

03,04

Влияние редкоземельных ионов на диэлектрический отклик в стиллвеллитовых стеклах

© Г.А. Командин¹, В.И. Торгашев², В.Н. Сигаев³, В.И. Савинков³, С.В. Лотарев³,
О.Е. Породинков¹, И.Е. Спектор¹

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

² Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

³ Международная лаборатория функциональных материалов на основе стекла им. П.Д. Саркисова,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

E-mail: oporodinkov@ran.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 9 августа 2013 г.)

Проведено сравнение экспериментально полученных спектров функции диэлектрического отклика стекол состава $LnBGeO_5$ ($Ln = La, Pr, Tb, Er, Sm$) в терагерцевом и инфракрасном диапазонах. Выделены полосы поглощения и установлены их вклады в диэлектрическую проницаемость, определены контуры бозонного пика и зависимость диэлектрических потерь от типа редкоземельного иона.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 11.G34.31.0027) и РФФИ (грант № 11-02-00810-а).

1. Введение

Борогерманаты и боросиликаты лантаноидов с общей формулой $LnBXO_5$ ($X = Si, Ge$) представляют особый интерес для оптического материаловедения, поскольку, с одной стороны, кристаллические структуры семейства стиллвеллита (в ряду от La до Er) [1] обладают интересными функциональными свойствами, а с другой — находятся в области устойчивого стеклообразования, несмотря на столь высокое содержание оксида лантаноида. Более того, при определенных режимах термообработки оказывается возможным выделение кристаллов $LnBXO_5$ (по меньшей мере, для $Ln = La, Pr, Nd, Sm$) из стекол того же состава в качестве единственной кристаллической фазы. Так, сегнетоэлектрические кристаллы $LaBGeO_5$ в стекле могут быть выделены в виде прозрачных поверхностных слоев [2], макроразмерных высокоориентированных текстур [3], объемных нанокристаллических структур [4], а также с помощью лазерного нагрева в виде локальных структур различной геометрии [5,6]. Эта особенность делает соединения $LnBXO_5$ удобными модельными объектами для анализа эволюции динамики решетки при морфологических трансформациях. Кроме того, наличие разнообразных функциональных свойств как у многих из этих кристаллов (эффективная фотолюминесценция, заметная квадратичная оптическая восприимчивость, пироэлектрическая активность), так и у стекол и стеклокерамики (высокая магнитооптическая постоянная в случае $Ln = Pr$, люминесцентная активность, высокая пироэлектрическая добротность) открывает широкие возможности практического применения таких материалов в интегральной и волоконной оптике, магнитооптике, оптоэлектронике [7–10]. Еще одним важным

достоинством этих соединений является возможность формирования твердых растворов с замещением одних редкоземельных катионов другими в широких пределах без изменения структуры соединения в случае близости их ионных радиусов, например стиллвеллитоподобных твердых растворов $La_xNd_{1-x}BGeO_5$ [1], что позволяет плавно варьировать их характеристики (в частности, спектрально-люминесцентные) и имеет большое значение при разработке лазерных материалов.

Для стеклообразного состояния вещества терагерцевый и инфракрасный (ИК) диапазоны являются областями, в которых проявляются полярные и термодинамические характеристики, непосредственно отражающие их структурные особенности. При исследовании структуры стекол спектроскопические данные обладают особой ценностью ввиду неинформативности дифракционных методов применительно к аморфным многокомпонентным материалам. В настоящей работе для ряда лантаноидов (La, Pr, Tb, Er, Sm) проанализирована роль редкоземельного иона, входящего в структуру стекол состава $LnBGeO_5$, в формировании их диэлектрического отклика в широком частотном и динамическом диапазонах.

2. Экспериментальные результаты

Стекла составов $25Ln_2O_3 - 25B_2O_3 - 50GeO_2$, соответствующие стехиометрическому составу $LnBGeO_5$, где $Ln = La, Pr, Tb, Er, Sm$, были синтезированы из реактивов $La(OH)_3, H_3BO_3, GeO_2$. Варки проводились в электрической печи при температуре $1450^\circ C$ (для Er — $1550^\circ C$) в зависимости от состава с выдержкой при максимальной температуре в течение 30 min. Расплав

готового стекла закаливался между двумя стальными плитами с последующим отжигом вблизи температуры стеклования для снятия избыточных напряжений. Отсутствие кристаллической фазы в полученных образцах было подтверждено методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и генерации второй гармоники.

Из полученных стекол были изготовлены плоскопараллельные пластины с полированными гранями. Базовыми для изучения диэлектрического отклика стекол традиционно служили спектры пропускания и отражения образцов, измеренные в частотном диапазоне от 4 до 5500 см⁻¹. В диапазоне 25–5500 см⁻¹ спектры измерены на ИК-Фурье-спектрометре Bruker IFS-113v. Низкочастотные участки спектров (4–40 см⁻¹) исследованы с помощью субмиллиметрового ЛОВ-спектрометра „Эпсилон“ (ЛОВ — лампа обратной волны) [11].

Метод дисперсионного анализа для стекол подробно изложен в нашей работе [12]. Здесь мы приводим ключевые моменты.

Диффузный характер спектрального отклика стекол создает определенные трудности при описании и моделировании широкодиапазонных экспериментальных спектров отражения и пропускания. Расчеты, выполненные в гармоническом приближении, позволяют с достаточной точностью описать спектры отражения в ИК-диапазоне.

В рамках трехпараметрической аддитивной модели Лоренца диэлектрический отклик представлен суммой независимых осцилляторов

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_j \nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_j}, \quad (1)$$

где $\Delta\varepsilon_j$ — диэлектрический вклад моды в статическую диэлектрическую проницаемость, ν_j — резонансная частота (частота поперечного оптического фонона), γ_j — затухание j -й моды.

В работе [13] предложено развитие модели Лоренца в предположении частотного распределения осцилляторов в виде гауссовых контуров со статистическим весом σ

$$\hat{\varepsilon}(\nu) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp[-(x - \nu_j)^2/2\sigma_j^2]}{x^2 - \nu^2 - i\gamma_j\nu} dx, \quad (2)$$

где x — изменение собственной частоты осциллятора ν_j , S_j — сила осциллятора.

Диэлектрический отклик с учетом взаимодействия пары осцилляторов с перекрывающимися контурами получен в [14]

$$\varepsilon(\nu) = \frac{S_1(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) + S_2(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1) - 2\sqrt{S_1 S_2}(\alpha + i\nu\delta)}{(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1)(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) - (\alpha + i\nu\delta)^2}, \quad (3)$$

где сила осциллятора

$$S_j = \Delta\varepsilon_j \nu_j^2 \quad (j = 1, 2),$$

α — действительная часть константы взаимодействия, определяющая перенормировку частот ν_j ; δ — мнимая часть константы взаимодействия, определяющая деформацию контуров поглощения взаимодействующих мод.

Из-за сильного уширения полос подбор параметров для описания спектров отражения стекол по любой из перечисленных моделей неоднозначен. Поэтому для анализа использованы спектры пропускания, измеренные в терагерцевой области. Расчет оптических параметров образцов выполнен в этом случае в рамках модели плоскопараллельного слоя, заполненного средой с комплексным показателем преломления $n^* = n + ik$ (k — коэффициент экстинкции). Величины коэффициента отражения и фазы отраженной волны в субмиллиметровом диапазоне рассчитаны по формулам

$$R(\nu) = \frac{[n(\nu) - 1]^2 + k^2}{[n(\nu) + 1]^2 + k^2},$$

$$\varphi(\nu) = \arctg\left(\frac{2k(\nu)}{n^2(\nu) + k^2(\nu) - 1}\right). \quad (4)$$

Расчетные значения коэффициента отражения, объединенные с экспериментальными данными в ИК-области, дают обобщенный спектр отражения, пригодный для расчета диэлектрической функции по методу Крамерса–Кронига (КК) [15–17].

На последнем этапе проведена аппроксимация всего набора полученных спектров отражения, пропускания, действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости дисперсионными моделями. Параметры моделей подобраны таким образом, чтобы минимизировать среднеквадратичное отклонение расчетных спектров от экспериментальных спектров отражения и пропускания. Одновременно характерная дисперсия в расчетных спектрах диэлектрической проницаемости соответствовала дисперсии в спектрах, полученных с помощью преобразований КК. Такой поэтапный процесс позволил получить спектры комплексной диэлектрической проницаемости стекол в широком частотном диапазоне.

Спектры пропускания плоскопараллельных пластин на примере стекла SmBGeO₅ представлены на рис. 1. На рис. 1, *a* приведен субмиллиметровый участок спектра. Рост прозрачности образца на низких частотах позволил зарегистрировать интерференцию в плоскопараллельном диэлектрическом слое и напрямую рассчитать оптические и диэлектрические характеристики материала по формулам (4). Использование образцов с двумя различными толщинами позволило расширить частотный и динамический диапазоны регистрации низкочастотного крыла контура полосы поглощения. Аналогичные результаты получены на частотах выше колебательных полос. На рис. 1, *b* показаны спектры этих же образцов в среднем ИК-диапазоне, где наблюдается несколько асимметричных полос поглощения.

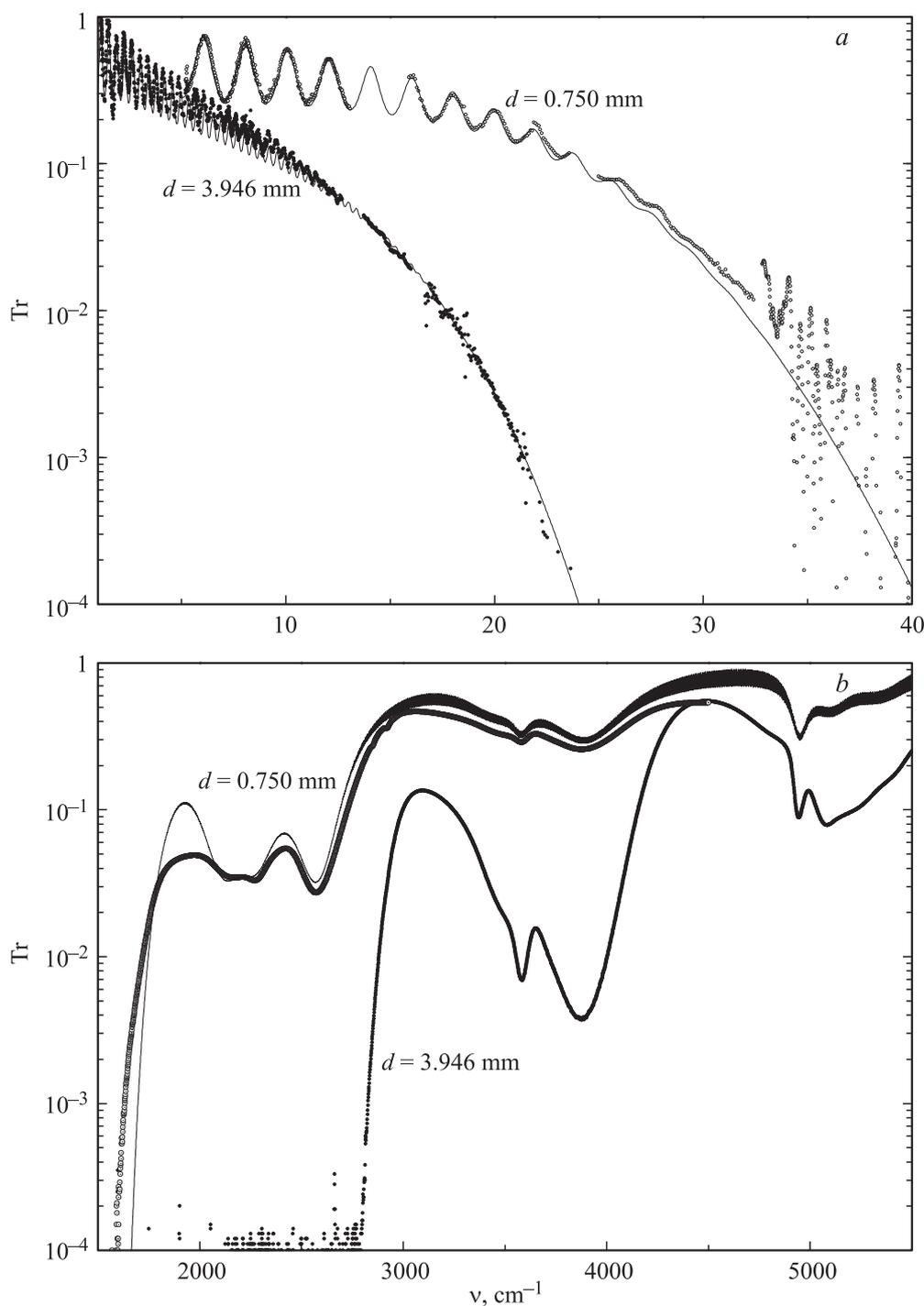


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) спектры пропускания стекла SmBGeO_5 в субмиллиметровом (а) и среднем ИК-диапазонах (b).

Экспериментальный спектр отражения образцов показан на рис. 2 (точки). На низкочастотном краю к экспериментальным данным добавлены расчетные спектры отражения, полученные по спектрам пропускания образцов двух толщин. Темными кружками показаны значения коэффициента отражения, полученные из расчета по максимумам интерференции в приближении отражения от полубесконечного слоя.

Подобные спектры получены для всех стекол рассматриваемых составов.

3. Моделирование спектров

Спектры отражения исследуемых стекол имеют несколько характерных особенностей. Прежде всего,

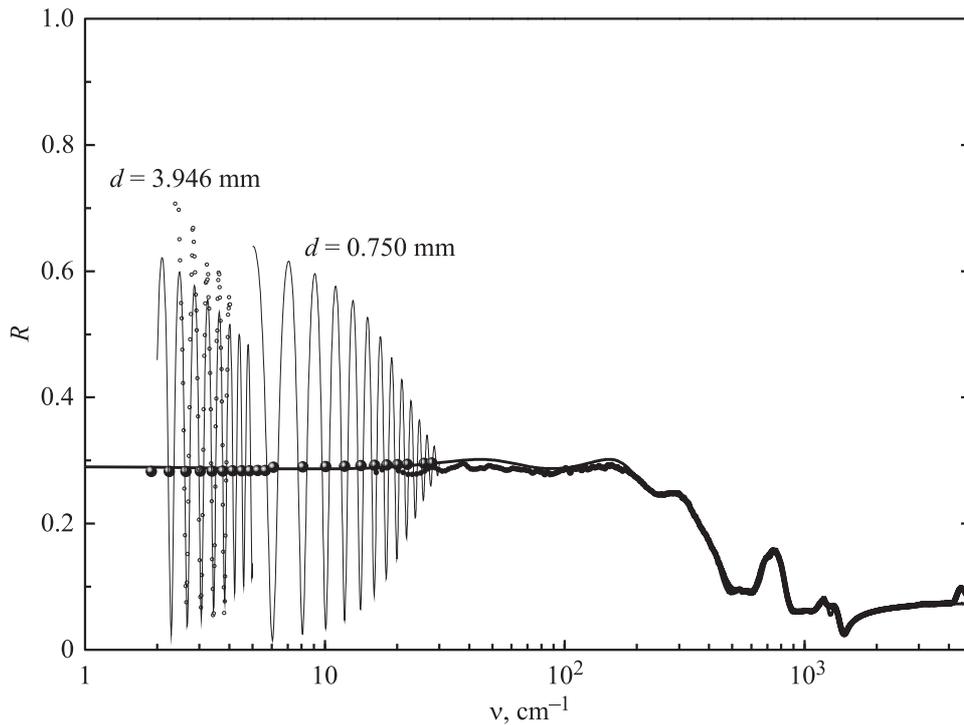


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) спектры отражения стекла SmBGeO₅. На низкочастотном краю к экспериментальным данным добавлены расчетные спектры отражения, полученные по спектрам пропускания образцов двух толщин. Темные кружки — значения коэффициента отражения, полученные из расчета по максимумам интерференции в приближении отражения от полубесконечного слоя.

во всем спектральном диапазоне коэффициент отражения не превосходит 0,3, что при широких полосах отражения указывает на большие величины затуханий осцилляторов. Другая особенность — ступенчатый характер спектра в области 100–600 см⁻¹, что существенно отличает его от спектров монокристаллов. Из этого следует, что колебательные спектры таких стекол сильно ангармоничны и их описание аддитивной моделью Лоренца некорректно. Для расчетов таких асимметричных и уширенных многополосных спектров с диффузным характером функции отклика мы применили факторизованную четырехпараметрическую модель Лиддена–Сакса–Теллера [18–20]

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty \prod_j \frac{\nu_{jLO}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{jLO}}{\nu_{jTO}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{jTO}}. \quad (5)$$

Диэлектрический вклад каждой моды рассчитан с помощью соотношения

$$\Delta\epsilon_j = \epsilon_\infty \frac{\nu_{jLO}^2 - \nu_{jTO}^2}{\nu_{jTO}^2} \prod_{k \neq j} \frac{\nu_{kLO}^2 - \nu_{jTO}^2}{\nu_{kTO}^2 - \nu_{jTO}^2}. \quad (6)$$

Эта модель позволяет раздельно описать частоты $\nu_{LO,TO}$ и затухания $\gamma_{LO,TO}$ продольных (LO) и поперечных (TO) колебаний, а ее мультипликативность обеспечивает учет взаимодействия всех мод в расчетном спектре.

4. Обсуждение

Типичный вид спектров комплексной диэлектрической проницаемости лантаноидоборогерманатных стекол приведен на рис. 3 на примере стекла SmBGeO₅.

Центральной проблемой ИК-спектроскопии при анализе диффузных полос отражения в спектрах сильно разупорядоченных материалов является экстраполяция спектров диэлектрического отклика на низкие частоты. Прямое применение интегральных преобразований КК к экспериментальным спектрам отражения приводит к

Диэлектрическая проницаемость лантаноидоборогерманатных стекол в субмиллиметровом диапазоне

Элемент	<i>n</i>	$\Delta\epsilon_{ВР}$	$\epsilon'(\nu = 15 \text{ см}^{-1})$
La	0	1.0	11.3
Pr	3	1.85	11.2
Sm	6	1.74	10.9
Tb	9	0.91	10.5
Er	12	0.87	10.2

Примечание. *n* — число электронов на 4*fⁿ*-оболочке атома лантаноида, $\Delta\epsilon_{ВР}$ — диэлектрический вклад, полученный при моделировании бозонного пика, $\epsilon'(\nu = 15 \text{ см}^{-1})$ — величина действительной части диэлектрической проницаемости на частоте 15 см⁻¹, рассчитанная по формулам Френеля из спектров пропускания. Погрешность не более 5%.

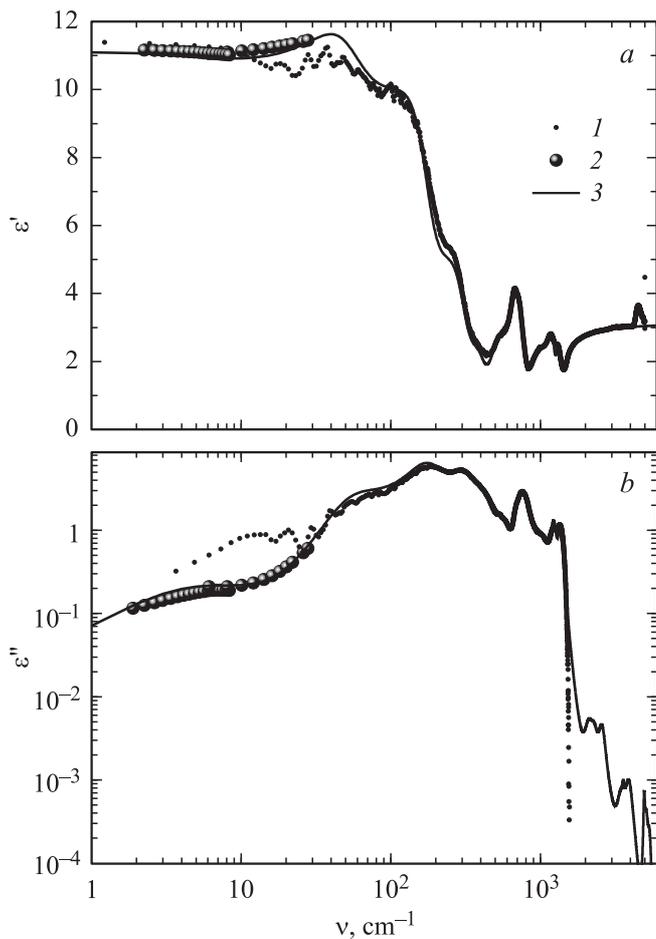


Рис. 3. Расчетные спектры действительной $\epsilon'(\nu)$ (a) и мнимой $\epsilon''(\nu)$ (b) частей диэлектрической проницаемости стекла SmBGeO_5 . 1 — расчет по методу Крамерса–Кронига, 2 — расчет по формулам Френеля из спектров пропускания в субмиллиметровой области, 3 — расчет по параметрам дисперсионного моделирования (5), (6).

неадекватному описанию спектров из-за чувствительности интегральных соотношений к ограничению пределов интегрирования и экспериментальным погрешностям. Полученные напрямую этим методом спектры показаны на рис. 3 (точки 1).

Точные величины диэлектрической проницаемости и характер дисперсии на низкочастотном краю диапазона получены по данным измерений спектров пропускания методом ЛОВ-спектроскопии. Они представлены на рис. 3 точками 2. Разработанный нами метод одновременного использования спектров отражения в ИК-диапазоне и спектров пропускания в субмиллиметровой области позволил получить полный спектр комплексной диэлектрической проницаемости во всей области дисперсии полярных колебаний и бозонного пика.

Вся совокупность данных из экспериментальных спектров отражения и пропускания с добавленными спектрами диэлектрической проницаемости, рассчитанными по методу КК, использована для расчета параметров полос

поглощения по модели (5), (6). На рис. 3 эти расчетные спектры показаны кривыми 3. Тонкая структура полос в высокочастотной части спектра $\epsilon''(\nu)$ получена по расчетам из спектров пропускания.

Точное определение диэлектрических параметров в субмиллиметровом диапазоне показало последовательное снижение диэлектрической проницаемости стекол LnBGeO_5 по мере роста атомного номера лантаноида. Эти данные приведены в таблице.

Отметим, что при переходе от La к Er диэлектрическая проницаемость снизилась более чем на 10%. Оценки диэлектрического вклада ниже фоновых частот также приведены в таблице. Из общей последовательности выпадает стекло с лантаном, в то время как для остальных стекол наблюдается устойчивое снижение вклада бозонного пика $\Delta\epsilon_{BP}$.

Интерпретация полос поглощения в стиллвеллитовых стеклах выполнена в работах [12,21,22]. На рис. 4, a

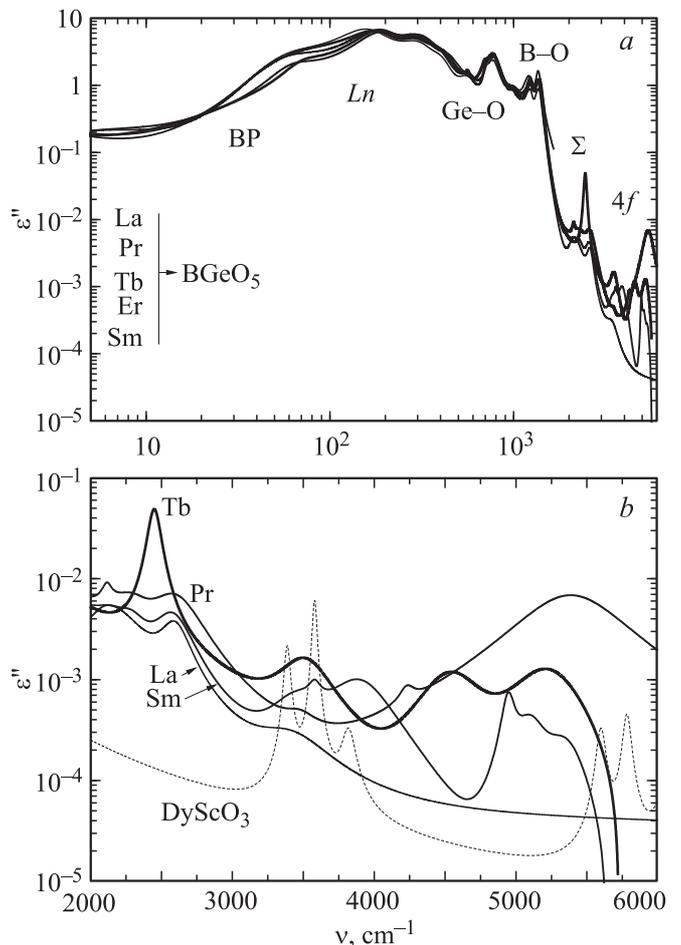


Рис. 4. Панорамный спектр диэлектрических потерь $\epsilon''(\nu)$ для стекол с различными редкоземельными ионами (a) и высокочастотный участок спектра с межмультиплетными переходами и „суммарными полосами“ (b). BP — бозонный пик, Ln — смещение иона лантаноида, Ge–O — растягивающие колебания в тетраэдрах GeO_4 , B–O — колебания трехкоординационного бора, Σ — суммарные многофононные процессы поглощения, 4f — межмультиплетные переходы.

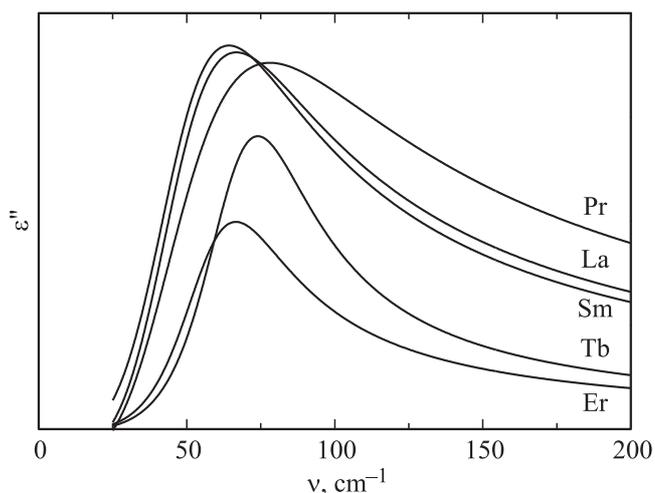


Рис. 5. Контуры бозонного пика в лантаноидоборогерманатных стеклах, полученные по дисперсионным соотношениям Лиддена–Сакса–Теллера. Шкала ε'' не проградуирована.

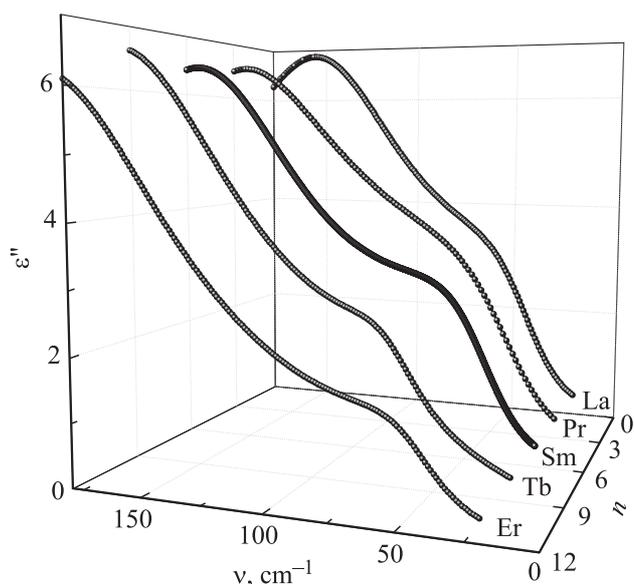


Рис. 6. Зависимости спектров $\varepsilon''(\nu)$ от типа лантаноида в частотном диапазоне бозонного пика и низкочастотной колебательной полосы. По оси n отложено число электронов на уровне $4f^n$ в неионизованном атоме.

представлена полученная нами панорама спектров $\varepsilon''(\nu)$ с различными редкоземельными ионами. Можно выделить два диапазона с видимыми отличиями. Первый — область ниже фоновых частот, второй — выше $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$.

Дисперсия на высокочастотном участке спектра сформирована тремя основными механизмами: примесями, суммарными многофононными переходами и электронными межмультиплетными переходами в расщепленном $4f^{n-1}$ -электронном состоянии редкоземельного иона. Подробный анализ этих переходов для монокристалла

DyScO_3 проведен в [23]. В отличие от стекла отнесение полос поглощения в кристалле можно выполнить в строгом соответствии с правилами фактор-группового анализа. На рис. 4, *b* выделен высокочастотный участок спектра, на котором показан спектр межмультиплетных переходов ${}^6H_{13/2}$ и ${}^6H_{11/2}$ в DyScO_3 . В стеклах, спектры которых показаны сплошными линиями, также присутствуют полосы поглощения, аналогичные данным переходам.

В диапазоне $1500\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ доминирующий вклад в функцию диэлектрического отклика рассмотренных стекол вносят „суммарные многофононные“ переходы Σ . Такое соотношение не строго, но допустимо в силу наличия в стекле ближнего порядка и длинноволновых внутренних колебаний в структурных элементах стекла.

Область частот от 50 до 1500 cm^{-1} рассчитана по спектрам отражения. Этот диапазон соответствует дисперсии дипольных возбуждений. Подробно мы идентифицировали их в работе [12]. Высокочастотный дублет представляет собой колебания треугольников $[\text{BO}_3]$ с трехкоординированным бором. Центральный участок сформирован колебаниями германий-кислородных структурных элементов и тетраэдров $[\text{BO}_4]$ с четырехкоординированным бором. Низкочастотная область — отклик колебаний редкоземельного иона, поворотной и колебательной динамики бор- и германий-кислородных цепей.

Колебательный спектр стекла характеризуется нарушением правил отбора по импульсу. Следствием этого, как полагается в [24–28], является наличие в терагерцевой области аномального отклика, соответствующего наиболее низкочастотной сингулярности Ван Хофа (бозонного пика). Мы выделили этот дополнительный к фонному дипольный вклад и определили вид его контура поглощения (рис. 5). Отметим, что применение для моделирования спектра четырехпараметрической факторизованной модели дисперсии не позволяет определить спектр бозонного пика в абсолютных величинах, поскольку в соответствии с выражением для диэлектрического вклада (6) необходим учет всех остальных мод. Поэтому на рис. 5 шкала ординат не проградуирована. Полные потери в области бозонного пика и низкочастотной колебательной полосы для всех исследованных стекол определены точно и представлены на рис. 6.

5. Заключение

Получены широкодиапазонные спектры диэлектрического отклика лантаноидоборогерманатных стекол и определены параметры полос поглощения. Установлено, что с ростом атомного номера редкоземельного иона снижается величина низкочастотной диэлектрической проницаемости. Зарегистрированы вклады межмультиплетных переходов, „многочастичного поглощения“ и бозонного пика.

Список литературы

- [1] M. Taibi, J. Aride, A. Boukhari. *Ann. Chim. Sci. Mater.* **23**, 285 (1998).
- [2] Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu. *J. Appl. Phys.* **89**, 5282 (2001).
- [3] V.N. Sigaev, S.Yu. Stefanovich, P.D. Sarkisov, E.V. Lopatina. *Mater. Sci. Eng. B* **32**, 17 (1995).
- [4] P. Gupta, H. Jain, D.B. Williams, O. Kanert, R. Kuechler. *J. Non-Cryst. Solids* **349**, 291 (2004).
- [5] A. Stone, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, G. Stone, P. Gupta, K. Miura, K. Hirao, V. Dierolf, H. Jain. *Opt. Express* **17**, 23 284 (2009).
- [6] В.Н. Сигаев, Е.А. Алиева, С.В. Лотарев, Н.М. Лепёхин, Ю.С. Приско, А.В. Расстанаев. *ФХС* **35**, 12 (2009).
- [7] V.N. Sigaev, S.V. Lotarev, E.V. Orlova, S.Yu. Stefanovich, P. Pernice, A. Aronne, E. Fanelli, I. Gregora. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 1956 (2007).
- [8] В.И. Савинков. Автореф. канд. дис. Издат. центр РХТУ, М. (2010). 17 с.
- [9] V.I. Savinkov, V.N. Sigaev, N.V. Golubev, P.D. Sarkisov, A.V. Masalov, A.P. Sergeev. *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 1655 (2010).
- [10] G.E. Malashkevich, V.N. Sigaev, N.V. Golubev, V.I. Savinkov, P.D. Sarkisov, I.A. Khodasevich, V.I. Dashkevich, A.V. Mudryi. *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 67 (2011).
- [11] G. Kozlov, A. Volkov. *Topics in applied physics. V. 74. Millimeter and submillimeter spectroscopy of solids / Ed. G. Gruner, Springer, Berlin (1998). P. 51.*
- [12] Г.А. Командин, В.Н. Сигаев, В.И. Торгашев, С.В. Лотарев, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор. *ФТТ* **54**, 11, 2058 (2012).
- [13] A.M. Efimov. *J. Non-Cryst. Solids* **203**, 1 (1996).
- [14] A.S. Barker, J.J. Hopfield. *Phys. Rev.* **135**, A1732 (1964).
- [15] R. de Kronig. *J. Opt. Soc. Am.* **12**, 547 (1926).
- [16] H.A. Kramers. *Atti Congr. Int. Fisica (Transaction of Volta Centenary Congress) Como*, **2**, 545 (1927).
- [17] T.S. Robinson. *Progr. Roy. Soc. (London)* **1365**, 910 (1952).
- [18] R.H. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller. *Phys. Rev.* **59**, 673 (1941).
- [19] T. Kurosawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 1298 (1961).
- [20] A.S. Chaves, S.P.S. Porto. *Solid State Commun.* **13**, 865 (1973).
- [21] K.D. Hammonds, M.T. Dove, A.P. Giddy, V. Heine, B. Winkler. *Am. Mineral.* **81**, 1057 (1996).
- [22] M.V. Smirnov, A.V. Menshikova, I. Kratochvilova-Hruba, Z. Zikmund. *Phys. Status Solidi B* **241**, 1017 (2004).
- [23] Г.А. Командин, Е.С. Жуклова, В.И. Торгашев, А.В. Борис, А.А. Борис, М. Dressel, В.Р. Горшуннов, Е.А. Мотовилова. *J. Appl. Phys.* **114**, 024 102 (2013).
- [24] S.N. Taraskin, S.I. Simdyakin, S.R. Elliot, J.R. Neilson, T. Lo. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 055 504 (2006).
- [25] V.L. Gurevich, D.A. Parshin, H.R. Schrober. *Phys. Rev. B* **67**, 094 203 (2003).
- [26] A.I. Chumakov, G. Monaco, W.A. Crichton, A. Bosak, R. Rüffer, A. Meyer, F. Kargl, L. Comez, D. Fioretto, H. Giefers, S. Roitsch, G. Wortmann, M.H. Manghnani, A. Hushur, Q. Williams, J. Balogh, K. Parlinski, P. Jochim, P. Piekarz. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 225 501 (2011).
- [27] R. Zorn. *Phys. Rev. B* **81**, 054 208 (2010).
- [28] R. Zorn. *Physics* **4**, 44 (2011).