

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗОРИЕНТАЦИИ ГРАФИТОВЫХ КРИСТАЛЛИТОВ ИЗ УГЛОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

В. В. Белавин^a, А. В. Окотруб^{a}, Л. Г. Булушева^a,
А. С. Котосонов^b, Д. В. Вялых^c, С. Л. Молодцов^{c,d}*

^a *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^b *НИИГрафит
111524, Москва, Россия*

^c *Institute of Solid State Physics, Dresden University of Technology
D-01062, Dresden, Germany*

^d *Институт физики при Санкт-Петербургском государственном университете
198904, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 4 апреля 2006 г.

Представлены результаты измерения угловой зависимости спектров рентгеновского поглощения для образцов пиролитического графита различного качества. Для определения разориентации графитовых кристаллитов в образце предложен подход, основанный на расчете угловой зависимости относительной интенсивности максимума, соответствующего π^* -состоянию, для нормального распределения кристаллитов. С помощью найденных величин построены теоретические угловые зависимости с использованием парциальных плотностей π^* - и σ^* -состояний, определенных из неэмпирического расчета графита.

PACS: 71.70.-d, 71.20.-b, 71.15.Mb

1. ВВЕДЕНИЕ

Физические свойства монокристаллического графита, такие как тепло- и электропроводность, магнитная восприимчивость, диэлектрическая проницаемость определяются электронными взаимодействиями в гексагональных углеродных слоях. Применение методов высокоэнергетической рентгеновской спектроскопии [1] и квантовой химии [2, 3] позволило детально исследовать электронное строение графита. Слоистая структура графита приводит к разделению орбиталей по симметрии — σ -орбитали расположены в базисной плоскости, π -орбитали перпендикулярны к ней. Различная поляризация π - и σ -электронов проявляется в зависимости формы рентгеновских спектров эмиссии и поглощения от угла выхода или падения излучения относительно

поверхности графита [4]. Вычитание спектров, измеренных при малых и больших углах, является способом экспериментального определения ширины и формы спектров π - и σ -компонент в графите [5, 6].

Природные и искусственные графиты поликристаллически, их свойства могут значительно зависеть от взаимной ориентации кристаллитов в образце. Благодаря высокой чувствительности рентгеновских спектров поглощения к локальному электронному состоянию атомов, этот метод широко используется для выявления структурных особенностей вещества. Так, было показано, что тонкая структура спектра зависит от степени кристалличности графитовых материалов, а именно, от отклонения базисной плоскости кристаллитов относительно поверхности образца [7]. Наиболее сильно разориентация графитовых слоев должна проявляться в угловой зависимости рентгеновских спектров поглощения,

*E-mail: spectrum@che.nsk.su

так как в этом случае вектор поляризации падающего излучения не совпадает с ориентацией всех π -орбиталей образца.

В настоящей работе предложен метод определения степени разориентации кристаллитов в графитовых материалах из угловой зависимости рентгеновских спектров поглощения, измеренных вблизи K -края поглощения углерода. На примере образцов графита, имеющих разную кристалличность, продемонстрированы возможности и ограничения предложенного подхода.

2. ИЗМЕРЕНИЕ УГЛОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Проведено исследование трех образцов пиролического графита, которые были охарактеризованы как имеющие разную степень дефектности. Образцы различались по технологии и температуре синтеза. Образец 1 представлял собой высококачественный квазимонокристалл графита с трехмерным упорядочением и зеркальной поверхностью, используемый в качестве монохроматора рентгеновского излучения. Температура синтеза образца 1 составляла 3100°C . Образец 2 характеризовался выраженной текстурой и отсутствием трехмерного упорядочения, образец 3 имел матовую поверхность и наименьший размер кристаллитов (менее 600 \AA). Образцы 2, 3 были получены при температурах соответственно 2700°C и 2100°C .

K -спектры поглощения образцов графита были измерены методом регистрации полного квантового выхода электронов при фотоэффекте [8] на российско-германском канале Берлинского центра синхротронного излучения (BESSY II). Степень монохроматичности излучения составляла 0.08 эВ . Образцы закреплялись на держателе, ось вращения которого была ориентирована вертикально (рис. 1а). Графитовые пластинки размещались таким образом, чтобы ось c кристалла совпадала с нормалью \mathbf{N} к плоскости держателя. Пучок синхротронного излучения I , поляризованный в горизонтальной плоскости, попадал на образец под разными углами Θ к поверхности держателя. Держатель образца обеспечивал изменение угла скольжения от 15° до 90° с шагом 15° . Регистрация эмитируемых электронов осуществлялась с помощью вторичного электронного умножителя (ВЭУ). Для измерения нормировочного спектра падающего излучения регистрировался электрический сигнал с золотой сетки, расположен-

ной до образца. Перед измерением спектров образцы прогревались в вакуумной камере при температуре около 150°C для удаления адсорбированных молекул. Рабочее давление в камере составляло примерно 10^{-7} Па.

Рентгеновские спектры поглощения графитовых образцов, измеренные при разных углах Θ , представлены на рис. 1б–г. Во всех спектрах выделяются резонансы A и C , соответствующие переходам $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$. Для определения угловой зависимости отношения интенсивностей в максимумах A и C спектры были нормированы на интенсивность в максимуме C . В спектре, полученном при угле скольжения 15° , относительная интенсивность резонанса A максимальна. Увеличение угла Θ приводит к уменьшению относительной интенсивности максимума A и к практически полному ее отсутствию в спектре монокристалла графита (образец 1). Такое поведение относительной интенсивности максимума A в угловой зависимости спектров поглощения хорошо известно и соответствует случаю измерения спектров при перпендикулярной направленности вектора поляризации падающего излучения относительно оси c [9]. Сохранение небольшой интенсивности максимума A при $\Theta = 90^\circ$ в спектрах образцов 2 и 3 указывает на наличие разориентации графитовых слоев в данных образцах. При этом наименее структурно-совершенным является образец 3. Видно, что наличие разориентации графитовых слоев приводит и к разному поведению угловых зависимостей относительной интенсивности максимумов A и C в спектре графита. Между резонансами A и C проявляется особенность B , которую связывают с межслоевыми электронными состояниями [10], а также с наличием связей C-O и C-N на поверхности образца [11]. Спектры, приведенные на рис. 1б–г, показывают, что форма и интенсивность особенности B различны для исследованных графитовых образцов. Слабая угловая зависимость этой особенности предполагает изотропный характер электронных состояний, участвующих в ее формировании.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Интенсивность I спектра поглощения графита для произвольного значения угла скольжения Θ падающего излучения (см. рис. 1а) может быть представлена в виде

$$I(E, \Theta) = I_{\pi^*}(E)f_{\pi^*}(\Theta) + I_{\sigma^*}(E)f_{\sigma^*}(\Theta), \quad (1)$$

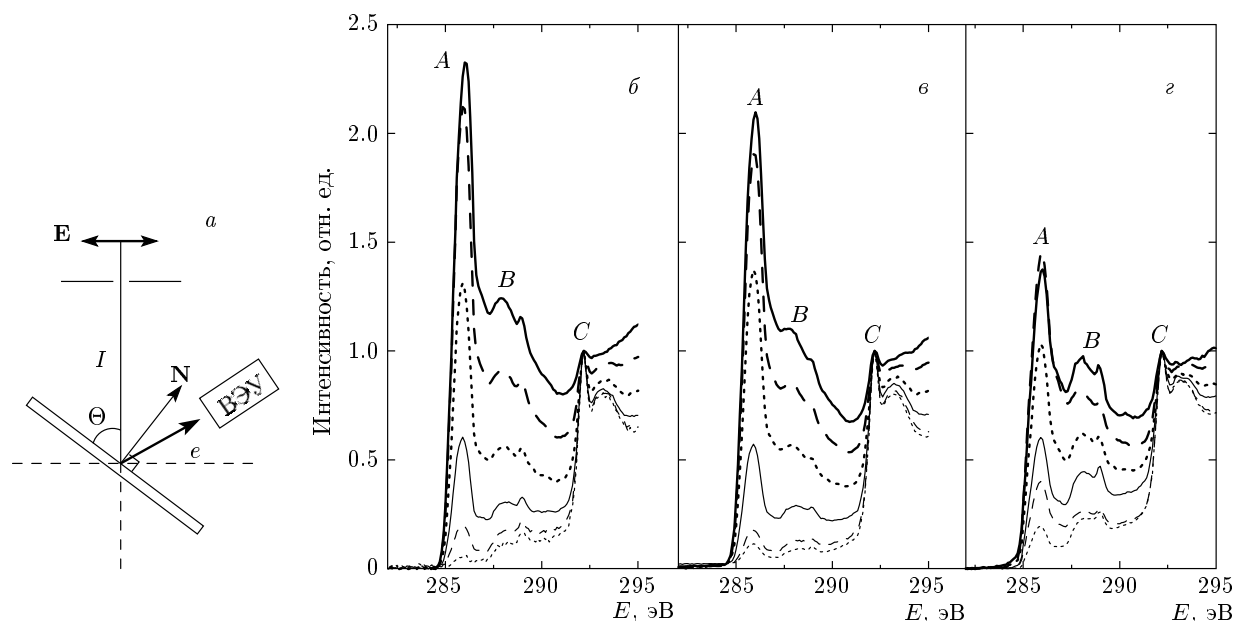


Рис. 1. Схема регистрации рентгеновских спектров поглощения (а) и *K*-спектры поглощения графитовых образцов 1 (б), 2 (в), 3 (г), измеренные при разных углах скольжения $\Theta = 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ падающего излучения. Спектры нормированы на интенсивность в максимуме *C*, и уменьшение относительной интенсивности максимума *A* соответствует увеличению угла Θ за исключением образца 3, в спектрах которого относительная интенсивность максимума *A*, измеренная при 30° , выше, чем при 15°

где $I_{\pi^*(\sigma^*)}(E)$ — величины, пропорциональные матричным элементам переходов $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$, а $f_{\pi^*(\sigma^*)}(\Theta)$ — угловые зависимости для π^* - и σ^* -компонент. В случае падающего излучения, поляризованного как указано на рис. 1а, для угловых зависимостей в случае монокристаллического графита имеем

$$f_{\pi^*}(\Theta) \propto \cos^2 \Theta, \quad f_{\sigma^*}(\Theta) \propto \sin^2 \Theta.$$

Благодаря разным угловым зависимостям π^* - и σ^* -компонент были выделены спектры, соответствующие переходам и резонансам π - и σ -типа. На рис. 2а приведен результат выделения π^* - и σ^* -компонент спектра поглощения образца 1. Компонента π является разностью спектров, измеренных при $\Theta = 15^\circ$ и $\Theta = 90^\circ$. Интенсивность вычитаемого спектра ($\Theta = 90^\circ$) подбиралась таким образом, чтобы в результирующей кривой отсутствовала особенность *C*. Компонента σ была получена вычитанием π -компоненты из спектра, измеренного при $\Theta = 45^\circ$. Дополнительным условием в этом случае являлось отсутствие интенсивности в области максимума *A* в результирующей кривой. Соотношение интегральных интенсивностей π^* - и σ^* -компонент составляет 1/2. Следует отметить,

что спектр, измеренный при $\Theta = 90^\circ$, не может быть отнесен к «чистой» σ -компоненте графита из-за структурных несовершенств кристалла, что проявилось в виде малоинтенсивного максимума *A*.

При моделировании спектров поглощения графита мы полагали, что величины $I_{\pi^*}(E)$ и $I_{\sigma^*}(E)$ пропорциональны парциальным плотностям электронных π^* - и σ^* -состояний и могут быть получены на основе квантово-химического расчета электронной структуры графита. Электронная структура графита (пространственная группа $P63/mmc$) была рассчитана методом функционала обобщенной электронной плотности (метод GGA) с использованием обменно-корреляционного потенциала Perdew–Burke–Ernzerhof 96 [12] в рамках квантово-химической программы WIEN2k [13]. Радиусы атомных сфер для построения псевдопотенциалов состояний $C2s$ и $C2p$ составляли 1.3 \AA . Волновые функции валентных состояний раскладывались по плоским волнам до энергии -50 Ry . Параметры элементарной ячейки графита имели следующие значения: $a = 4.650$ ат. ед., $b = a$; $c = 12.623$ ат. ед. Самосогласование расчета осуществлялось по энергии до величины 0.0001 Ry . Плотность электронных состояний получена интегрированием с использовани-

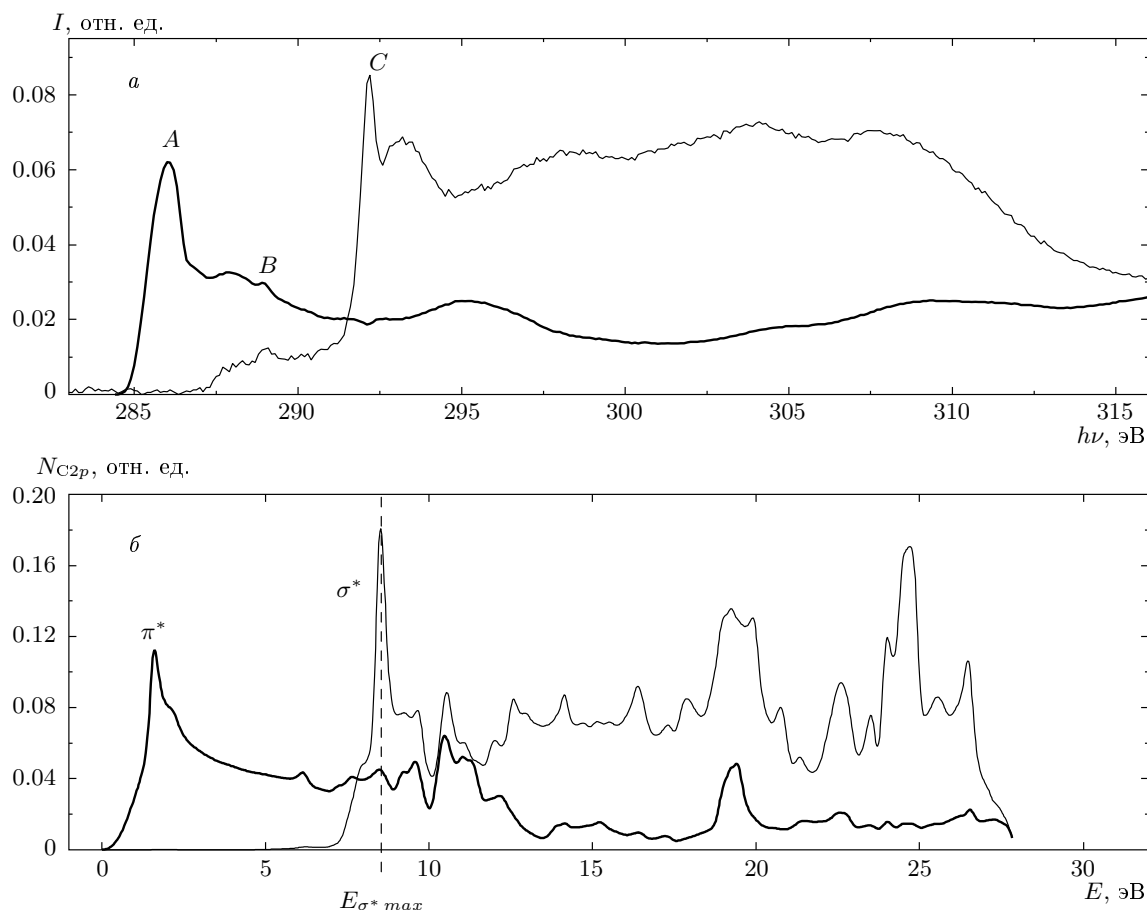


Рис. 2. π^* - и σ^* -компоненты (соответственно жирная и тонкая кривые) образца 1, выделенные из угловой зависимости K -спектров поглощения графита (а) и плотность N_{C2p} $2p$ -состояний, рассчитанная для π^* - и σ^* -подсистем графита (б)

ем 180 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Парциальная плотность электронных состояний $C2p$ построена отдельно для π^* - и σ^* -подсистем и уширена гауссианом с полушириной 0.06 эВ на всем протяжении спектра.

На рис. 2б приведена парциальная плотность электронных состояний графита, рассчитанная для π^* - и σ^* -подсистем. Нулевое значение энергии соответствует положению уровня Ферми. Теоретические кривые были привязаны к экспериментальному профилю по положению максимума C для σ^* -компоненты (рис. 2а). Резонанс C имеет экситонную природу, и его энергия примерно на 0.3 эВ ниже края σ^* -зоны графита [14]. Энергетическое расстояние между максимумами в спектрах π^* - и σ^* -компонент в плотности состояний составляет около 6.9 эВ и хорошо соответствует энергетическому интервалу между резонансами A и C (пример-

но 6.3 эВ) в экспериментальном спектре. В плотности состояний графита выделяется особенность при $E \approx 6.1$ эВ, относящаяся к межслоевым взаимодействиям. В эксперименте такие состояния должны проявляться при энергии $h\nu \approx 290$ эВ и, следовательно, они не могут быть отнесены к особенности B , расположенной в интервале 287.8–289.2 эВ. Появление такой особенности может быть связано с атомными дефектами графитовых сеток и граничными состояниями кристаллитов. Отметим, что особенность B проявляется в спектрах как π^* -, так и σ^* -компоненты, экспериментально полученных для графита. Хорошее согласие между рентгеноспектральными данными и квантово-химическим расчетом основного состояния графита показывает, что наличие дырки на $1s$ -уровне не оказывает катастрофического влияния на положение и интенсивность основных особенностей спектра поглощения.

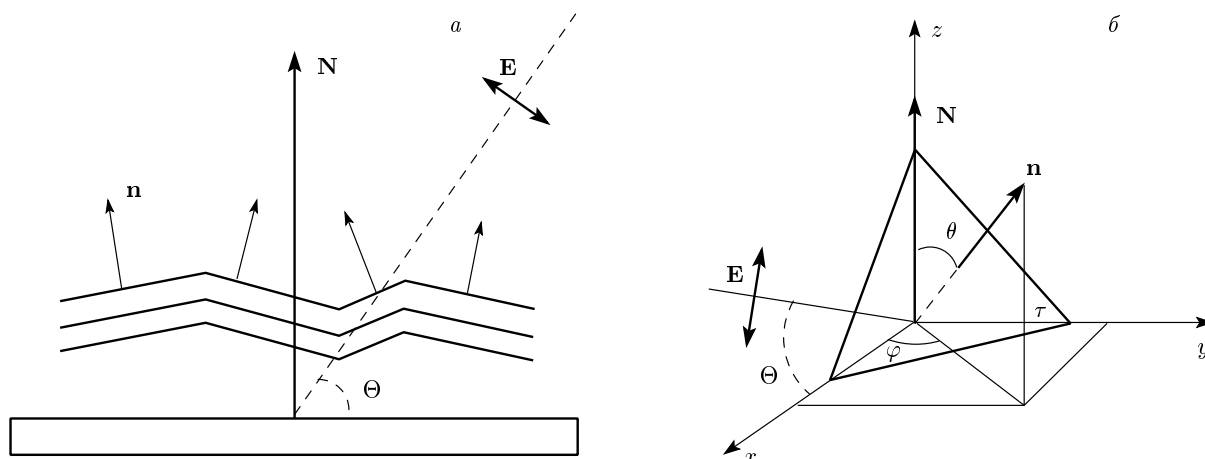


Рис. 3. Модель поликристаллического графита (а) и схема, поясняющая вывод формул для угловой зависимости интенсивности спектров поглощения (б)

Наличие разупорядочения графитовых кристаллитов в образце усложняет вид угловых зависимостей $f_{\pi^*(\sigma^*)}(\Theta)$. Предположим, что графит состоит из кристаллитов с одинаковыми или близкими по величине линейными размерами (рис. 3а). Предположим также, что линейные размеры слоев в кристаллитах настолько велики, что влиянием краевых эффектов на угловую зависимость рентгеновских спектров можно пренебречь. Пусть вектор $\mathbf{E}(\Theta)$, определяющий направление электрического вектора падающего рентгеновского излучения, расположен в плоскости xz и составляет угол Θ с плоскостью держателя образца (рис. 3б). Ориентация графитовой плоскости τ некоторого кристаллита относительно поверхности образца задается вектором нормали \mathbf{n} , направление которого в сферической системе координат с осью z , совпадающей с вектором \mathbf{N} , определяется углами φ и θ .

Вклад π^* -системы графитовой плоскости τ в спектр поглощения определяется квадратом проекции вектора \mathbf{E} на направление \mathbf{n} :

$$df_{\pi^*}(\varphi, \theta, \Theta) = (\mathbf{E}(\Theta) \cdot \mathbf{n}(\varphi, \theta))^2 d\varphi.$$

Для σ^* -системы соответствующий угловой вклад определяется квадратом проекции вектора \mathbf{E} на плоскость τ :

$$df_{\sigma^*}(\varphi, \theta, \Theta) = |\mathbf{E}(\Theta)|^2 [1 - (\mathbf{E}(\Theta) \cdot \mathbf{n}(\varphi, \theta))^2] d\varphi.$$

Проводя интегрирование по φ в пределах от 0 до 2π , получим

$$f_{\pi^*}(\theta, \Theta) = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos^2 \theta + \frac{3}{2} \cos^2 \theta \cos^2 \Theta - \frac{1}{2} \cos^2 \Theta \right), \quad (2)$$

$$f_{\sigma^*}(\theta, \Theta) = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos^2 \theta - \frac{3}{2} \cos^2 \theta \cos^2 \Theta + \frac{1}{2} \cos^2 \Theta \right). \quad (3)$$

Подставив в выражения (2) и (3) значение $\theta = 0$, получим угловую зависимость рентгеновского спектра поглощения для случая, когда все плоскости, составляющие графит, ориентированы параллельно друг другу. Взаимная ориентация графитовых слоев в соседних кристаллитах характеризуется некоторым угловым распределением. Не нарушая общности, можно предположить, что угловое распределение плоскостей в графите характеризуется нормальным распределением с нулевым средним:

$$\rho(\theta, w) = A \exp \left[- \left(\frac{\theta}{w} \right)^2 \ln 2 \right],$$

где A — нормирующий множитель. При заданной полуширине w величина $\rho(\theta, w)$ определяет число плоскостей, нормали к которым расположены на конической поверхности с углом 2θ при вершине. Тогда угловой вклад в рентгеновские спектры поглощения может быть представлен в виде

$$f_{\pi^*(\sigma^*)}(\Theta, w) = \int_0^{\pi/2} f_{\pi^*(\sigma^*)}(\theta, \Theta) \rho(\theta, w) \sin \theta d\theta. \quad (4)$$

Здесь $\sin \theta$ — весовой множитель, возникающий вследствие цилиндрической симметрии задачи. Таким образом, общий вид спектра поглощения (1) для разупорядоченного графита с учетом выражения (4) примет вид

$$I(E, \Theta) = I_{\pi^*}(E)f_{\pi^*}(\Theta, w) + I_{\sigma^*}(E)f_{\sigma^*}(\Theta, w). \quad (5)$$

Нормировка экспериментальных спектров на интенсивность максимума $C(\sigma^*)$ означает, что спектры можно представить в виде

$$I_n(E, \Theta) = \frac{I_{\pi^*}(E)f_{\pi^*}(\Theta, w) + I_{\sigma^*}(E)f_{\sigma^*}(\Theta, w)}{I_{\pi^*}(E_{\sigma^*max})f_{\pi^*}(\Theta, w) + I_{\sigma^*}(E_{\sigma^*max})f_{\sigma^*}(\Theta, w)}. \quad (6)$$

Здесь E_{σ^*max} — энергия, соответствующая резонансу в спектре σ^* -компоненты (см. рис. 2б). Величины $I_{\sigma^*}(\pi^*)(E)$ пропорциональны парциальным плотностям электронных $2p$ -состояний графита для σ - и π -систем, поэтому при энергиях, меньших E_{σ^*max} , выражение (6) может быть представлено в упрощенной форме:

$$I_n(E, \Theta) = \frac{I_{\pi^*}(E)f_{\pi^*}(\Theta, w)}{I_{\pi^*}(E_{\sigma^*max})f_{\pi^*}(\Theta, w) + I_{\sigma^*}(E_{\sigma^*max})f_{\sigma^*}(\Theta, w)}, \quad (7)$$

поскольку $I_{\sigma^*}(E) \ll I_{\pi^*}(E)$ (см. рис. 2а). Для каждого из образцов построим зависимость относительной интенсивности максимума $A(\pi^*)$ от угла Θ . Используя выражение (7), относительную интенсивность можем представить в виде

$$F(\Theta, w) = \frac{I_n(E, \Theta)}{I_n(E, 15^\circ)} = \frac{1 + Kf_{\sigma^*}(15^\circ, w)/f_{\pi^*}(15^\circ, w)}{1 + Kf_{\sigma^*}(\Theta, w)/f_{\pi^*}(\Theta, w)}, \quad (8)$$

где K соответствует отношению интенсивностей $I_{\sigma^*}(E_{\sigma^*max})/I_{\pi^*}(E_{\sigma^*max})$.

Наименьшая интенсивность π^* -резонанса в K -спектре графита, измеренном при $\Theta = 90^\circ$, наблюдалась для образца 1. Предположим, что данный образец представляет собой идеальный графит. В этом случае угловые зависимости вкладов π^* - и σ^* -компонент не зависят от w , а величина K может рассматриваться как подгоночный параметр, значение которого может быть определено из наилучшего соответствия с экспериментом. Значение K для образца 1, определенное методом наименьших квадратов, равно 0.842. Предположим далее, что величина K не зависит от разупорядочения кристаллитов в графите. Тогда, используя полученные ранее выражения для угловых вкладов π^* - и

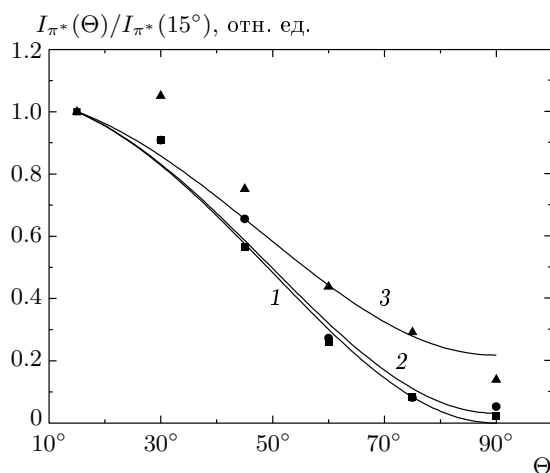


Рис. 4. Угловая зависимость относительной интенсивности максимума $A(\pi^*)$ в спектрах поглощения образцов 1 (■), 2 (●), 3 (▲), а также результат аппроксимации этой зависимости с использованием предложенной модели поликристаллического графита: кривая 1 — идеальный графит; 2 — $w = 10^\circ$; 3 — $w = 28.5^\circ$

σ^* -подсистем в рентгеновский спектр поглощения и рассматривая образцы 2 и 3 как неидеальные, методом наименьших квадратов можно определить величину w . Полученные таким образом значения составили 10° и 28.5° соответственно для образцов 2 и 3. На рис. 4 приведены экспериментальные точки, а также зависимости $F(\Theta, w)$, подобранные для каждого из образцов.

Предложенная модель позволяет воспроизвести угловую зависимость спектров и тенденцию изменения этой зависимости при увеличении степени разупорядоченности кристаллитов графита. Однако модель приводит к занижению относительной интенсивности особенности A при малых углах падения излучения. При этом чем менее совершенен образец, тем сильнее проявляется эффект занижения интенсивности. Отклонение экспериментальных точек от теоретической зависимости связано с ограничениями используемой модели. Мы полагали, что графит состоит из кристаллитов с одинаковыми или близкими по величине линейными размерами. Поверхность образцов перед измерением спектров была получена методом скола, поэтому размеры кристаллитов вблизи поверхностного слоя могут отличаться от размеров в объеме образца. Более того, из-за раскалывания взаимная ориентация кристаллитов в поверхностном слое может отличаться от таковой в объеме.

При малых углах скольжения падающего излу-

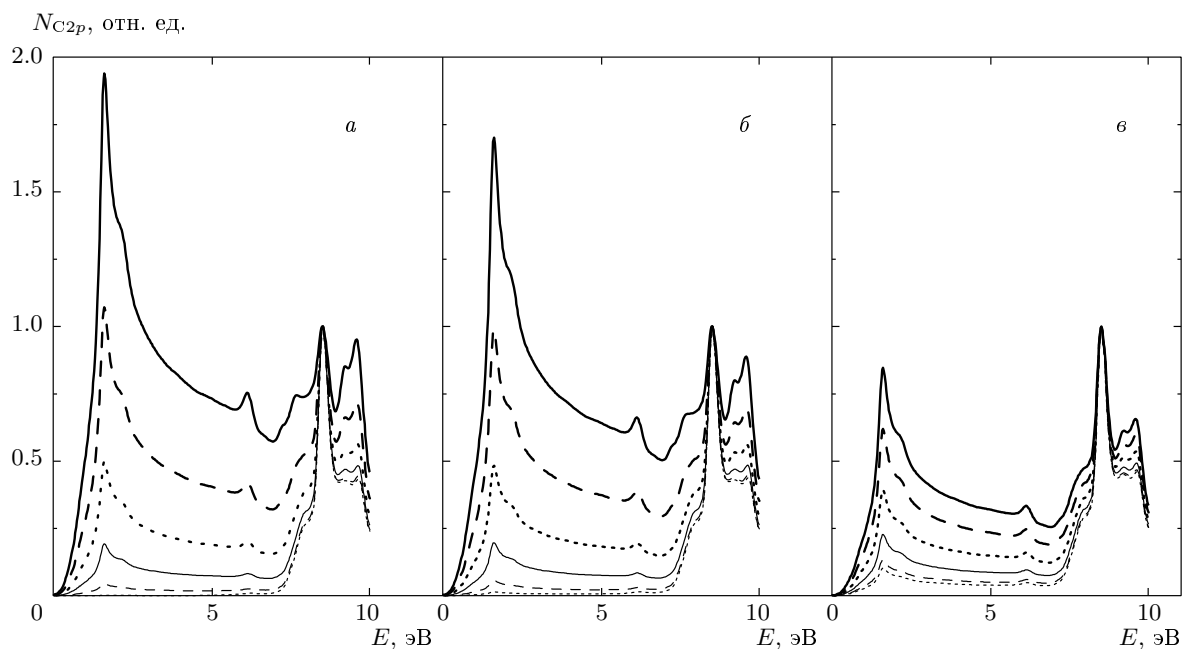


Рис. 5. Угловые зависимости рентгеновских спектров поглощения графита, построенные для разных угловых распределений w кристаллитов (a — идеальный графит; b — $w = 10^\circ$; c — $w = 30^\circ$), при углах скольжения $\Theta = 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ падающего излучения (кривые сверху вниз)

чения основной вклад в поглощение будут давать те кристаллиты, нормали которых наиболее сильно отклонены от нормали к поверхности образца. Таким образом, в выражении (4) при расчете угловых вкладов π - и σ -систем в поглощение нижний предел интегрирования может быть отличен от нуля. Физически это означает, что при малых углах скольжения в поглощении участвуют только кристаллиты, соответствующие хвосту гауссова углового распределения, а постепенное увеличение угла приводит к увеличению доли кристаллитов, участвующих в поглощении. При нормальном падении излучения рассматривается все угловое распределение кристаллитов. Положим, что нижний предел в интеграле (4) изменяется линейно от w (ширина гауссова распределения кристаллитов) при $\theta = 0^\circ$ до нуля при $\theta = 90^\circ$. Тогда для значения $w = 28.5^\circ$ (образец 3) отклонение рассчитанной кривой от экспериментальной, обусловленное эффектом «тени» при углах падения, меньших ширины гауссова распределения, составляет около 10 %.

Для определенных значений w разупорядочения графитовых кристаллитов были рассчитаны угловые зависимости теоретических рентгеновских спектров (рис. 5). Спектры были получены на основе расчета парциальных плотностей электронных π^* -

и σ^* -состояний графита и выражений (4), (5). Полученные при расчете спектры нормировались по интенсивности максимума σ^* -компоненты. Теоретические спектры имеют зависимость от угла Θ , подобную экспериментально определенной. Видно, что даже небольшое разупорядочение графитовых слоев в образце приводит к появлению вклада π^* -состояний при угле $\Theta = 90^\circ$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование угловой зависимости рентгеновских спектров графита с различной степенью упорядочения графитовых плоскостей позволяет определить степень совершенства образцов, полученных при различных синтетических условиях. Характер угловой зависимости спектров вблизи K -края поглощения графита указывает на различие во взаимных ориентациях кристаллитов, составляющих материал. С учетом гипотезы о нормальном угловом распределении отклонения кристаллитов от плоскости образца были выведены формулы, описывающие угловые зависимости для электронных π^* - и σ^* -подсистем графита. Моделирование спектров поглощения не только выявило корреляцию с экспериментальными результатами,

но и позволило установить степень совершенства образцов. Предложенный подход может быть перспективен при определении текстуры анизотропных графитоподобных материалов с малым количеством слоев, например однослойных или тонкостенных углеродных нанотрубок, для которых линии рентгеновской дифракции имеют большую ширину.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-32816).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. A. Brühwiler, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 11229 (2001).
2. J.-C. Charlier, X. Gonze, and J.-P. Michenaud, Phys. Rev. B **43**, 4579 (1991).
3. R. Ahuja, S. Auluck, J. Trygg et al., Phys. Rev. B **51**, 4813 (1995).
4. P. Skytt, P. Glans, D. C. Mancini et al., Phys. Rev. B **50**, 10457 (1994).
5. Chr. Beyreuther, R. Hierl, G. Wiech, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **79**, 1083 (1975).
6. P. E. Batson, Phys. Rev. B **48**, 2608 (1993).
7. D. Denley, P. Perfetti, R. S. Williams et al., Phys. Rev. B **21**, 2267 (1980).
8. J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin (1992).
9. R. A. Rosenberg, P. J. Love, and V. Rehn, Phys. Rev. B **33**, 4034 (1986).
10. D. A. Fischer, R. M. Wentzcovitch, R. G. Carr et al., Phys. Rev. B **44**, 1427 (1991).
11. F. Atamny, J. Blöcker, B. Henschke et al., J. Phys. Chem. **96**, 4522 (1992).
12. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 386 (1996).
13. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
14. Y. Ma, P. Skytt, N. Wassdahl et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 3725 (1993).