

03,04

Анализ электронной структуры кристаллов методом развертки энергетических зон

© А.Б. Гордиенко¹, А.В. Кособуцкий^{1,2}

¹ Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия

E-mail: gordi@kemsu.ru

(Поступила в Редакцию 14 июля 2015 г.)

В рамках формализма теории функционала плотности рассматривается альтернативный вариант реализации метода „развертки“ зонной структуры (band structure unfolding), объединяющий преимущества базисов локализованных функций и плоских волн. Данный подход использован для анализа электронного строения упорядоченных сплавов галогенидов меди $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, а также F^0 -центра в MgO , что позволило выявить на качественном уровне ряд особенностей, остающихся скрытыми при использовании стандартного метода суперъячейки вследствие сложного характера зонной структуры систем с дефектами.

Работа выполнена при поддержке программы „Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета“ (проект № 8.2.10.2015) и Министерства образования и науки РФ (проект № 3.1.235.2014К).

1. Введение

Теоретические методы исследования электронной структуры кристаллических твердых тел, основанные на учете пространственной периодичности, в настоящее время применяются для моделирования не только идеальных кристаллов, но и систем, имеющих нарушения повторяемости структурных элементов в виде точечных дефектов, границ раздела, поверхности, а также сверхрешеток, сплавов и т.п. В этих случаях требуемая трансляционная симметрия обеспечивается искусственно за счет описания структуры на основе расширения элементарной ячейки основного кристалла [1], что приводит к расчетам с использованием суперъячеек. Следствием использования суперъячеек является сильное усложнение электронного спектра, приобретающего многозонный характер, что делает затруднительным его исследование, в особенности в точки зрения анализа изменений, вызываемых внесением возмущений, нарушающих периодичность основного кристалла. С другой стороны, так как возмущения во многих случаях имеют локализованный характер, усложнение электронного спектра в большей степени обусловлено эффектом сворачивания энергетической зонной структуры, что указывает на возможность исследования электронного строения сложного кристалла на основе трансляционной симметрии основного. Такой подход получил название метода „развертки“ зон (band structure unfolding) и ранее рассматривался в работах [2–6]. В настоящее время наблюдается заметное повышение интереса к теоретическим исследованиям в данном направлении, связанное с преимуществами метода развертки зон при анализе свойств твердых растворов [7–10], поверх-

ностных состояний [11–13], точечных дефектов наноструктур [14,15].

Эффективная зонная структура, получаемая в результате развертки, позволяет визуализировать влияние нарушений трансляционной симметрии на дисперсионную зависимость $E(\mathbf{k})$ и допускает прямое сопоставление с результатами измерений методом фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением. Предложенные в литературе способы практической реализации данного подхода различаются по типу базиса, который используется в расчетах электронной структуры кристаллов: в [3,8–10,13,15] использован базис плоских волн, а в [4–7,11,12,14] — базис функций, локализованных на атомах. В настоящей работе метод развертки зон реализован для базиса локализованных функций в виде псевдоатомных орбиталей (PAO) [16–18], далее представлены способ реализации, результаты тестовых расчетов для идеальных кристаллов на примере кремния, а также анализ электронной структуры упорядоченных сплавов галогенидов меди $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и вакансионного дефекта (F^0 -центра) в MgO .

2. Реализация метода развертки зон для базиса PAO

При обсуждении деталей реализации метода развертки зон для величин, относящихся к решеткам с примитивной элементарной ячейкой (PC) и расширенной ячейкой (SC), удобно использовать обозначения, принятые в работах [8,12]. Связь между векторами трансляции PC-решетки (\mathbf{a}_i , $i = 1, 2, 3$) и SC-решетки (\mathbf{A}_i) можно

представить в виде

$$\mathbf{A}_i = \sum_{j=1}^3 M_{ij} \mathbf{a}_j, \quad (1)$$

где M_{ij} — невырожденная матрица с целочисленными элементами, при этом величина $\nu = \det M$ равна отношению объемов SC и PC, а также количеству векторов \mathbf{r}_i , $i = 1, \dots, N$, с помощью которых всю область SC можно заполнить, транслируя PC [12]. Аналогично для основных векторов обратных PC- и SC-решеток можно записать

$$\mathbf{B}_i = \sum_{j=1}^3 (M^T)_{ij}^{-1} \mathbf{b}_j. \quad (2)$$

Вследствие (2) точки PC- и SC-зон Бриллюэна связаны между собой выражением

$$\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{G}_K, \quad \mathbf{G}_K = m_1 \mathbf{B}_1 + m_2 \mathbf{B}_2 + m_3 \mathbf{B}_3. \quad (3)$$

Значение волнового вектора характеризует свойства трансляционной симметрии состояний $\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}$ или $\psi_{N\mathbf{K}}$; например, для PC-решетки

$$T(\mathbf{a})\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}}\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}, \quad (4)$$

где $T(\mathbf{a})$ — оператор трансляции на вектор SC-решетки ($\mathbf{a} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$). Поэтому если после некоторого расширения PC-решетки ее трансляционная симметрия сохраняется, то (4) будет выполняться и для состояний $\psi_{N\mathbf{K}}$, а соотношение (3) будет описывать эффект сворачивания зон $E_{\mathbf{n}\mathbf{k}}$ PC-решетки в зону Бриллюэна SC-решетки ($E_{N\mathbf{K}}$), сопровождаемый появлением дополнительных вырожденных зон $E_{N\mathbf{K}}$ в точках, лежащих на границах зоны Бриллюэна SC-решетки.

Для случая когда трансляционная симметрия PC-решетки, встроенной в SC-решетку, нарушена, соотношение (4) для состояний $\psi_{N\mathbf{K}}$, вообще говоря, уже не выполняется. Тем не менее $\psi_{N\mathbf{K}}$ могут содержать долю, которая этому соотношению подчиняется и может быть получена, согласно общей идее метода развертки зон, с помощью проектирования на состояния с трансляционной симметрией \mathbf{k} -точки. Для целей настоящей работы более удобным представляется выражение для веса $W_{K\mathbf{N}}(\mathbf{G}_K)$ такого состояния в виде [12]

$$W_{K\mathbf{N}}(\mathbf{G}_K) = \frac{1}{\nu} \sum_{j=1}^{\nu} \langle \psi_{N\mathbf{K}} | T(\mathbf{r}_j) | \psi_{N\mathbf{K}} \rangle e^{-i(\mathbf{K} + \mathbf{G}_K) \mathbf{r}_j}, \quad (5)$$

$$0 \leq W_{K\mathbf{N}} \leq 1.$$

Соответственно зонная структура $E_{N\mathbf{K}}$, развернутая в зону Бриллюэна PC-решетки, может быть представлена с помощью спектральной функции

$$A(\mathbf{k}, E) = \sum_N W_{K\mathbf{N}}(\mathbf{G}_K) \delta(E - E_{N\mathbf{K}}). \quad (6)$$

Выражение (5) является общим, однако способ вычисления $A(\mathbf{k}, E)$ зависит от формы представления $\psi_{N\mathbf{K}}$. В случае использования базиса локализованных функций

$$\psi_{N\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu}^{N\mathbf{K}} \Phi_{\mu\mathbf{K}}(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Здесь $\Phi_{\mu\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ — базисные блоховские функции, построенные как решеточные суммы локализованных функций $\varphi_i(\mathbf{r})$, центрированных на атомах кристалла в позициях $\boldsymbol{\tau}_{\mu}$,

$$\Phi_{\mu\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{A}} e^{i\mathbf{K}(\mathbf{A} + \boldsymbol{\tau}_{\mu})} \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A} - \boldsymbol{\tau}_{\mu}), \quad (8)$$

где Ω — объем кристалла. В настоящей работе в качестве $\varphi_i(\mathbf{r})$ используются псевдоатомные орбитали [16–18], при этом для вычисления матричных элементов гамильтониана и интегралов перекрытия с ортогональными функциями (8) удобно их представить в виде ряда Фурье по обратной решетке

$$\Phi_{\mu\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\Phi}_{\mu\mathbf{K}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{K} + \mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (9)$$

$$\tilde{\Phi}_{\mu\mathbf{K}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{(\Omega)} \Phi_{\mu\mathbf{K}}(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{K} + \mathbf{G})\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (10)$$

Подставляя (9) в (7) и далее в (5) и проводя последние несложные преобразования, можно получить выражение для весов состояний в форме

$$W_{K\mathbf{N}}(\mathbf{G}_K) = \frac{1}{\nu} \sum_{j=1}^{\nu} e^{-i\mathbf{G}_K \mathbf{r}_j} \sum_{\mathbf{G}} |\tilde{C}_{\mathbf{G}}^{N\mathbf{K}}|^2 e^{i\mathbf{G} \mathbf{r}_j}, \quad (11)$$

где

$$\tilde{C}_{\mathbf{G}}^{N\mathbf{K}} = \sum_{\mu} C_{\mu}^{N\mathbf{K}} \tilde{\Phi}_{\mu\mathbf{K}}(\mathbf{G}). \quad (12)$$

Выражения (11), (12) использовались в дальнейших расчетах. Следует отметить, что (11), как и формулы, полученные в [8,13] для базиса плоских волн, указывает на то, что метод развертки зон фактически является вариантом Фурье-фильтрации, применяемой к состояниям, которые описываются функциями $\psi_{N\mathbf{K}}$.

3. Параметры вычислений и кристаллические структуры

Расчеты электронной структуры выполнялись в рамках теории функционала плотности (DFT) в локальном приближении для описания эффектов обмена и электронных корреляций (LDA) [19,20], а также метода специальных точек [21] для вычисления электронной плотности. Для описания электрон-ионного взаимодействия использовались *ab initio* сепарабельные HGH-псевдопотенциалы [22]. Во всех случаях использовался базис локализованных псевдоатомных функций SZ и DZ типа

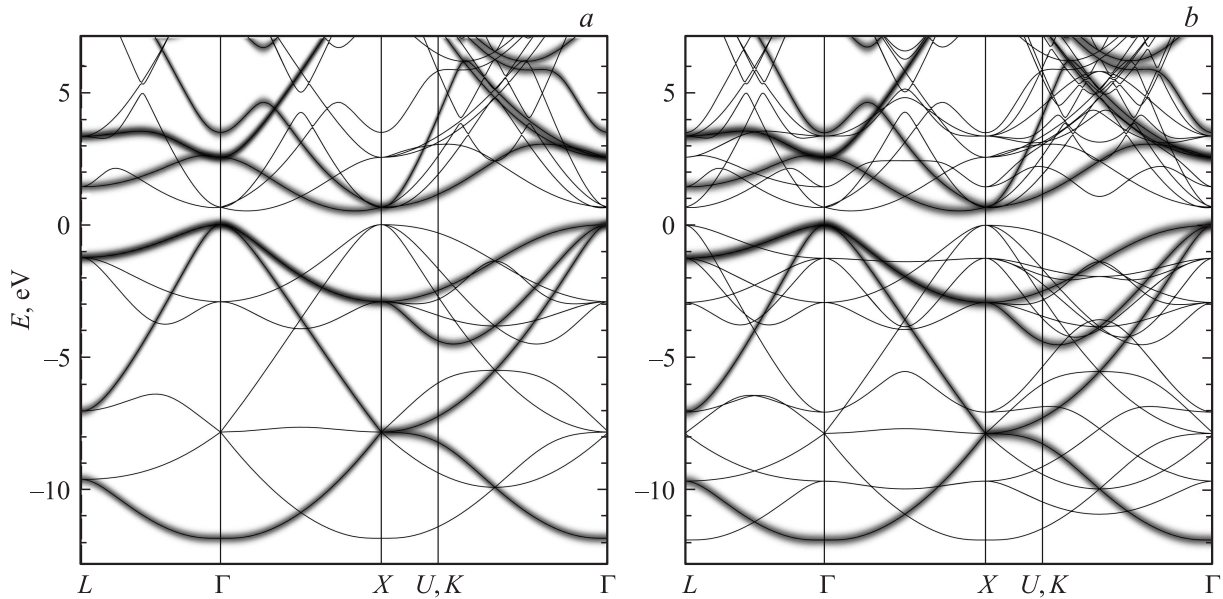


Рис. 1. Спектральная функция кремния: SC(4x) (a), SC(8x) (b). Темным выделены зоны с максимальным весом, тонкие линии соответствуют зонам с нулевым весом.

Si(ss, pp, dd), Cu(s, d), Cl(ss, pp, dd), Br(ss, pp, dd), Mg(s, p, d), O(s, p, d). В разложениях базисных функций (9), (10) учитывались плоские волны с энергиями до 16 Ry для кристалла кремния, 169 Ry для CuCl_xBr_{1-x} и 184 Ry в случае MgO.

Метод развертки использовался для нескольких вариантов построения SC-решетки. Для проверки реализации был рассмотрен идеальный кристалл кремния, имеющий гранецентрированную решетку с основными векторами трансляций

$$\mathbf{a}_1 \left(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 \left(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2} \right), \quad \mathbf{a}_3 \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0 \right), \quad (13)$$

Расчеты зонной структуры выполнялись для PC-решетки (13), а также для двух SC-решеток кремния с расширенной ячейкой, для которых входящие в (1) матрицы M_{ij} были определены как

$$M^{[4x]} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad M^{[8x]} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (14)$$

и соответствуют четырех- и восьмикратному расширению PC (13), при этом решетка SC(4x) становится простой кубической, содержащей 8 атомов, а SC(8x) остается гранецентрированной и имеет 16 атомов.

Электронная структура сплавов галогенидов меди исследовалась на основе метода расширенной ячейки, построенной простым расширением $M^{[8x]}$ примитивной ячейки типа (13) и последовательным замещением атомов галогена. Для расчета F^0 -центра в MgO использовалась 63-атомная ячейка, построенная с помощью симметричного расширения $M^{[8x]}$ простой кубической ячейки с $M^{[4x]}$, т.е. $M^{[32x]} = M^{[4x]}M^{[8x]}$. Перед расчетом

электронных спектров проводилась оптимизация кристаллической структуры в рамках LDA. Для соединений CuCl_xBr_{1-x} ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) были взяты ранее полученные в [23] оптимизированные параметры решетки.

4. Результаты вычислений

На рис. 1 представлена зонная структура кремния для двух вариантов SC-решетки вместе с наложенной на нее спектральной функцией, рассчитанной по формуле (6). Как видно, профиль $A(\mathbf{k}, E)$ по максимальным значениям полностью восстанавливает все характерные особенности зонной структуры PC-решетки, что является отражением полного сохранения трансляционной симметрии PC-решетки при простых расширениях элементарной ячейки идеального кристалла.

В качестве другого примера, более интересного с точки зрения применения метода развертки зон, рассмотрена электронная структура сплавов CuCl_xBr_{1-x}. Галогениды меди являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной щели E_g около 3 eV и представляют интерес в оптоэлектронике [24,25]. Ранее нами была показана возможность существенного повышения точности расчетов E_g этих соединений в рамках DFT с использованием обменного потенциала TB09 [23]. В настоящей работе сделан акцент на анализе спектральной функции, поэтому все расчеты проводились с использованием LDA.

На рис. 2, a, b в качестве опорных для дальнейшего анализа зон сплавов показаны зонные структуры идеальных кристаллов CuBr и CuCl. Галогениды меди имеют качественно подобную зонную структуру: валентная область содержит три полосы разрешенных состояний,

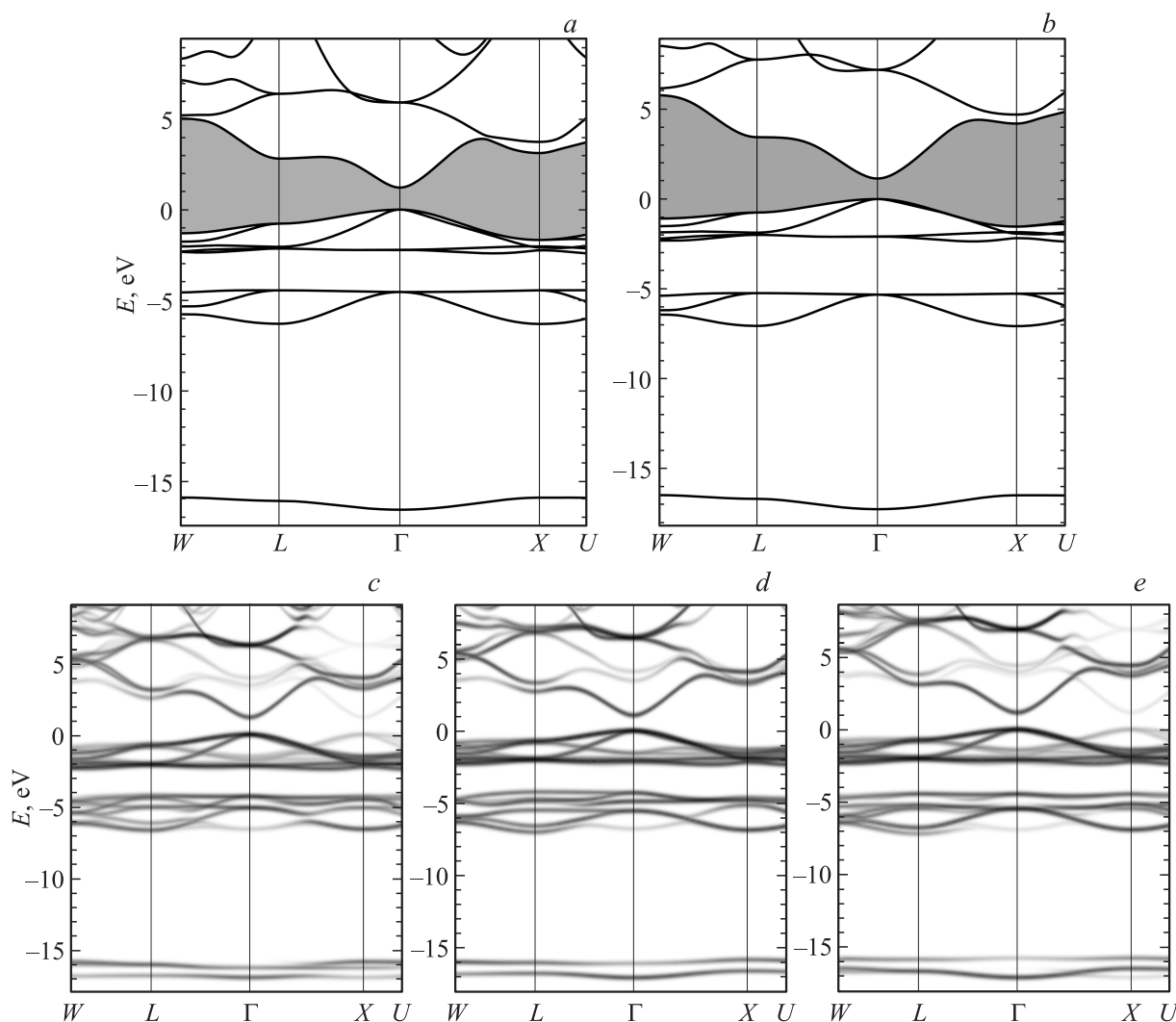


Рис. 2. Зонная структура CuBr (a), CuCl (b), на которой область запрещенной щели выделена серым, и спектральная функция $\text{CuCl}_x\text{Vr}_{1-x}$ для $x = 0.25$ (c), 0.50 (d), 0.75 (e).

которые в порядке возрастания их энергии соответствуют s - и p -состояниям галогена и d -состояниям атомов меди, при этом в формировании двух верхних валентных зон значительную роль играют эффекты p - d -гибридизации. Отметим также, что вследствие различий электронной структуры атомов галогенов, энергетические уровни валентных s - и p -зон в CuCl располагаются ниже, чем в CuBr на величину от 0.5 до 1.0 eV, а свободные уровни CuCl с преимущественным вкладом d -орбиталей Cl, наоборот, расположены выше, при этом для точки Γ это различие составляет порядка 1.0 eV.

На рис. 2, c–e показаны спектральные функции сплавов $\text{CuCl}_x\text{Vr}_{1-x}$. Как видно, существенная доля трансляционной симметрии РС-решетки в смысле определения (6) сохраняется и для сплава, а ее нарушения проявляются в характерных для такого представления электронной структуры разрывах зон. В целом в ряду $\text{CuCl}_x\text{Vr}_{1-x}$ можно наблюдать последовательное „замещение“ зонной структуры CuBr зонной структурой

CuCl, обусловленное ростом концентрации атомов хлора. Для самых нижних s -зон галогена картина изменений является наиболее прозрачной: дальний порядок для атомов хлора проявляется уже при $x = 0.25$ и далее, при значении $x = 0.75$, s -зона атомов хлора восстанавливается практически полностью. При этом, судя по характеру s -зон и их расположению, можно утверждать, что дополнительного взаимодействия s -состояний атомов разных галогенов при образовании раствора не появляется или оно является достаточно малым, чтобы привести к заметному эффекту расталкивания уровней.

Наиболее сложной структура развернутых зон является в области валентных p -состояний, где для всех рассмотренных значений x зонная структура выглядит как суперпозиция валентных p -зон идеальных кристаллов. Характерный для дефектных кристаллов разрыв p -зон с большим вкладом состояний атомов хлора наблюдается для сплава с $x = 0.25$ в направлении Γ -X, но для $x = 0.5, 0.75$ дисперсионные зависимости уже являются

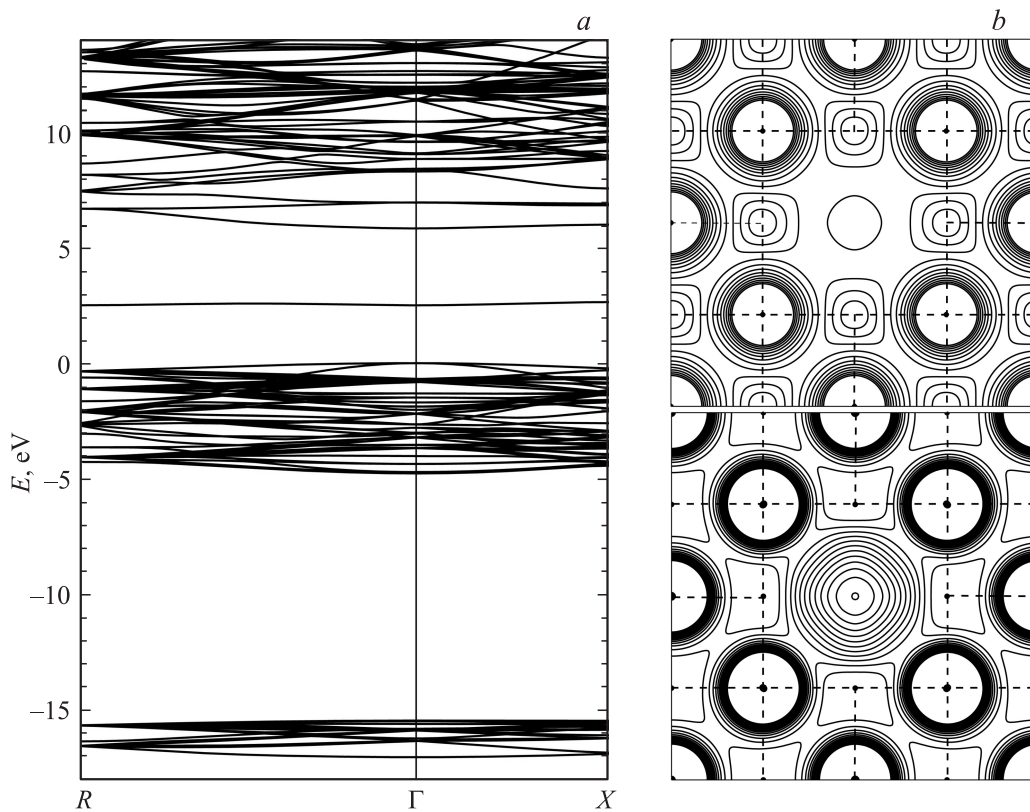


Рис. 3. Зонная структура $\text{MgO}[F^0]$ (a) и электронная плотность (b): полная валентная (вверху) и частичная от s -зон кислорода и F^0 -центра (внизу).

достаточно гладкими. В целом видно, что композиционные изменения электронной структуры в области p -зон галогенов качественно отличаются от картины, рассмотренной выше для s -состояний, причиной этого следует считать влияние эффекта p - d -гибридизации, который в значительной степени сглаживает возмущения, вызванные вариацией атомного состава.

Развернутая зонная структура $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ в области d -зон меди при всех значениях x с высокой точностью повторяет все особенности d -зон идеальных кристаллов, что является следствием сохранения исходной трансляционной симметрии в катионной подрешетке сплавов. Однако и в этом случае можно обнаружить влияние изменений состава, которое проявляется в виде зон сателлитного типа в области центра тяжести d -зон меди. Как и ранее, наличие этих состояний можно связать с изменением характера p - d -взаимодействий при варьировании содержания атомов Cl в анионной подрешетке.

На рис. 3, a представлена зонная структура MgO с нейтральным дефектом типа кислородной вакансии (F^0), где для удобства анализа и дальнейшего сравнения с невозмущенным кристаллом начало отсчета энергетической шкалы совмещено с вершиной p -зоны атомов кислорода. Валентная область содержит 125 зон, из которых 124 соответствуют s - и p -зонам кислорода и имеют довольно сложный, минизонный характер,

обусловленный эффектом многократного сворачивания зон идеального кристалла. Главной особенностью здесь является дефектная зона F^0 -центра, которая имеет энергию 2.5 eV относительно вершины валентной зоны и характеризуется исчезающе малой дисперсией, что указывает на изолированный и сильно локализованный характер электронных состояний. Результаты выполненных расчетов хорошо согласуются с недавними вычислениями в локализованном базисе [26].

Энергетические зоны идеального кристалла с 64-атомной ячейкой и соответствующего дефектного кристалла с единичной кислородной вакансией, развернутые в зону Бриллюэна гранецентрированной PC-решетки, показаны на рис. 4. Как видно, наибольший вес зоны F^0 -центра наблюдается в окрестности точки Γ , что еще раз подтверждает вывод, сделанный выше. Основное преимущество метода развертки состоит в том, что он позволяет проследить изменения в электронной структуре идеального кристалла, вызванные возмущением. Для системы $\text{MgO}[F^0]$ (рис. 4, b) видно, что при разворачивании самая нижняя s -зона восстанавливается полностью, без каких-либо разрывов или смещений, что указывает на отсутствие заметных возмущений электронных состояний в данном диапазоне энергий. Эту особенность можно связать и с распределением зарядовой плотности в окрестности кислородной вакансии, которое имеет

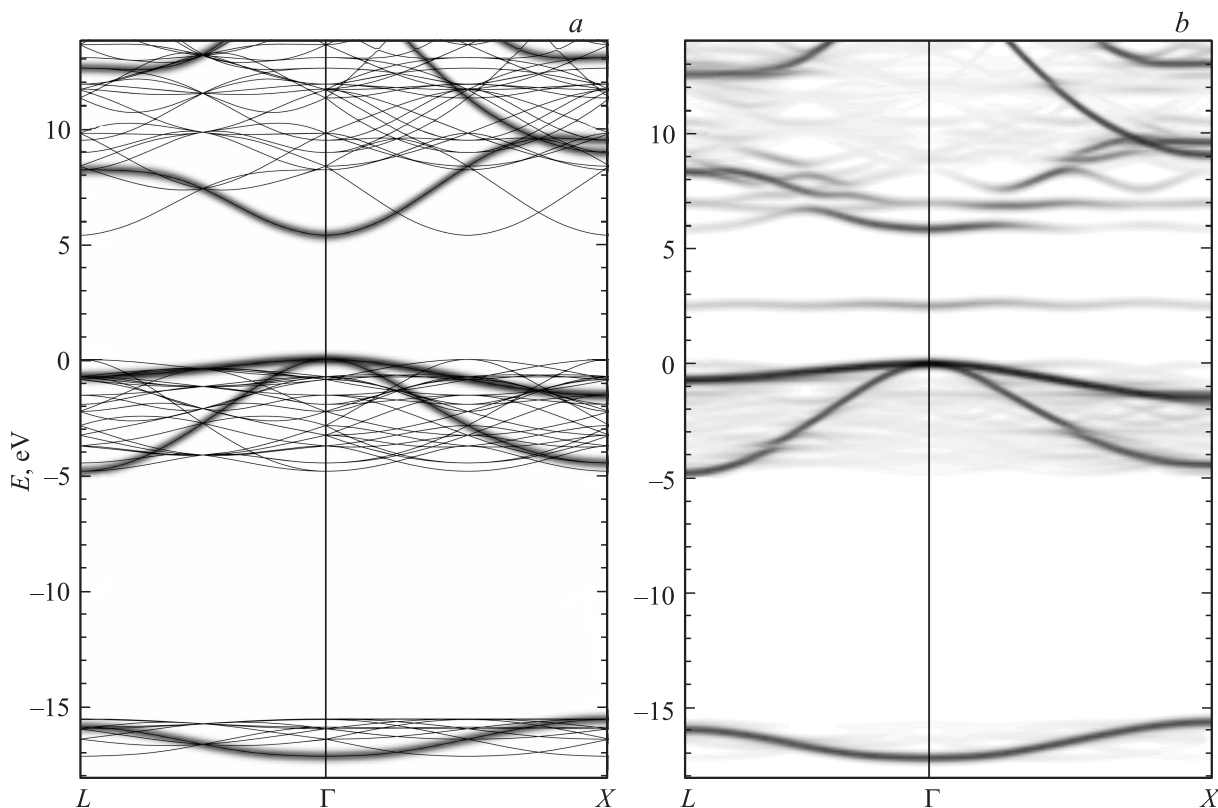


Рис. 4. Спектральная функция идеального кристалла MgO (a) и MgO[F^0] (b).

форму, близкую к сферической (рис. 3, b), хотя и является более диффузным по сравнению с распределением заряда s -электронов соседних атомов кислорода.

Следует отметить, что деформации решетки в окрестности дефекта F^0 довольно малы. Действительно, согласно полученным результатам оптимизации, удаление ближайших атомов магния от центра вакансии находится в пределах 0.6% длины анион-катионных связей в бездефектном MgO. Сравнительно малое нарушение кристаллической структуры объясняет воспроизведение характеристик нижней валентной зоны MgO, построенной из глубоко лежащих O $2s$ -орбиталей. Более заметные изменения испытывают верхние валентные зоны, имеющие O $2p$ -характер. В диапазоне энергий $-5-0$ eV наблюдаются разрывы зон, а также их „размывание“ (рис. 4, b), обусловленные изменением характера взаимодействий в кислородной подсистеме MgO. Наконец, спектр в области зоны проводимости фактически представляет собой суперпозицию состояний идеального кристалла и дискретного спектра свободных состояний F^0 -центра, изменяющих зонную структуру идеального кристалла в интервале от 5 до 10 eV.

5. Заключение

В работе получена формула развертки зонной структуры, которая в отличие от ранее предложенных ва-

риантов объединяет преимущества базиса локализованных функций и плоских волн. Корректность выражения продемонстрирована на примере идеальной решетки кремния для различных четырех- и восьмикратных расширений элементарной ячейки. Применение метода развертки зон для сплавов галогенидов меди, а также кристалла MgO с вакансионным дефектом позволило проанализировать изменения энергетических спектров рассматриваемых соединений и выявить ряд особенностей, скрытых при исследовании электронных состояний систем сложного состава и структуры с помощью стандартных методов.

Список литературы

- [1] Р.А. Эварестов. Квантовохимические методы в теории твердого тела. Изд-во ЛГУ, Л. (1982). 280 с.
- [2] T.G. Dagram, R.B. Capaz, B. Koiler. Phys. Rev. B **56**, 9625 (1997).
- [3] L.-W. Wang, L. Bellaiche, S.-H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. Lett. **80**, 4725 (1998).
- [4] T.B. Boykin, G. Klimeck. Phys. Rev. B **71**, 115 215 (2005).
- [5] T.B. Boykin, N. Kharche, G. Klimeck, M. Korkusinski. J. Phys.: Condens Matter **19**, 036 203 (2007).
- [6] T. Boykin, N. Kharche, G. Klimeck. Phys. Rev. B **76**, 035 310 (2007).
- [7] W. Ku, T. Berlijn, C.-C. Lee. Phys. Rev. Lett. **104**, 216 401 (2010).

- [8] V. Popescu, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **85**, 085 201 (2012).
- [9] M. Tomic, H.O. Jeschke, R. Valenti. *Phys. Rev. B* **90**, 195 121 (2014).
- [10] O. Rubel, A. Bokhanchuk, S.J. Ahmed, E. Assmann. *Phys. Rev. B* **90**, 115 202 (2014).
- [11] C.-C. Lee, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki. *J. Phys.: Condens Matter* **25**, 345 501 (2013).
- [12] P.B. Allen, T. Berlijn, D.A. Casavant, J.M. Soler. *Phys. Rev. B* **87**, 085 322 (2013).
- [13] H. Huang, F. Zheng, P. Zhang, J. Wu, B.-L. Gu, W. Duan. *New J. Phys.* **16**, 033 034 (2014).
- [14] M. Farjam. *J. Phys.: Condens Matter* **26**, 155 502 (2014).
- [15] P.V.C. Medeiros, S. Stafström, J. Björk. *Phys. Rev. B* **89**, 041 407 (2014).
- [16] R.W. Jansen, O.F. Sankey. *Phys. Rev. B* **36**, 6520 (1987).
- [17] А.Б. Гордиенко, А.С. Поплавной. *Изв. вузов. Физика* **40**, 1, 54 (1997).
- [18] A.B. Gordienko, A.S. Poplavnoi. *Phys. Status Solidi B* **202**, 941 (1997).
- [19] A. Ceperley, B. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [20] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [21] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [22] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- [23] А.В. Кособуцкий, А.Б. Гордиенко. *ФТТ* **57**, 10, 1922 (2015).
- [24] F.O. Lucas, A. Mitra, P.J. McNally, S. Daniels, A.L. Bradley, D.M. Taylor, Y.Y. Proskuryakov, K. Durose, D.C. Cameron. *J. Phys. D* **40**, 3461 (2007).
- [25] K.V. Rajani, S. Daniels, M. Rahman, A. Cowley, P.J. Mc Nally. *Mater. Lett.* **111**, 63 (2013).
- [26] E. Ertekin, L.K. Wagner, J.C. Grossman. *Phys. Rev. B* **87**, 155 210 (2013).