиновому состоянию иона Mn³⁺. Ион марганца в этом состоянии имеет устойчивое центральное положение (локальный коэффициент упругости $k^{loc} = 13.2 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^{-2}$). Низкоспиновые состояния иона Mn³⁺ расположены выше на 1.06 эВ (синглет) и 0.57 эВ (триплет), а состояние

с дырочным поляроном Mn²⁺ + *p* лежит выше на 2.55 эВ.

Для двукратно заряженного дефекта ($Z_d = -2$) предыдущие расчеты [9] показали, что основным является состояние с точечной симметрией O_h и спиновой мультиплетностью $2S + 1 = 6$. Спиновая плотность сосредоточена в основном на атоме Mn и равна 4.64, что соответствует состоянию со спином 5/2, т.е. высокоспиновому состоянию иона Mn²⁺. Ион марганца в этом состоянии имеет устойчивое центральное положение (локальный коэффициент упругости $k^{loc} = 8.3 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^{-2}$).

Состояния дефекта с $2S + 1 = 2$ и симметрией D_{2h} и с $2S + 1 = 4$ и симметрией D_{4h} лежат выше по энергии на 3.12 и 0.53 эВ¹ соответственно, а спиновая плотность в этих состояниях сосредоточена на атомах Mn и на паре атомов Ti, лежащих на главной оси. Для $2S + 1 = 2$ это соответствует состоянию иона Mn³⁺ со спином 1, для $2S + 1 = 4$ – высокоспиновому состоянию иона Mn³⁺. В обоих случаях имеется добавочный электрон (полярон) с противоположно направленным спином, локализованный на атомах Ti.

Эти результаты показывают возможность поляронного (с электронным поляроном) состояния дважды заряженного дефекта ⁵Mn³⁺ + *e* с симметрией D_{4h} с зарядом полярона, поделенным

¹ Ион ⁵Mn³⁺ является ян-теллеровским, и данное состояние возникает в результате тетрагонального искажения кислородного октаэдра.

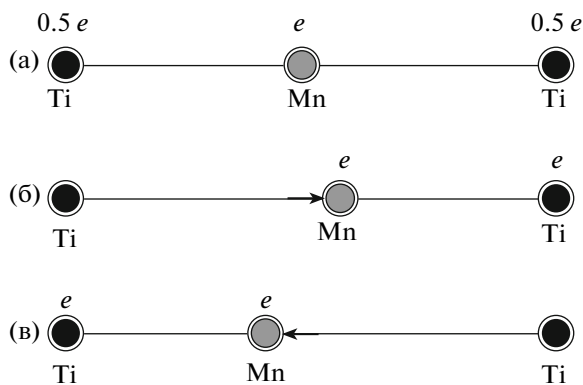


Рис. 1. Распределение плотности заряда добавленной пары электронов: а — неполярный дефект (точечная симметрия D_{4h}); б — полярный дефект (точечная симметрия C_{4v} , R -конфигурация); в — полярный дефект (точечная симметрия C_{4v} , L -конфигурация).

поровну между двумя атомами титана на главной оси (рис. 1а). Возникает вопрос об устойчивости этого состояния относительно смещений иона Mn^{3+} из центрального положения. Расчеты показывают, что центральное положение устойчиво относительно смещений в плоскости (соответствующий коэффициент упругости равен 13.2 эВ/Å), в то время как смещение иона Mn^{3+} вдоль главной оси приводит к понижению энергии. При этом в зависимости от направления начального смещения из центрального положения в конфигурации с симметрией D_{4h} возникают две структурные конфигурации дефекта с симметрией C_{4v} , L и R , имеющие полярности с противоположной направленностью. В конфигурации R полярон локализован на атоме Ti, находящемся на главной оси в положительном направлении (рис. 1б) и соответственно в конфигурации L полярон локализован на атоме Ti, находящемся слева от примесного атома (рис. 1в). Каждое из этих электронных состояний является устойчивым в том смысле, что атомная спиновая плотность практически не изменяется при адиабатически медленном смещении иона Mn^{3+} из нового равновесного положения.

Кривые для ветвей L и R адиабатического потенциала для иона Mn^{3+} представлены на рис. 2. Расчет адиабатического потенциала выполнялся следующим образом. На первом этапе определялось положение точки минимума кривой (для определенности ветви R). Для этого выполнялась полная оптимизация геометрии кластера при небольшом начальном смещении (порядка 0.1 Å) иона Mn^{3+} в положительном направлении. Поиск равновесных положений проводился для всех атомов, относящихся к структуре перовскита, при замороженных положениях атомов водорода. Остальные точки кривой были получены шаг за

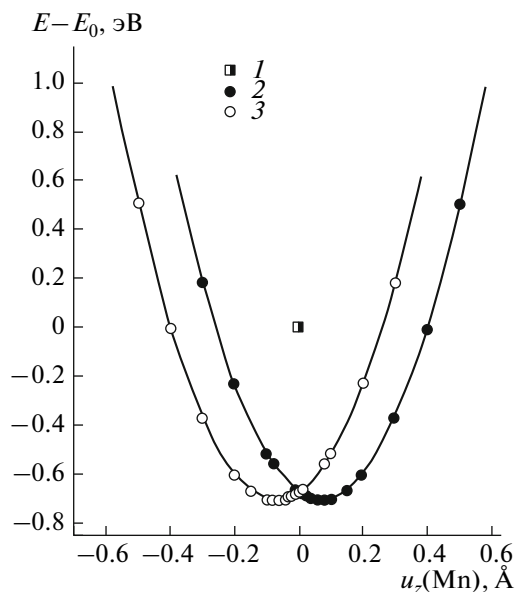


Рис. 2. Адиабатический потенциал для иона Mn^{3+} : 1 — энергия неполярного дефекта (точечная симметрия D_{4h}); 2 — потенциал для R -конфигурации полярного дефекта (R -ветвь); 3 — потенциал для L -конфигурации полярного дефекта (L -ветвь).

шагом путем смещения иона Mn^{3+} в новое положение в рамках оптимизированной структуры, полученной на предыдущем шаге, и последующей оптимизации геометрии кластера при фиксированном положении Mn^{3+} (и атомов водорода).

Обе кривые с высокой точностью являются параболами. Точка пересечения кривых при $u=0$ лежит на 0.707 эВ ниже неполярного состояния с симметрией D_{4h} . Новые положения равновесия смещены на $u_{\min} = 0.074 \text{ Å}$ из центрального положения, а сам минимум расположен на 0.035 эВ ниже точки пересечения кривых. Особенности кривых на рис. 2 можно понять в рамках простой качественной картины перераспределения плотности заряда полярона при переходе от неполярного дефекта к полярному. Нетрудно видеть, что в первом случае (рис. 1а) имеется дополнительный вклад в полную энергию от кулоновского взаимодействия “половинок” полярона $E_{pol}^{coul} = e^2/(8a_0)$, где $a_0 \sim 4 \text{ Å}$ — постоянная решетки. Таким образом, локализация всего полярона на одном из атомов титана приводит к выигрышу в энергии порядка 0.45 эВ и понижает симметрию дефекта до C_{4v} . Возникающее при этом в позиции иона Mn^{3+} электрическое поле приводит к линейному по смещению u_z иона Mn^{3+} вкладу в энергию полярного состояния, доминирующему в области малых u_z .

Замечательным свойством обеих ветвей является их устойчивость при смещениях Mn^{3+} в на-

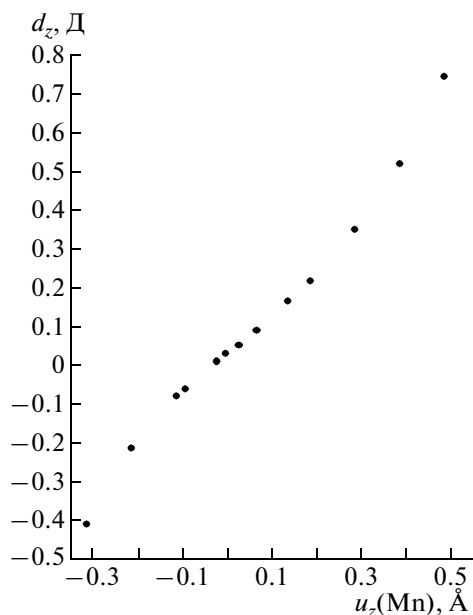


Рис. 3. Дипольный момент R -конфигурации полярного дефекта как функция смещения u_z иона Mn^{3+} из центрального положения.

правления, противоположном начальному смещению, вплоть до значений смещений и энергий, представленных на рис. 2. Фактически можно говорить о затрудненном переключении полярности дефекта при продольных воздействиях. Причина, по-видимому, в том, что для такого переключения необходимо, чтобы полярон полностью перешел с одного Ti на другой, двигаясь вдоль главной оси. Это означает, что дефект должен пройти через промежуточное состояние с ионом ${}^4Mn^{2+}$, лежащее на несколько электронвольт выше основного электронного состояния дефекта. Этим, в частности, рассматриваемая ситуация отличается от случаев с обычными нецентральными примесями, где перескоки через центр требуют преодоления сравнительно небольших энергетических барьеров [8, 9].

Основной механизм переключения полярности дефекта связан с прыжками иона Mn^{3+} в плоскости, например (010), вокруг центрального положения через седловую точку на оси второго порядка. В промежуточном состоянии, имеющем симметрию C_{2v} , плотность заряда поларона распределяется поровну между двумя атомами титана I и III (табл. 2). Предварительные расчеты показывают, что в этом случае энергия активации $U < 0.3$ эВ (табл. 1), но при этом значительно превосходит энергию активации для нецентрального иона Mn^{2+} в позиции A, равную 8 мэВ [8].

Большой интерес представляет также дипольный момент полярного дефекта (релаксатора). На рис. 3 представлена зависимость дипольного мо-

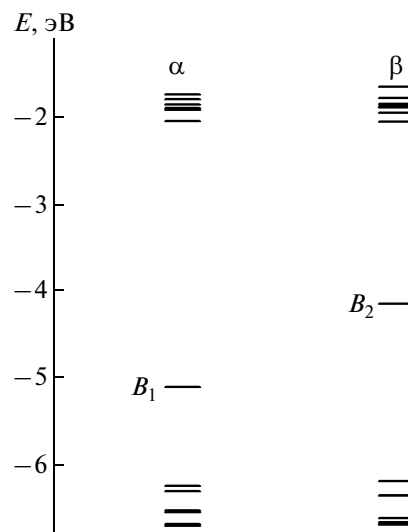


Рис. 4. Диаграмма одноэлектронных уровней энергии полярного дефекта (электронное состояние 4B_1) для спин-поляризованных орбиталей (α – “спин вверх”, β – “спин вниз”).

мента дефекта d_z от смещения u_z иона Mn^{3+} вдоль главной оси в R -конфигурации. Направление дипольного момента в основном совпадает с направлением смещения за исключением небольшой области отрицательных смещений, где d_z остается неотрицательным. В точке минимума адиабатического потенциала $d_z(u_{zmin}) = 0.088$ Д. Зависимость на рис. 3 существенно отличается от предсказаний простой классической картины, в которой дипольный момент равен сумме независимого от u_z поляронного вклада $d_z^{pol} = ea_0 \cong -19$ Д и ионного вклада $d_z^{ion} = qu_z$, где q – эффективный ионный заряд (заряд Сигети) для иона Mn^{3+} . Учитывая, что $q < 3|e|$, находим, что модель предсказывает для R -конфигурации дефекта большое отрицательное значение $d_z(u_{z, min})$. Причина несоответствия в том, что в модели не учитывается структурная релаксация окружения примесного иона, которая как раз и “съедает” большую часть поляронного вклада и приводит к зависимости на рис. 3.

Поскольку один из добавленных электронов заселяет $3d$ -состояние титана, возникает вопрос о степени локализации возникающего поляронного состояния, которое связано с положением отщепленного от зоны проводимости донорного уровня в запрещенной зоне.

На рис. 4 представлена диаграмма одноэлектронных уровней энергии для α - и β - спин-поляризованных орбиталей (α – “спин вверх”, β – “спин вниз”). Группы уровней сверху и внизу диаграммы соответствуют краям зоны проводимости и валентной зоны в точке Г. Уровни B_1 и B_2

лежат внутри запрещенной зоны и соответствуют локализованным состояниям пары добавленных электронов: уровень B_1 заселен электроном, локализованным на ионе Mn^{3+} и генетически связан с $Mn\ 3d-e_g$ -орбиталью, в то время как уровень B_2 заселен электроном, локализованным на ионе Ti^{3+} , и генетически связан с $Ti\ 3d-t_{2g}$ -орбиталью. Поляронный уровень лежит на 2 эВ ниже края зоны проводимости и представляет собой глубокую ловушку для подвижных электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты имеют существенное значение для рассмотрения возможных механизмов диэлектрической релаксации в $SrTi_{1-x}Mn_xO_3$. В [8, 9] было показано, что для $Z_d = 0, -1$ Mn имеет устойчивое центральное положение. Предложенный в [3] для случая $Mn^{2+} + O^-$ поляронный механизм формирования релаксора не реализуется из-за того, что состояния с дырочным полярном лежат существенно выше (>2 эВ), чем основное состояние. В данной работе выявлено, что двукратно заряженный дефект является полярным и имеет симметрию C_{4v} . Показано, что переключение полярности дефекта, связанное с прыжками примесного иона через центральное положение, затруднено. Предварительные расчеты показали, что связанная с прыжками через седловую точку на оси второго порядка энергия активации $U < 0.3$ эВ. Экспериментальные данные [3–7] дают для энергии активации оценку $U < 0.1$ эВ. Таким образом, для выяснения вопроса требуются более точные расчеты энергии активации для рассмотренного в данной работе полярного дефекта.

Автор выражает благодарность В.С. Вихнину за полезное обсуждение работы и ряд важных замечаний, а также Г.А. Захарову за помощь в проведении расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-02-01008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lemanov V.V.* // Defects and Surface-Induced Effects in Advanced Perovskites. Kluwer Academic Publishers, 2000. P. 329.
2. *Квятковский О.Е.* // ФТТ. 2001. Т. 43. С. 1345.
3. *Леманов В.В., Смирнова Е.П., Сотников А.В., Ваїхнахт М.* // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 1402.
4. *Tkach A., Vilarinho P.M., Kholkin A.L.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 104113.
5. *Tkach A., Vilarinho P.M., Kholkin A.L.* // Acta Materialia. 2006. V. 54. P. 5385.
6. *Laguta V.V., Kondakova I.V., Bykov I.P. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 054104.
7. *Savinov M., Trepakov V.A., Syrnikov P.P. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 095221.
8. *Квятковский О.Е.* // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 932.
9. *Квятковский О.Е.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 74. № 9. С. 1243.
10. *Kleemann W., Bedanta S., Borisov P. et al.* // Eur. Phys. J. B. 2009. V. 71. P. 407.
11. *Watanabe Y., Bednorz J.G., Bietsch A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 3738.
12. *Meijer G.I., Staub U., Janousch M. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 155102.
13. *Waser R., Aono M.* // Nature Mat. 2007. V. 6. P. 833.
14. *Luo W., Duan W., Louie S.G., Cohen M.L.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 214109.
15. *Ricci D., Bano G., Pacchioni G., Illas F.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 224105.
16. *Buban J.P., Iddir H., Ögüt S.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 180102.
17. *Carrasco J., Illas F., Lopez N. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 064106.
18. *Evarestov R.A., Piskunov S., Kotomin E.A., Borstel G.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 064101.
19. *Квятковский О.Е.* // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 1087.
20. *Квятковский О.Е.* // Ferroelectrics. 2005. V. 314. P. 143.
21. *Kondakova I.V., Kuzian R.O., Raymond L. et al.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 134117.
22. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
23. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
24. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
25. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // computer code GAUSSIAN 03, revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.