

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ BeO, SiO₂ И СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ Be₂SiO₄, Be₂Si_xGe_{1-x}O₄ СО СТРУКТУРОЙ ФЕНАКИТА

В. В. Мазуренко^{a*}, А. Н. Руденко^a, Я. О. Квашинин^a, В. Г. Мазуренко^a,
Ю. Н. Новоселов^b, В. А. Пустоваров^a, А. И. Кухаренко^{a**}, С. О. Чолах^a

^a Уральский государственный технический университет
620002, Екатеринбург, Россия

^b Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 марта 2010 г.

Численными методами *ab initio*, основанными на теории функционала электронной плотности, проведены исследования электронной структуры простых оксидов BeO, SiO₂ и бинарных оксидов со структурой фенакита Be₂SiO₄ и Be₂Si_xGe_{1-x}O₄. Расчеты показали, что основной особенностью исследуемых систем является наличие кислородных состояний как в валентной зоне, так и в зоне проводимости. В электронной структуре системы Be₂Si_xGe_{1-x}O₄ обнаружено расщепление дна зоны проводимости. Ширина расщепления характеризуется величиной около 1.5 эВ. Основной вклад в формирование узкой подзоны зоны проводимости вносят 2*s*-, 2*p*-состояния кислорода и 4*d*-состояния германия. С использованием аппарата функций Ванье построены микроскопические модели, дающие представление о пространственной локализации электронной плотности на нижних энергетических состояниях зоны проводимости оксидных кристаллов. Проанализированы спектры отражения BeO, SiO₂ и Be₂SiO₄. На основании выполненных расчетов электронной структуры сделаны предположения относительно экситонной природы пика отражения 9.7 эВ в кристалле Be₂SiO₄.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследованию широкозонных диэлектриков всегда уделялось пристальное внимание со стороны как теоретиков, так и экспериментаторов из-за их востребованности в науке [1–3] и в различных технологиях [4]. К настоящему моменту накоплено большое количество экспериментальных данных по подобным системам, что дает возможность проводить анализ элементарных электронных возбуждений более сложных многокомпонентных оксидных систем [5]. Наиболее интересными характеристиками электронных спектров широкозонных диэлектриков являются величина энергетической щели [6–15], а также микроскопическая природа состояний на краях запрещенной зоны. Такая информация может быть получена при помощи современных численных мето-

дов, основанных на функционале электронной плотности, которые позволяют корректно воспроизвести величину щели в спектре электронных возбуждений многих широкозонных диэлектриков. В то же время сложная зонная структура и большое количество возможных электронных возбуждений в различных высокосимметричных точках и направлениях зоны Бриллюэна позволяют давать лишь приближенное теоретическое описание состояний, между которыми происходят возбуждения наименьшей энергии [16–20]. В качестве примера можно привести возбуждения из потолка валентной зоны в дно зоны проводимости. Моделирование и анализ электронных состояний на краях запрещенной зоны занимают центральное место в нашем исследовании.

Целью данной работы является исследование физических свойств широкозонных диэлектриков BeO и SiO₂, а также сложных оксидов Be₂SiO₄ и Be₂Si_xGe_{1-x}O₄ и определение общих закономерностей

*E-mail: mvv@dpt.ustu.ru

**E-mail: kukharenko@mail.ustu.ru

стей формирования электронной структуры этих систем вблизи уровня Ферми. С использованием расчетов *ab initio* было показано, что зонная структура этих систем на краях запрещенной зоны формируется, в основном, за счет кислородных состояний. Полученные электронные спектры находятся в хорошем согласии с результатами предыдущих теоретических работ. Основной новый результат работы заключается в построении микроскопических моделей в базе функций Ванье для количественного описания состояний с наименьшей энергией в зоне проводимости. Наши расчеты позволили определить вклады различных атомных волновых функций в первую зону в зоне проводимости и построить графическое изображение функции Ванье, которая соответствует этой зоне. Для обеспечения полноты исследования нами также было проведено сравнение теоретических спектров с экспериментальными спектрами отражения.

2. ОПИСАНИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методы расчета. Расчеты зонной структуры объектов исследования были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) в приближении локальной электронной плотности (LDA) с использованием двух подходов.

1) Метод линейаризованных орбиталей маффин-тин в приближении атомных сфер (LMTO-ASA) [21].

2) Метод присоединенных плоских волн (PAW) [22, 23].

В рамках первого метода (LMTO-ASA) радиусы атомных сфер для различных элементов были выбраны следующим образом: $r(\text{Be}) = 1.60$ ат. ед., $r(\text{Si}) = 1.64$ ат. ед., $r(\text{O}) = 1.64$ ат. ед. Кроме того, в соответствии с требованиями используемого метода LMTO-ASA для полного заполнения всего объема элементарной ячейки были добавлены пустые сферы различного радиуса. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на сетке размерностью $(8 \times 8 \times 8)$.

При проведении расчетов в рамках метода PAW предельная энергия плоских волн в разложении волновых функций выбиралась равной $E = 400$ эВ, а критерий сходимости в самосогласованном расчете 10^{-4} эВ. Для интегрирования по зоне Бриллюэна выбиралась сетка k -точек $(4 \times 4 \times 4)$ с использованием гауссовой функции размытия с параметром $\sigma = 0.2$ эВ.

Образцы и техника эксперимента. Образцы Be_2SiO_4 представляли собой кристаллы гидротер-

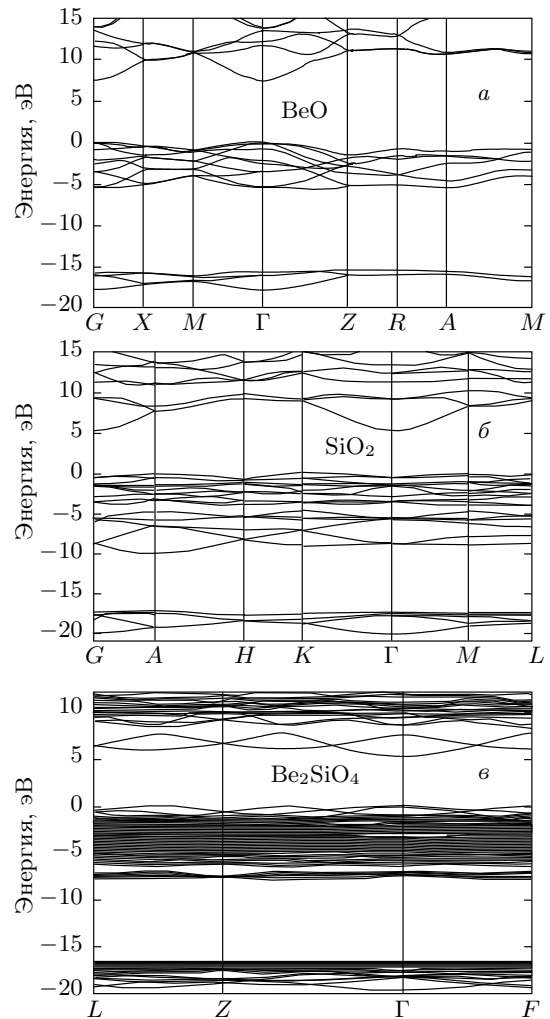


Рис. 1. Зонные структуры соединений BeO (а), SiO_2 (б) и Be_2SiO_4 (в), полученные при помощи приближения локальной электронной плотности

мального происхождения с областью оптической прозрачности до 200 нм. Измерения спектров отражения выполнены на станции SUPERLUMI (лаборатория HASYLAB, DESY, Гамбург) при воздействии импульсов синхротронного излучения.

3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА

3.1. Электронная структура соединения BeO

Электронная структура системы BeO интенсивно изучалась ранее в ряде экспериментальных и теоретических работ. Однако несмотря на это, до сих пор отсутствует согласованное теоретическое описание электронного спектра BeO . Так, например, в ра-

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические значения щели в спектре электронных возбуждений соединения BeO

Источники	Значение щели, эВ
Данная работа (теор.)	7.23
Работа [6] (теор.)	9.50
Работа [8] (теор.)	11.53
Работа [9], LDA (теор.)	7.36
Работа [9], SIC (теор.)	10.50
Работы [10, 11]	10.60

ботах [6, 7] авторами на основе метода DFT в схеме дискретного варьирования с базисом численных атомных орбиталей был сделан вывод о том, что зона проводимости состоит практически полностью из атомных $2p$ -орбиталей бериллия с незначительной примесью $2p$ -орбиталей кислорода. В свою очередь, в работе [8] на основе расчетов методом кристаллического кластера было показано, что основной вклад в дно зоны проводимости дают $3s$ - и $2p$ -состояния кислорода.

В данной работе электронная структура системы BeO была рассчитана при помощи приближения LDA с использованием двух методов: LMTO-ASA и PAW. Полученные электронные спектры хорошо согласуются друг с другом. На рис. 1 *a* изображена зонная структура системы BeO, полученная при помощи приближения LDA в рамках метода LMTO-ASA. Зонный спектр характеризуется энергетической щелью, величиной 7.23 эВ. Сравнение полученного значения с результатами предыдущих теоретических и экспериментальных работ представлено в табл. 1.

Для того чтобы проанализировать, какие состояния формируют дно зоны проводимости и потолок валентной зоны, нами были построены парциальные плотности состояний (рис. 2*a*). Видно, что потолок валентной зоны в основном формируется $2p$ -состояниями кислорода. В свою очередь дно зоны проводимости формируется как состояниями бериллия, так и состояниями кислорода. Этот результат не согласуется с выводами большинства предыдущих теоретических работ, в которых дно зоны проводимости в основном формируется $2s$ -состояниями бериллия с небольшой примесью $2s$ - и $2p$ -состояний кислорода. Тем не менее некоторые теоретические исследования подтверждают сделанные нами выво-

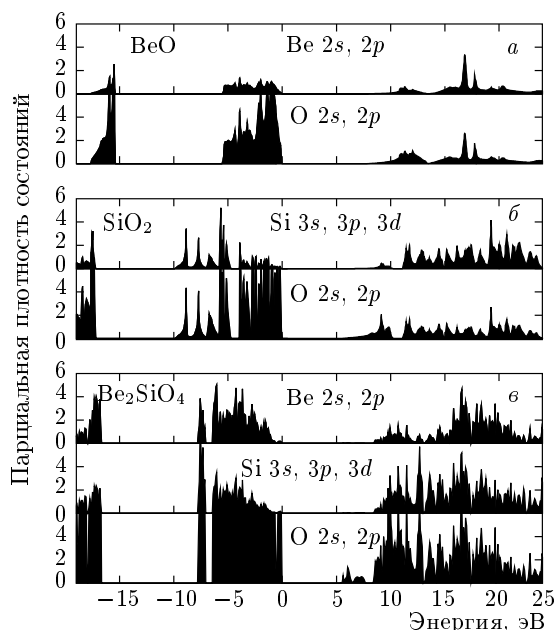


Рис. 2. Парциальные плотности состояний атомов бериллия, кремния и кислорода в соединениях BeO (*a*), SiO₂ (*б*) и Be₂SiO₄ (*в*)

ды о роли состояний кислорода в формировании дна зоны проводимости. Так, в работе [8] был выполнен расчет электронной структуры BeO методом кристаллического кластера и было показано, что парциальный вклад катионов в дно зоны проводимости составляет около 1 %, а доминирующим является вклад $3s$ - и $2p$ -состояний анионов.

Обычно сравнение теоретических и экспериментальных спектров ограничивается сопоставлением возбуждений различной энергии. Однако такой подход не обеспечивает наглядности и не дает полной картины о природе возбуждений в спектре электронных состояний. В рамках данной работы был расширен анализ возбуждения наименьшей энергии из валентной зоны в зону проводимости с помощью функций Ванье [24]. Для этого мы используем процедуру проектирования, предложенную в работе [25]. Известно, что в случае широкозонных диэлектриков результирующие функции Ванье являются сильно делокализованными. Тем не менее для первой свободной зоны удается построить функцию Ванье, центральная часть которой (около 40 % электронной плотности) локализована на определенных атомах кислорода и линейных комбинациях состояний кислорода и бериллия (рис. 3*a*).

Поскольку мы использовали приближение атомных сфер, в рамках этого подхода функция Ванье

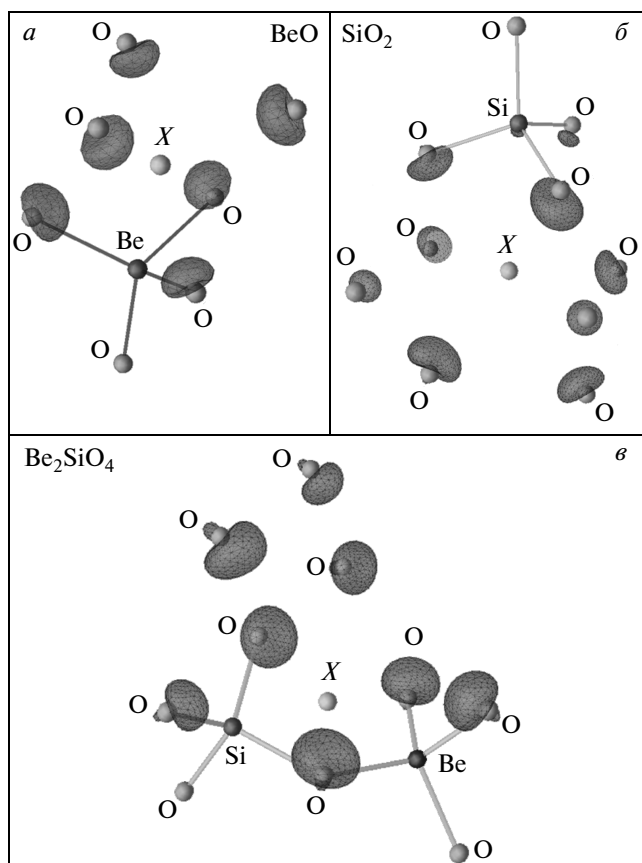


Рис. 3. Фрагменты функций Ванье, полученные при помощи процедуры проектирования для соединений BeO (а), SiO_2 (б) и Be_2SiO_4 (в). Сферами, обозначенными Be, Si и O, представлены соответственно атомы бериллия, кремния и кислорода. Сфера X соответствует центру функции Ванье. Линиями обозначены тетраэдры BeO_4 и SiO_4 . Эллипсоидами показано распределение электронной плотности в пространстве

может быть представлена в виде линейной комбинации атомных волновых функций:

$$W_i(x) = \sum_j \alpha_j \phi_j,$$

где ϕ_j — атомные волновые функции. Наши расчеты показывают, что наибольшие вклады $\alpha = 0.2$ в функцию Ванье дают $2s$ -состояния шести атомов кислорода. Также можно выделить вклады $\alpha = 0.1$, которые дают сложные молекулярные орбитали, образованные атомными орбиталями атомов бериллия и кислорода. Еще одним интересным результатом нашего исследования стало то, что вторая зона в зоне проводимости полностью делокализована.

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические значения щели в спектре электронных возбуждений соединения SiO_2

Источник	Значение щели, эВ
Данная работа (теор.)	6.0
Работа [12] (теор.)	9.2
Работа [13]	10

3.2. Электронная структура соединения SiO_2

Другой важной составляющей ортосиликата бериллия (Be_2SiO_4) является соединение SiO_2 . Эта система, так же как и BeO , является широкозонным диэлектриком и интерес к ней вызван, прежде всего, тем, что оксид кремния является ключевым материалом для современной микроэлектроники. Физические свойства соединения SiO_2 интенсивно изучались в множестве экспериментальных и теоретических работ. В тексте мы лишь приведем ссылки на те, которые важны для проведения анализа электронного спектра SiO_2 .

В данной работе зонная структура SiO_2 была рассчитана с помощью приближения LDA (рис. 1б). Видно, что как в зоне проводимости, так и в валентной зоне можно выделить наборы зон хорошо отделенных от остальных. Непосредственно у дна зоны проводимости в области от 5 до 10 эВ расположены только три зоны, что существенно упрощает анализ возбуждений из валентной зоны в зону проводимости. Однако прежде мы проведем анализ основных характеристик полученного зонного спектра SiO_2 и их сравнение с результатами предыдущих экспериментальных и теоретических работ.

Наиболее важной характеристикой для широкозонных диэлектриков является величина щели в спектре электронных возбуждений. В табл. 2 приведено сравнение известных теоретических и экспериментальных результатов. Видно что, как и в случае с оксидом бериллия, мы существенно недооцениваем величину запрещенной зоны. Это является хорошо известным недостатком приближения локальной электронной плотности, который может быть преодолен в рамках недавно разработанного метода переходного состояния [25], основанного на методе функций Ванье.

Для того чтобы проанализировать, какие состояния формируют края разрешенных зон, были построены парциальные плотности состояний для атомов кремния и кислорода. На рис. 2б видно, что наи-

большой вклад в потолок валентной зоны и дно зоны проводимости дают $2p$ -состояния кислорода.

По аналогии с соединением BeO мы построили функции Ванье, соответствующие первой (рис. 3б) и второй зонам в зоне проводимости. Как и в случае BeO , для первой пустой зоны удается построить функцию Ванье, центральная часть которой локализована на небольшом кластере атомов кислорода.

3.3. Электронная структура Be_2SiO_4

Несмотря на интенсивные исследования систем SiO_2 и BeO , изучению физических свойств ортосиликата бериллия (Be_2SiO_4) посвящено ограниченное число теоретических и экспериментальных работ. Например, в работе [14] проведен анализ электронного строения и структуры энергетического спектра Be_2SiO_4 с использованием полуэмпирических методов МО ЛКАО в приближении ППДП/СВ. В работе [15] были сделаны выводы о том, что потолок валентной зоны и дно зоны проводимости формируются за счет кислородных состояний. Также в этой работе было проведено сравнение полученного зонного спектра с результатами экспериментов по рентгеновской эмиссии и абсорбционной спектроскопии.

На рис. 1в представлена зонная структура исследуемого соединения, полученная в рамках приближения LDA. Размер щели в спектре электронных возбуждений соединения Be_2SiO_4 равен 6.15 эВ. Это значение меньше экспериментальной оценки (около 8 эВ), что является хорошо известным недостатком приближения LDA в случае широкозонных диэлектриков [26]. Также можно отметить наличие двух хорошо отделенных зон в зоне проводимости.

Для проведения качественного анализа полученной зонной картины были построены парциальные плотности состояний (рис. 2в). Видно, что так же как и в случае соединений BeO и SiO_2 , дно зоны проводимости формируется в основном за счет $2s$ - и $2p$ -состояний кислорода.

Анализируя различные вклады в полученные функции Ванье, мы пришли к выводу, что в отличие от BeO и SiO_2 вторая зона в зоне проводимости также имеет хорошо локализованную центральную часть (рис. 3в).

3.4. Электронная структура Be_2GeO_4 и $\text{Be}_2\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_4$

Следующим важным шагом исследования стало изучение электронной структуры ортогерманата бериллия. На рис. 4а представлены парциальные

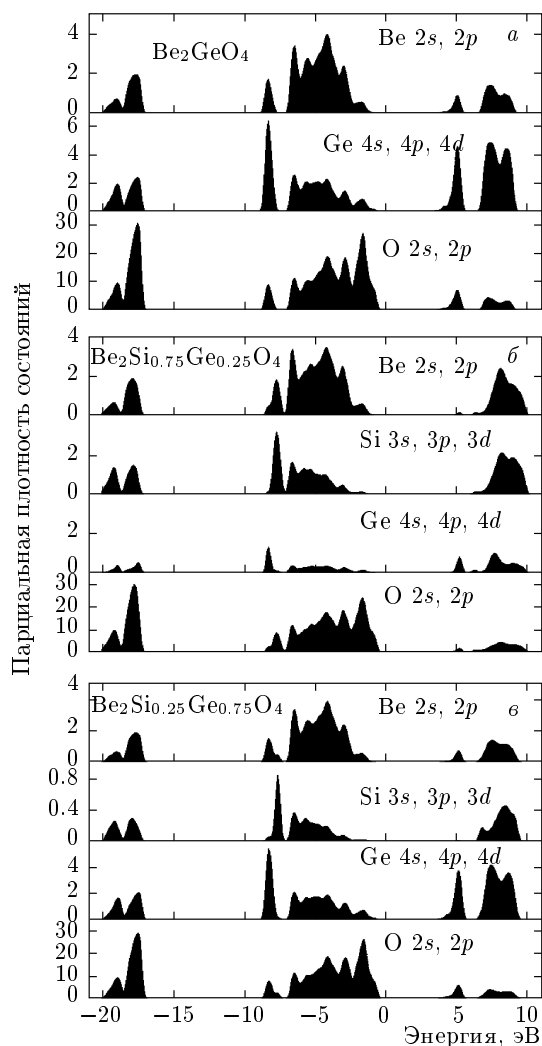


Рис. 4. Парциальные плотности электронных состояний атомов бериллия, кислорода, кремния и германия в соединениях Be_2GeO_4 (а), $\text{Be}_2\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{O}_4$ (б) и $\text{Be}_2\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_4$ (в)

плотности состояний данной системы, полученные с использованием метода присоединенных плоских волн. Ширина щели в спектре электронных плотностей составляет порядка 4 эВ. Экспериментальное значение энергетической щели составляет порядка 7 эВ [27].

Проведем сравнительный анализ полученных электронных спектров Be_2GeO_4 и Be_2SiO_4 . С точки зрения кристаллической структуры можно отметить, что решетка ортосиликата меньше чем решетка ортогерманата. Таким образом, можно было бы предположить, что перекрытие атомных волновых функций в случае Be_2SiO_4 будет больше чем для Be_2GeO_4 . Однако в случае ортогерманата

та мы имеем дело с более протяженными $4s$ - и $4p$ -состояниями германия, которые сильнее гибридизуются с $2p$ -состояниями кислорода, чем с $3s$ - и $3p$ -состояниями. Тем не менее потолок валентной зоны и дно зоны проводимости ортогерманата бериллия также в основном формируются электронными состояниями атомов кислорода. Интересной особенностью электронного спектра Be_2GeO_4 является расщепление состояний, расположенных у дна зоны проводимости. Ширина расщепления характеризуется величиной около 1.5 эВ.

Далее нами были проведены исследования электронной структуры $\text{Be}_2\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_4$ с использованием метода сверхячейки для двух концентраций $x = 0.25$ и $x = 0.75$. Полученные парциальные плотности состояний представлены соответственно на рис. 4б,в. Анализ распределения электронной плотности показывает, что расщепление зоны проводимости связано с увеличением в составе $\text{Be}_2\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_4$ атомов германия. Основной вклад в формирование узкой подзоны вносят $2s$ -, $2p$ -состояния кислорода и $4d$ -состояния германия. Согласно выполненным расчетам электронные состояния кремния в формировании подзоны участия не принимают.

4. ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Одним из экспериментальных методов исследования структуры электронных возбуждений является изучение спектров отражения от поверхности кристалла в широкой области энергий. На рис. 5а представлены экспериментальные спектры отражения кристаллов SiO_2 [16], BeO [17, 18] и Be_2SiO_4 . Согласно расчетам зонной структуры Be_2SiO_4 особенности спектра отражения в области 8–10 эВ могут быть связаны с переходами из $2p$ -состояний кислорода валентной зоны на нижние состояния зоны проводимости в Γ -точке зоны Бриллюэна, которые также преимущественно состоят из $2s$ - и $2p$ -орбиталей кислорода. Отражение в области 12–30 эВ, по всей видимости, обусловлено переходами из гибридованных состояний кремния, бериллия и кислорода валентной зоны в состояния зоны проводимости, лежащие выше дна зоны проводимости на 2 эВ и более.

Химический состав и особенности кристаллического строения Be_2SiO_4 позволяют провести сравнение наших экспериментальных результатов с литературными данными по отражению BeO и SiO_2 (рис. 5б и 5в). Общую особенность спектров рассматриваемых оксидов, представляет собой первый пик в области 8–11 эВ. В оксиде бериллия в указа-

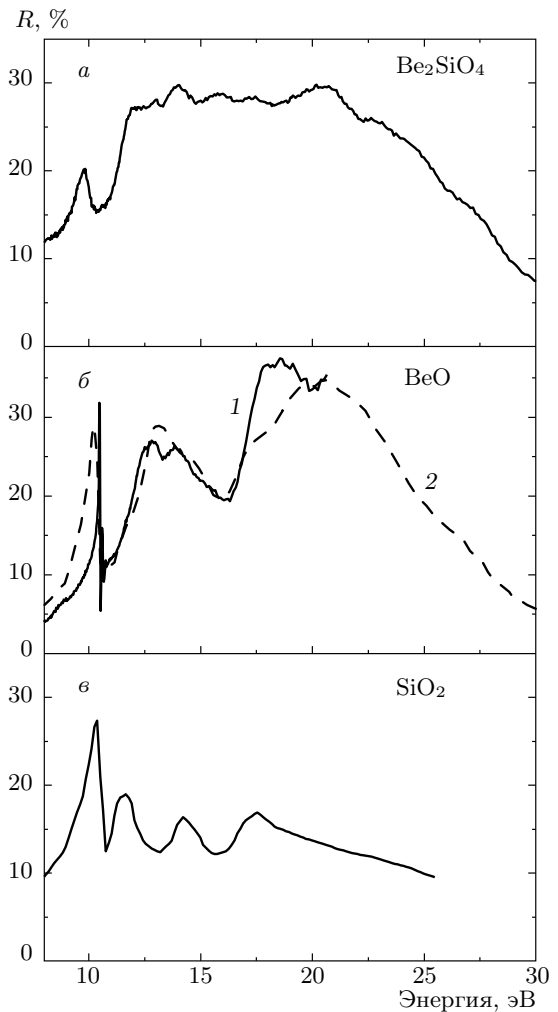


Рис. 5. Спектры отражения кристаллов Be_2SiO_4 при $T = 12$ К (а), BeO при $T = 10$ К (б, линия 1) [18], BeO при $T = 77$ К [17] (б, линия 2), SiO_2 при $T = 77$ К [16] (в)

Таблица 3. Экспериментальные и теоретические значения щели в спектре электронных возбуждений соединения Be_2SiO_4

Источники	Значение щели, эВ
Данная работа (теор.)	6.15
Данная работа (экспер.)	8.0
Работа [14] (теор.)	10.0
Работа [14] (экспер.)	8.5 ± 1.5

ной области наблюдается резкая структура спектра отражения, соответствующая экситонам [17, 18]. В спектре отражения SiO_2 природа пиков с максимумами в области 10.5, 11.6, 14.4 эВ обусловлена нерелаксированными экситонами [28]. По сравнению с кристаллами BeO и SiO_2 в фенаките полоса в рассматриваемой области спектра отражения сдвинута в сторону меньших энергий, что может быть связано с более низким значением ширины запрещенной зоны Be_2SiO_4 . Тем не менее, как и в случае простых оксидов, пик отражения 9.7 эВ в Be_2SiO_4 также может быть следствием возникновения нерелаксированных экситонов между кислородными состояниями в Γ -точке зоны Бриллюэна.

Предложенные на основе зонных расчетов модели экситонов в кристаллах SiO_2 и BeO предполагают возникновение связанных электронно-дырочных состояний между кислородными орбиталями потолка валентной зоны и дна зоны проводимости [17, 18, 28]. Анализ парциального состава краев зон кристалла Be_2SiO_4 также указывает на то, что определяющий характер в формировании экситонных состояний отводится кислородной подрешетке. Тем не менее в фенаките каждый ион кислорода образует связь с двумя ионами бериллия и одним ионом кремния, что позволяет предположить, что процесс релаксации собственных электронных возбуждений в кристалле Be_2SiO_4 будет осуществляться за счет переноса возбуждения с атомов кислорода на соседние с ним атомы бериллия или кремния.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведены комплексные теоретические исследования электронной структуры широких зонных диэлектриков BeO и SiO_2 и растворов со структурой фенакита. Результаты наших расчетов показали, что все объекты исследования имеют одинаковый механизм формирования электронного спектра вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Особенностью исследуемых систем является наличие кислородных состояний как в потолке валентной зоны, так и в дне зоны проводимости.

Сопоставление результатов расчетов энергетического строения соединений со структурой фенакита с имеющимися данными об энергетическом строении и механизмах релаксации электронных возбуждений в простых оксидах BeO и SiO_2 показало, что природа низкоэнергетических электронных возбуждений в кристаллах Be_2SiO_4 по всей вероятности

связана с переносом заряда между состояниями кислорода.

В спектре отражения фенакита обнаружен пик с максимумом 9.7 эВ, природа которого может быть связана с возникновением нерелаксированных экситонных состояний. Последующая релаксация экситона возможна как в подрешетке бериллий–кислород, так и кремний–кислород.

Показано, что увеличение концентрации атомов германия в системе $\text{Be}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ приводит к возникновению в зоне проводимости подзоны, состоящей из смешанных состояний германия и кислорода. Таким образом, можно полагать, что релаксация низкоэнергетических электронных возбуждений в указанных соединениях будет сконцентрирована в подрешетке кристалла германий–кислород.

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (№ 2.1.1/779), научной программы Федерального Агентства по науке и инновациям (№ 02.740.11.0217) и гранта Президента РФ (МК-1162.2009.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Charing, *Appl. Phys. Lett.* **10**, 139 (1967).
2. C. C. Chang, *J. App. Phys.* **39**, 5570 (1968).
3. T. M. French and G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **74**, 2489 (1970).
4. D. L. Griscom, *J. Non-Cryst. Sol.* **24**, 155 (1977).
5. В. Х. Захариасен, *Кристаллография* **16**, 1161 (1971).
6. Ю. Н. Макурин, А. А. Софронов, В. С. Кийко и др., *ЖСХ* **43**, 557 (2002).
7. А. А. Софронов, А. Н. Еняшин, В. С. Кийко и др., *Электронный журнал «Исследовано в России»* **142**, 1693 (2003).
8. В. А. Лобач, И. Р. Рубин, А. В. Кружалов и др., *ФТТ* **29**, 2610 (1987).
9. B. Baumeier, P. Kruger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **75**, 045323 (2007).
10. *Handbook of Laser Science and Technology*, ed. by M. J. Weber, CRC, Cleveland (1986), Vol. III.
11. D. M. Roessler, W. C. Walker, and E. Loh, *J. Phys. Chem. Sol.* **30**, 157 (1969).

12. J. Robertson, K. Xiong, and S. J. Clark, *Thin Sol. Films* **496**, 1 (2006).
13. V. Fiorentini and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **51**, 17196 (1995).
14. Т. А. Бетенекова, В. А. Кружалов, Н. М. Осипова и др., *ФТТ* **25**, 175 (1983).
15. И. Р. Шейн, R. Wilks, A. Moewes и др., *ФТТ* **50**, 594 (2008).
16. B. D. Perlson and J. A. Weil, *J. Magn. Reson.* **15**, 594 (1974).
17. V. Val. Sobolev, D. O. Mordas, and V. V. Sobolev, *Glass Phys. Chem.* **29**, 353 (2003).
18. V. A. Pustovarov, V. Yu. Ivanov, M. Kirm et al., *Proc. Fifth Int. Conf. Inorg. Scintillators Their Appl. (SCINT-99)*, Moscow (2000), p. 266.
19. В. Ю. Иванов, В. А. Пустоваров, Е. С. Шлыгин и др., *ФТТ* **47**, 452 (2005).
20. А. Ф. Зацепин, А. И. Кухаренко, В. А. Пустоваров и др., *ФТТ* **51**, 437 (2009).
21. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
22. P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
23. G. Kresse and J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
24. G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937).
25. V. I. Anisimov and A. V. Kozhevnikov, *Phys. Rev. B* **72**, 075125 (2005).
26. V. V. Mazurenko, A. N. Varaksin, V. G. Mazurenko et al., *Physica B* **344**, 385 (2004).
27. Л. А. Благинина, А. Ф. Зацепин, А. И. Кухаренко и др., *Изв. ВУЗов. Физика* **10**, Приложение, 378 (2006).
28. А. Р. Силинь, А. Н. Трухин, *Точеные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂*, Зинатне, Рига (1985).