

УДК 621.315.592

Особенности зонной структуры твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MeSe})_x$ ($\text{Me} = \text{Mn, Fe}$)

© Ш.М. Гасанли^{✉*}, Ю.М. Басалаев^{✉†}, У.Ф. Самедова*

* Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, AZ-1143 Баку, Республика Азербайджан

† Кемеровский государственный университет, 650043 Кемерово, Россия

(Получена 23 мая 2013 г. Принята к печати 19 июня 2013 г.)

Получены экспериментальные данные о концентрационной зависимости ширины запрещенной зоны $E_g(x)$ и вычислена зонная структура твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MeSe})_x$ ($\text{Me} = \text{Fe, Mn}$). Установлено увеличение E_g при замещении атома In атомами Fe или Mn и ее уменьшение при замещении атомов меди Cu атомами Fe.

1. Введение

В настоящее время проявляется особый интерес исследователей к полупроводникам, способным конкурировать с традиционными фотопреобразователями на основе кремния и арсенида галлия. На данный момент наиболее перспективным среди них является тройное соединение CuInSe_2 [1–10], которое может применяться как рабочий материал для солнечных элементов и конкурировать с кремнием и арсенидом галлия.

CuInSe_2 — полупроводник с шириной запрещенной зоны 0.96 эВ относится к группе алмазоподобных полупроводников типа $A^{\text{IV}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$, для которых характерно наличие халькопиритной структуры. Большой интерес к CuInSe_2 и твердым растворам на его основе обусловлен тем, что сложный энергетический спектр электронов и анизотропия оптических свойств позволяют создавать на основе халькопиритных кристаллов световые диоды, фотодетекторы, элементы солнечных батарей, когерентные и некогерентные источники поляризованного излучения [1].

Анализ литературных данных говорит о малочисленности сообщений об особенностях зонной структуры твердых растворов CuInSe_2 и $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ [5–8, 10, 11]. Кроме того, несмотря на использование различных физических методов в изучении халькопиритов, основные структурные и морфологические свойства до настоящего времени полностью не раскрыты, а имеющиеся в литературе данные носят противоречивый характер [12, 13].

Отметим, что возможность вариации структуры CuInSe_2 и химического состава, условий синтеза, легирования позволяет управляемым образом получать материалы с широким спектром таких физических характеристик, как ширина запрещенной зоны, энергетическое положение полос излучения, тип проводимости и удельная электропроводность. Это обстоятельство может представлять интерес, так как халькопирит является достаточно дешевым и доступным материалом.

Цель данной работы заключается в выявлении особенностей зонной структуры твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MeSe})_x$ ($\text{Me} = \text{Mn, Fe}$), которые обусловлены замещением атомов в катионных подрешетках кристалла CuInSe_2 атомами Mn и Fe путем совместных экспериментальных и теоретических исследований.

2. Синтез образцов и методика эксперимента

Тройные соединения CuInSe_2 и кристаллы, содержащие MnSe и FeSe, были синтезированы из особо чистых элементов (индий марки Ин-000, селен ОСЧ 17-3, медь электролитическая, железо карбонильной квалификации ТУ-6-09-3000-78, электролитический марганец). Синтез образцов проводился в вертикальной печи в кварцевых ампулах с вакуумом ~ 0.1 Па. Первоначально температура печи повышалась со скоростью $80^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 700°C и ампулы выдерживались при этой температуре 2 ч, затем температура повышалась до $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$. Процесс синтеза продолжался 8 ч и в этот период содержимое ампул перемешивалось несколько раз путем механического вибрирования в жидком состоянии. Затем расплав был охлажден вместе с печью до комнатной температуры. Для приведения синтезированных образцов в состояние, максимально близкое к равновесному, их подвергали отжигу при 600°C в течение 500 ч.

Образцы для оптических измерений были получены следующим образом: кристаллы $\text{Cu}(\text{In, Mn, Fe})\text{Se}_2$ измельчались в шаровой мельнице до определенного размера, а затем из порошков в специальном держателе путем прессования изготавливались таблетки разной толщины. Для каждого состава было спрессовано по две таблетки разной толщины таким образом, что $d_2 > 2d_1$.

Спектры пропускания вышеуказанных образцов исследованы в диапазоне длин волн $1000\text{--}1500$ нм на спектрофотометре Cary-500 (США) и использовались как первичные экспериментальные данные для оценки

[✉] E-mail: hasanli_sh@rambler.ru

[✉] E-mail: ymbas@mail.ru

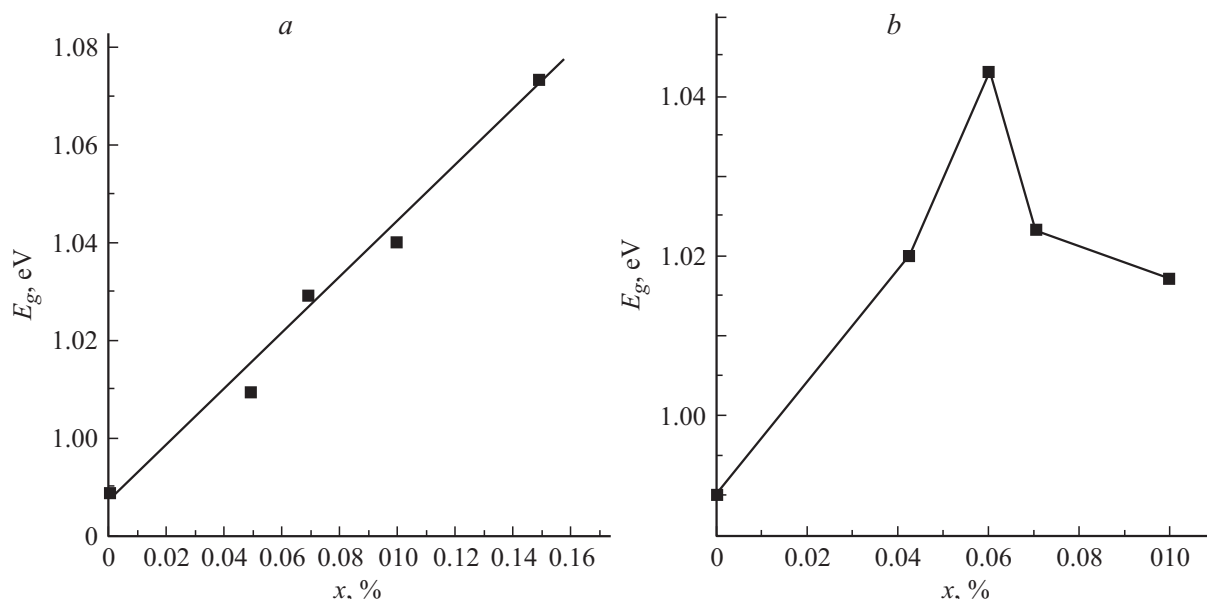


Рис. 1. Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов: *a* — $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ (значение $x = 0.15$ взято из работы [4]); *b* — $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$.

спектров линейного поглощения (коэффициент поглощения α) и значений энергии края поглощения (E_g).

По спектрам пропускания (T) рассчитывали коэффициент поглощения α по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln[(1/R)^2/T],$$

где d — толщина образца, R — коэффициент отражения.

Согласно работе [11], коэффициент отражения принимался равным $R = 0.25$ во всем спектральном диапазоне, что является нормальным для полупроводников со структурой халькопирита.

Кристаллы CuInSe_2 относятся к материалам с прямыми межзонными переходами, поэтому ширину запрещенной зоны E_g для соединения CuInSe_2 и твердых растворов $\text{Cu}(\text{In}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{Se}_2$ определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона ($h\nu$) до пересечения с осью абсцисс. По данным графических зависимостей $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ установлено, что величина ширины запрещенной зоны в твердых растворах $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ и $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ заключена в интервалах энергий 1.009–1.073 и 1.017–1.043 эВ соответственно. На основе полученных результатов построены графические зависимости $E_g(x)$ для обоих твердых растворов (рис. 1).

В результате экспериментальных исследований установлено, что:

1) значение энергии E_g для соединения CuInSe_2 равно 0.998 ± 0.005 (300 К);

2) зависимости $E_g(x)$ имеют ярко выраженные прямолинейные участки, которые свидетельствуют о равновесности выращенных кристаллов;

3) для обоих твердых растворов характерным является то, что с ростом концентрации MnSe и FeSe ширина запрещенной зоны E_g увеличивается по сравнению с основной матрицей CuInSe_2 ;

4) для образцов состава $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ во всем диапазоне изменения концентрации $0 < x < 0.15$ ширина запрещенной зоны E_g линейно растет. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [5];

5) для твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ с ростом x наблюдается рост ширины запрещенной зоны E_g , которая достигает своего максимального значения при $x = 0.06$. При дальнейшем увеличении концентрации x ширина запрещенной зоны E_g уменьшается;

6) величина ширины запрещенной зоны для твердых растворов с составом $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ больше, чем для $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$.

Характерные рентгенограммы образцов системы $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MeSe})_x$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}$) представлены на рис. 2 и 3. Анализ рентгенограммы показывает смещение рефлексов в системе $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ на маленьких углах 2θ в сторону меньших, а в системе $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ больших значений дифракционных углов. В свою очередь это свидетельствует об изменении размеров элементарных ячеек в этих системах, а именно рост параметров a и c в системе $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ и в начале рост, а затем уменьшение в системе $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$. В табл. 1 приведены значения параметров кристаллической решетки, вычисленные по данным рентгеновских спектров для соединения CuInSe_2 и твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MeSe})_x$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}$). Линейное увеличение $a = f(x)$ с увеличением содержания марганца позволяет сделать вывод о том, что в интервале концентраций $0 < x < 0.10$

в системе $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ с приближением выполняется правило Вегарда, подтверждающее наличие непрерывных твердых растворов в этой системе. Рост параметров a и c отмечен также в работе [5]. Наблюдаемый рост параметров a и c кристаллической решетки в твердых растворах $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ в большей степени связан с тем, что при замещении атомов In с ионным радиусом 0.08 нм атомами Mn с ионным радиусом 0.083 нм происходит как за счет роста объема кристаллической решетки, так и за счет увеличения длины межатомной ковалентной связи. В твердых растворах $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ соответственно при замещении атомов In и Cu атомами Fe параметры решетки вначале растут, а затем уменьшаются. Это объясняется тем, что при низких значениях x атомы Fe с ионным радиусом 0.078 нм вначале замещают атомы In с ионным радиусом 0.08 нм, а затем замещают атомы Cu с ионным радиусом 0.077 нм.

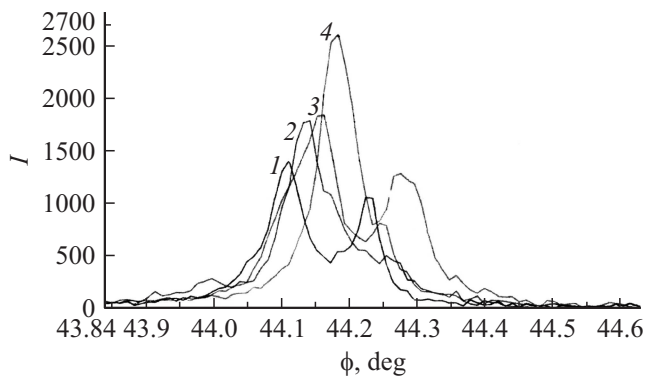


Рис. 2. Зависимости интенсивности рентгеновских спектров от угла дифракции для твердых растворов: 1 — CuInSe_2 ; 2 — 5 мол% FeSe + 95 мол% CuInSe_2 ; 3 — 3 мол% FeSe + 97 мол% CuInSe_2 ; 4 — 10 мол% FeSe + 90 мол% CuInSe_2 .

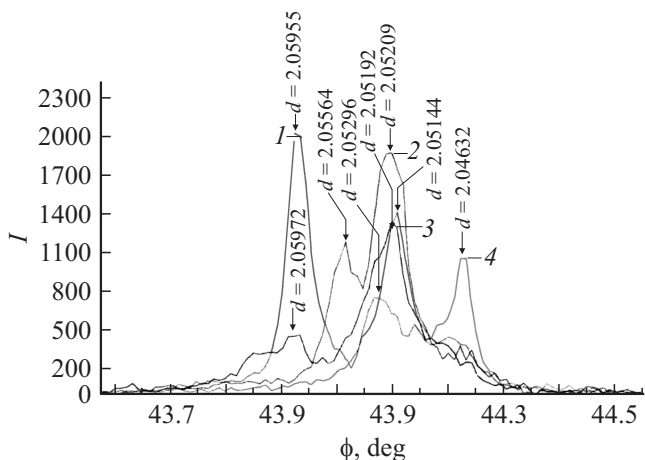


Рис. 3. Зависимости интенсивности рентгеновских спектров от угла дифракции для твердых растворов: 1 — 5 мол% MnSe + 95 мол% CuInSe_2 ; 2 — 10 мол% MnSe + 90 мол% CuInSe_2 ; 3 — 3 мол% MnSe + 97 мол% CuInSe_2 ; 4 — CuInSe_2 .

Таблица 1. Параметры решетки твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MeSe})_x$ ($\text{Me} = \text{Mn, Fe}$)

Состав	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\gamma = c/a$	$\Omega, \text{Å}^3$
CuInSe_2	5.7819	11.6422	2.013	389.20
FeSe + CuInSe_2				
3% FeSe + 97% CuInSe_2	5.7856	11.6232	2.009	389.12
5% FeSe + 95% CuInSe_2	5.7834	11.6122	2.008	388.44
10% FeSe + 90% CuInSe_2	5.7812	11.6095	2.008	388.00
MnSe + CuInSe_2				
3% MnSe + 97% CuInSe_2	5.7898	11.6646	2.015	391.00
5% MnSe + 95% CuInSe_2	5.7868	11.6654	2.016	390.60
10% MnSe + 90% CuInSe_2	5.7929	11.6788	2.016	391.92

Примечание. Ω — объем элементарной ячейки.

Для дополнительной интерпретации полученных из эксперимента результатов был проведен теоретический расчет зонных структур исследуемых твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MeSe})_x$ ($\text{Me} = \text{Mn, Fe}$) и группы беспримесных кристаллов $\text{CuInSe}_2, \text{CuFeSe}_2, \text{FeInSe}_2, \text{CuMnSe}_2$.

3. Методика расчета

Расчет электронной структуры кристаллов $\text{CuInSe}_2, \text{CuFeSe}_2, \text{FeInSe}_2, \text{CuMnSe}_2$ и твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{FeSe})_{0.25}, (\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{MnSe})_{0.25}$ выполнен в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием сохраняющих норму псевдопотенциалов [14]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в рамках приближения локальной плотности (LDA). Численные результаты получены нами с помощью программного пакета PWscf [15], использующего базис плоских волн. Электронные волновые функции раскладывались по плоским волнам с энергией до 40 Ry. Интегрирование по зоне Бриллюэна велось по методу специальных точек Монкхорста–Пака [16] на сетке $4 \times 4 \times 4$.

Ключевым объектом данного теоретического исследования является идеальный кристалл CuInSe_2 , изменение зонной структуры которого за счет внедрения атомов Fe и Mn необходимо установить. Поскольку атомы Mn могут замещать только атомы In, тогда как атомы Fe могут замещать оба катиона (Cu и In), соответственно представляет интерес выявление роли каждого замещения ($\text{Mn}_{\text{In}}, \text{Fe}_{\text{In}}$ и Fe_{Cu}). Для этого были рассмотрены следующие ряды:

1) $\text{CuInSe}_2 \rightarrow (\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{MnSe})_{0.25} \rightarrow \text{CuMnSe}_2$, где замещение идет исключительно в катионной подрешетке из атомов In (Mn_{In}), а запись $(\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{MnSe})_{0.25}$ соответствует составу $\text{Cu}_2\text{InMnSe}_4$;

2) $\text{CuInSe}_2 \rightarrow (\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{FeSe})_{0.25} \rightarrow \text{CuFeSe}_2$, где замещение идет также только в подрешетке из атомов In (Fe_{In}), при этом формульная запись $(\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{FeSe})_{0.25}$ соответствует составу $\text{Cu}_2\text{InFeSe}_4$;

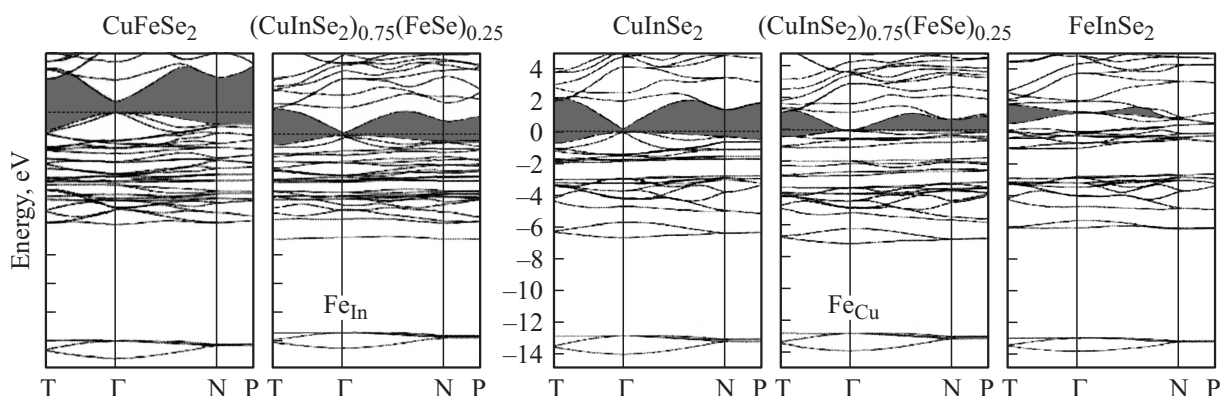


Рис. 4. Изменение зонной структуры кристаллов CuInSe_2 при замещениях Fe_{In} и Fe_{Cu} .

Таблица 2. Параметры решетки кристаллов CuInSe_2 , CuFeSe_2 , CuMnSe_2 и твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MeSe})_x$ ($\text{Me}=\text{Mn}, \text{Fe}$)

Формула	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\gamma = c/a$	u
CuInSe_2 [16]	5.782	11.619	2.009	0.235
CuFeSe_2 [16]	5.557	11.154	2.007	0.233
FeInSe_2 [16]	5.947	11.936	2.007	0.204
CuMnSe_2 [17,18]	5.690	11.240	1.980	0.242
$\text{Cu}_2\text{FeInSe}_4$	5.726	11.452	2.008	0.234
$\text{CuFeIn}_2\text{Se}_4$	5.947	11.900	2.001	0.220
$\text{Cu}_2\text{InMnSe}_4$	5.734	11.467	2.000	0.238

3) $\text{CuInSe}_2 \rightarrow (\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{FeSe})_{0.25} \rightarrow \text{FeInSe}_2$, когда атомы Fe замещают только атомы Cu (Fe_{Cu}), при этом формульная запись $(\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{FeSe})_{0.25}$ соответствует составу $\text{CuFeIn}_2\text{Se}_4$. В целом замещения Mn_{In} , Fe_{In} и Fe_{Cu} равносильны образованию твердых растворов из тетраэдрических кристаллов CuInSe_2 и MnSe или FeSe .

Параметры кристаллической решетки для CuInSe_2 , CuFeSe_2 и FeInSe_2 брались из работы [17], для CuMnSe_2 — из [18,19], а для твердых растворов типа $(\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{FeSe})_{0.25}$ и $(\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{MnSe})_{0.25}$ вычислялись по правилу Вегарда с учетом замещения Fe_{In} , Fe_{Cu} и Mn_{In} в соответствующей подрешетке. Значения параметров приведены в табл. 2. На их основе проводилась процедура оптимизации геометрии кристаллов с минимизацией полной энергии. Оптимизация показала, что вычисленные таким образом параметры отличаются от табличных параметров не более чем на 2%.

4. Зонная структура

Энергетические зонные спектры исследуемых соединений вычислялись в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна халькопирита: $\Gamma = (001)$, $\Gamma = (000)$, $N = (1/2 \ 1/2 \ 0)$, $P = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$, $I = (1/4 \ 1/4 \ 1)$, $H = (0 \ 1/4 \ 1)$, $C = (0 \ 1/2 \ 1/2)$ в единицах $(2\pi/a; 2\pi/a; 2\pi/c)$ и вдоль соединяющих их линий. Результаты расчета зонной структуры в наиболее важных

направлениях, характеризующих анизотропные свойства кристалла CuInSe_2 , представлены на рис. 4. За начало отсчета шкалы энергии выбрано последнее заполненное состояние. Видно, что его валентная зона состоит из четырех разрешенных полос энергии, разделенных достаточно широкими запрещенными полосами. Кристалл CuInSe_2 является прямозонным, поскольку абсолютный минимум зоны проводимости (Γ_{1C}) и абсолютный максимум валентной зоны (Γ_{4V}) реализуются в центре зоны Бриллюэна и прямой переход $\Gamma_{4V} \rightarrow \Gamma_{1C}$, определяющий ширину запрещенной зоны кристаллов с решеткой халькопирита, является разрешенным. Ближайшие локальные минимумы и максимумы в боковых точках T, N и P расположены на достаточном удалении ($\Delta E > 0.3$ эВ).

Анализ полной и парциальной плотности состояний $N(E)$ кристалла CuInSe_2 показал, что нижняя разрешенная полоса валентной зоны (расположенная в интервале энергий от -14 до -13 эВ) образована преимущественно из $4s$ -состояний Se. Выше, на удалении порядка 6 эВ, расположена следующая разрешенная полоса энергий в области -6 эВ, которая содержит примерно одинаковые вклады $5s$ -состояний In и $4p$ -состояний Se. Такая гибридизация атомных орбиталей свидетельствует об образовании устойчивой химической связи в катионных тетраэдрах InSe_4 .

Обе верхние полосы разрешенных энергий валентной зоны отвечают за образование химической связи в катионном тетраэдре CuSe_4 , имеют ширину порядка 2–3 эВ и разделены между собой запрещенной полосой порядка 1 эВ. По своему составу они похожи, с той лишь разницей, что в верхней полосе преобладает вклад $3d$ -состояний атомов Cu, а в нижней — $4p$ -состояний атомов Se. Дно зоны проводимости содержит равноценные вклады $5s$ -состояний In и $4p$ -состояний Se.

Эволюция энергетических зон кристалла CuInSe_2 , обусловленная замещением Fe_{In} и Fe_{Cu} в катионных подрешетках, в частности изменение ширины запрещенной зоны E_g , хорошо прослеживается на рис. 4 (заштрихованная область).

Из расчета следует, что при замещении Fe_{In} ширина запрещенной зоны E_g увеличивается, а при замещении

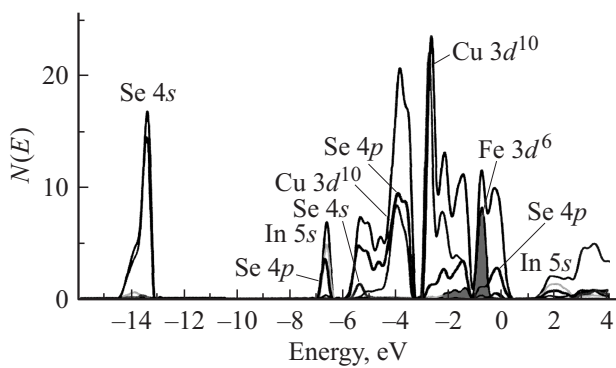


Рис. 5. Полная и парциальные плотности состояний твердого раствора $(\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{FeSe})_{0.25}$.

Fe_{Cu} — уменьшается. Замещение типа Fe_{In} сопровождается постепенным перекрытием трех верхних разрешенных полос валентной зоны и образованием сплошной полосы из гибридных атомных состояний, отвечающих за образование химической связи в катионных тетраэдрах CuSe_4 и FeSe_4 . Замещение в другой катионной подрешетке Fe_{Cu} , соответствующее переходу в ряду $\text{CuInSe}_2 \rightarrow (\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{FeSe})_{0.25} \rightarrow \text{FeInSe}_2$, сохраняет многополосную структуру валентной зоны и вносит существенные изменения в область ее вершины. Этот вывод подтверждается данными расчета полной и парциальной плотности состояний $N(E)$ для твердого раствора $(\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{FeSe})_{0.25}$ (рис. 5).

В целом вклады атомных орбиталей в кристаллические орбитали остаются такими же, как в кристалле CuInSe_2 . Наличие в составе примесных атомов Fe, упорядоченно расположенных в узлах катионной подрешетки из атомов Cu, соответствует систематическому размещению по всему объему кристалла CuInSe_2 тетраэдров FeSe_4 с ионно-ковалентной связью, образованной по донорно-акцепторному механизму, подобно тому, как это реализуется в тетраэдрах CuSe_4 и InSe_4 . Взаимодействие между атомами Fe и Se проявляется в зонной структуре в форме гибридных $3d$ -состояний Fe и $4p$ -состояний Se. Вклад $3d$ -состояний атомов Fe сосредоточен вблизи вершины валентной зоны в интервале энергий от -2.5 до -0.5 эВ.

Аналогичные расчеты зонной структуры и плотности состояний были проведены для замещения Mn_{In} , которое соответствует переходу $\text{CuInSe}_2 \rightarrow (\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{MnSe})_{0.25} \rightarrow \text{CuMnSe}_2$. Установлено, что при таком замещении ширина запрещенной зоны увеличивается.

5. Заключение

Проведенные расчеты электронной структуры идеальных кристаллов CuInSe_2 , CuFeSe_2 , FeInSe_2 , CuMnSe_2 , а также твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{FeSe})_{0.25}$ и $(\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{MnSe})_{0.25}$ позволили объяснить отличия

в концентрационной зависимости ширины запрещенной зоны твердых растворов, установленные экспериментально. Показано, что, когда атомы Fe замещают только атомы меди Cu (Fe_{Cu}), величина ширины запрещенной зоны E_g уменьшается, а при замещении атома In (Fe_{In}) соответственно увеличивается. Следовательно, наблюдаемые на графике $E_g(x)$ твердого раствора $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ две тенденции объясняются тем, что в матрице CuInSe_2 сначала идет замещение Fe_{In} ($E_g(x)$ увеличивается), а затем идет замещение Fe_{Cu} , сопровождающееся уменьшением $E_g(x)$. В случае $\text{CuInSe}_2 \rightarrow (\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{MnSe})_{0.25} \rightarrow \text{CuMnSe}_2$ замещение атомами Mn идет только в подрешетке атомов In, поэтому с ростом концентрации x также монотонно растет $E_g(x)$. Кроме того, установлено, что вклад d -состояний Fe в твердых растворах $(\text{CuInSe}_2)_{0.75}(\text{FeSe})_{0.25}$ сосредоточен вблизи вершины валентной зоны.

Список литературы

- [1] Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики, под ред. Т. Коутса, Дж. Миина (М., Мир, 1988).
- [2] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ЖПС, **73** (4), 502 (2006).
- [3] Ю.М. Басалаев, А.С. Поплавной. Электронное строение тройных алмазоподобных соединений со структурой халькопирита. ГОУ ВПО „КемГУ“, моногр. — ООО „ИНТ“, Кемерово, 2009.
- [4] И.В. Боднар. ЖПС, **74** (1), 82 (2007).
- [5] К.И. Янушкевич, И.А. Викторов, И.В. Боднар. ФТТ, **51** (1), 104 (2009).
- [6] М.А. Абдуллаев, Дж.Х. Магомедов, Е.И. Гаджиева, Е.И. Торуков, Ю.А. Николаев, Ю.В. Рудь, П.П. Хохлачев. ФТП, **35** (8), 906 (2001).
- [7] Ю.В. Герасименко, С.И. Сальтков, А.Н. Харин, А.М. Ховин, Д.А. Ховин. Конденсированные среды и межфазные границы, **12** (4), 355 (2010).
- [8] Ф.В. Мудрый, М.В. Якушев, Р.Д. Томлинсон, А.Е. Хилл, Р.Д. Пилкингтон, И.В. Боднар, И.А. Викторов, В.Ф. Гременок, И.А. Шакин, А.И. Патук. ФТП, **34** (5), 550 (2000).
- [9] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. B, **57**, 9642 (1998).
- [10] А.М. Klimova, Arif. Mohammad, O.V. Tolochko. Class physics and chemistry, **32** (3), 325 (2006).
- [11] Ж. Панков. Оптические процессы в полупроводниках (М., Мир, 1973).
- [12] Э.Д. Ковалев, В.Б. Орлецкий, В.В. Нетяга. Письма ЖЭТФ, **30** (10), 12 (2004).
- [13] Т.М. Гаджиев, А.А. Бабаев, Дж.Х. Магомедова, П.П. Хохлачев. Неорг. матер., **44** (12), 1436 (2008).
- [14] А.М. Rappe, К.М. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos. Phys. Rev. B, **41** (2), 1227 (1990).
- [15] Paolo Giannozzi et al. J. Pjys.: Condens. Matter, **21** (39), 395 502 (2009).
- [16] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B, **13** (12), 5188 (1976).
- [17] J.-M. Raulot, C. Domain, J.-F. Guillemoles. Phys. Rev. B, **71** (3), 035 203 (2005).
- [18] Y.-J. Zhao, A.J. Freeman. J. Magnetism and Magnetic Mater., **246** (1–2), 145 (2002).
- [19] G.E. Delgado, J.L. Villegas, P. Silva, V. Sagredo. Chalcogenide Lett., **6** (7), 293 (2009).

Редактор Т.А. Полянская