

## Моделирование атомной структуры и распределения вакансий в ионном проводнике $\text{La}_x\text{Ce}_{0.5-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$

С.А. Калькута\*

Институт магнетизма НАН Украины и МОН Украины, бул. Вернадского, 36-б, 03142 Киев, Украина

(Получено 18.04.2013; в отредактированной форме – 25.01.2014; опубликована online 31.01.2014)

Первопринципным методом FLAPW-GGA исследована атомная и электронная структура ионного проводника  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Li}_{0.25}\text{TiO}_3$ . Получены потенциалы парного взаимодействия ионов лития. Методом Монте-Карло получены зависимости концентрации вакансий от концентрации ионов лития при различных температурах в соединениях  $\text{La}_x\text{Ce}_{0.5-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  и  $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ . Показано, что количество литиевых вакансий, участвующих в проводимости, существенно больше в соединении  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Li}_{0.25}\text{TiO}_3$ .

**Ключевые слова:** Расчеты из первых принципов, Кристаллическая структура, Литиевые вакансии, Ионная проводимость, Монте-Карло моделирование.

PACS numbers: 66.30. – h, 64.70.Kb

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Ионопроводящие твердые материалы привлекают внимание в связи с перспективами их применения в различных электрохимических устройствах. Поиск таких материалов стимулировал интенсивные исследования оксидов со структурой типа перовскита на основе лантан-литиевого титаната  $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  (LLTO) [1, 2]. В литературе существует большое количество экспериментальных работ, посвященных оптимизации проводящих свойств LLTO. На ионную проводимость в этой системе влияют три основных фактора: концентрация носителей заряда (ионов лития); концентрация литиевых вакансий, участвующих в проводимости (вакансий – □); величина энергетического барьера, который должен преодолеть ион лития в процессе диффузии. Сложность системы LLTO состоит в том, что даже небольшое изменение концентрации атомов лантана приводит к сильному изменению кристаллической структуры, влияет на число и распределение ионов лития и вакансий, и в конечном итоге приводит к изменению ионной проводимости. В некоторых работах сделана попытка оптимизировать эффект ионной проводимости уменьшая величину энергетического барьера, который преодолевает ион лития при диффузии, путем частичного замещения атомов лантана на атомы другой валентности и другого размера [3-5].

В данной работе для достижения максимального эффекта ионной проводимости предлагается оптимизировать соотношение концентрации носителей и вакансий. Это можно реализовать в материале, содержащем свободную от атомов лантана плоскость. Как было показано ранее в работах [6-8], в системе LLTO такая возможность осуществляется при  $x = 0.5$  и полном упорядочении атомов. Ионы лития занимают положения в центрах граней перовскитовой ячейки, в центре которой нет атома лантана. При этом такие положения являются энергетически выгодными для любой концентрации лития, что связано с sp-гибридизацией атомов кислорода и лития.

Полученная кристаллическая структура состоит из чередующихся слоев LaO и LiO.

Однако экспериментальные исследования показывают, что высокая концентрация ионов лития  $x \sim 0.5$  и полное упорядочение атомов лантана в слое труднодостижимы. Атомы лантана будут находиться в плоскости Li–O, и понижать ионную проводимость. Для того чтобы плоскость Li–O оставалась свободной от атомов лантана можно частично замещать трехвалентные атомы лантана на атомы с валентностью четыре, например, атомы церия. Изменяя концентрацию атомов церия можно регулировать концентрацию ионов лития и вакансий в плоскости Li–O.

Ионная проводимость  $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.1}\text{Li}_{0.27}\text{TiO}_3$  соединения из серии  $\text{La}_{0.66-x-y}\text{Ce}_{0.75y}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  синтезированного золь-гель методом исследована в работе [9]. Авторы показали, что проводимость этого соединения практически такая же, как у  $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.27}\text{TiO}_3$  и составляет  $4.67 \times 10^{-4}$  См/см. В исследованном соединении число вакансий больше по сравнению с LLTO, но проводимость практически не изменяется из-за высокой концентрации атомов лантана.

В настоящей работе приведены результаты ab-initio моделирования кристаллической структуры соединения со стехиометрией, которая позволяет иметь литий проводящую плоскость Li–O свободную от атомов лантана:  $\text{La}_x\text{Ce}_{0.5-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  (LCLTO).

### 2. МЕТОД РАСЧЕТА

В работе был использован линейаризованный метод присоединенных плоских волн с полным приближением для кристаллического потенциала (FLAPW) с обобщенной градиентной поправкой обменно-корреляционного потенциала (GGA), реализованный в программном комплексе WIEN2k [10]. Это позволило нам получить достаточно точную информацию о параметрах решетки и электронной структуре исследуемого соединения.

В используемом методе точность расчетов зависит от следующих основных параметров: числа  $k$ -точек в

\* kalk@imag.kiev.ua

зоне Бриллюэна, числа LM-слагаемых и Фурье-коэффициентов в разложении электронной плотности и потенциала, а также от числа плоских волн в межсферной области. Все эти параметры выбирались нами из условия сходимости результатов расчета. Радиусы атомных сфер выбирались из условия касания. Было установлено, что минимальный радиус сферы кислорода, необходимый для сходимости результатов, должен быть равен 1.7 а.е. Это позволяет выбрать радиусы сфер атомов  $Ti = 1.8$  а.е.,  $La = 2.4$  а.е.,  $Li = 1.6$  а.е.

Проверка зависимости результатов от числа базисных функций привела к необходимости учета 190 плоских волн на один атом в базисном наборе. Внутри атомной сферы разложение волновой функции проводилось до  $l_{max} = 12$ . Электронная плотность и потенциал раскладывались внутри сфер по базису кристаллических гармоник до  $l_{max} = 6$ . Расчет проводился на 1000  $k$ -точек зоны Бриллюэна. Выбранные параметры обеспечили точность расчета полной энергии 0.001 эВ.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Атомное и электронное строение

Как показано в работах [6-8] кристаллическая структура LLTO при  $x = 0.5$  состоит из чередующихся слоев  $LaO$  и  $LiO$ . В исследуемом соединении LCLTO мы предполагаем, что атомам лантана и церия энергетически выгодно находится в одном слое, и его кристаллическая структура состоит из чередующихся слоев  $La_{2x}Ce_{1-2x}O$  и  $Li_{2x}O$ . Ионам лития также энергетически выгодно занимать положения в центрах граней перовскитовой ячейки. Атомная и электронная структура соединения LCLTO моделировалась тремя упорядоченными структурами  $La_{0.25}Ce_{0.25}Li_{0.25}TiO_3$  (рис. 1). Расчеты включали в себя полную структурную оптимизацию: оптимизацию параметров элементарной ячейки (однородная деформация) и оптимизацию положений атомов в ней (неоднородная деформация), которые не нарушают пространственную группу симметрии ячейки.

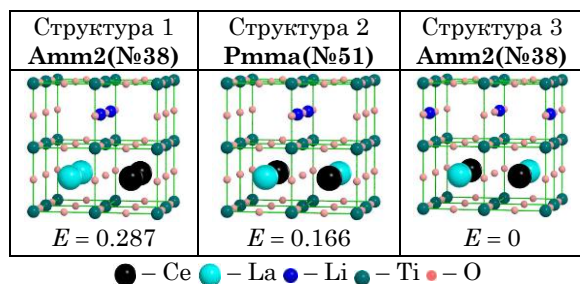


Рис. 1 – Модельные структуры для исследования электронного строения соединения  $La_{0.25}Ce_{0.25}Li_{0.25}TiO_3$ . Представлены полные энергии  $E$  (эВ/атом Li) структур

Расчет полных энергий этих модельных структур показал, что самой энергетически выгодной является структура, у которой атомы лантана и церия располагаются в слое в “шахматном” порядке (структура 3). Ионы лития располагаются в плоскости Li-O так, чтобы находиться на максимальном удалении друг от друга. Были рассчитаны полные и парци-

альные плотности электронных состояний структуры 3. Из результатов расчета полной плотности электронных состояний (рис. 2) следует, что LCLTO при  $x = 0.25$  обладает диэлектрическими свойствами. Ширина энергетической щели составляет  $\sim 1$  эВ. В запрещенную зону попадают свободные  $4f^0$  состояния атома церия. Следует заметить, что расчеты на основе функционала плотности всегда дают заниженное значение величины энергетической щели. Поэтому реальные образцы LCLTO должны иметь большую энергетическую щель.

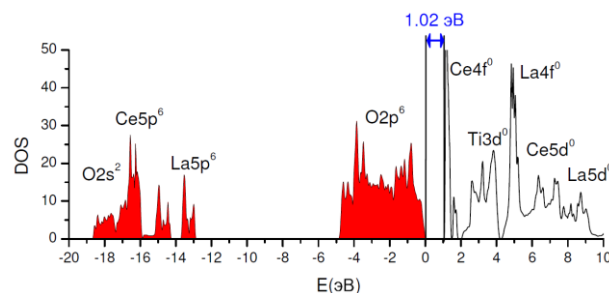


Рис. 2 – Плотность электронных состояний для  $La_{0.25}Ce_{0.25}Li_{0.25}TiO_3$

Распределение вакансий в соединении LCLTO будет зависеть от распределения ионов лития в плоскости Li-O. Для расчета распределения ионов лития необходимо знать энергии межатомных взаимодействий Li-Li в этой плоскости. Знание даже парных потенциалов межатомного взаимодействия позволит изучить зависимость распределения ионов лития от температуры.

#### 3.2 Расчет парных потенциалов межатомного взаимодействия

В настоящей работе для расчета парных потенциалов межатомного взаимодействия Li-Li были использованы пять модельных упорядоченных структур, представленных на рисунке 3.

Все структуры имеют одинаковые параметры элементарной ячейки  $a = b = c = 7.8292$  Å. Все атомы в этих структурах занимают идеальные геометрические положения в элементарной ячейке. Структуры отличаются только положениями ионов лития друг относительно друга.

Расположения ионов лития в разных координационных сферах в плоскости Li-O показаны на рисунке 4. В структуре 2 каждый ион лития имеет два соседних иона лития во второй координационной сфере  $R_2$ . В структуре 3 каждый ион лития имеет четыре соседних лития в третьей координационной сфере  $R_3$ . В структуре 4 ион лития имеет только одного соседа в первой координационной сфере  $R_1$ . В структуре 5 каждый ион имеет два соседа во второй координационной сфере, а в структуре 6 – два соседа в третьей.

Если обозначить потенциалы парного межатомного взаимодействия Li-Li в  $i$ -той координационной сфере  $W_i$ , то полную энергию каждой модельной структуры можно выразить через эту величину. Это можно сделать, используя метод кластерного разложения [11, 12]. Полные энергии каждой модельной

упорядоченной структуры записываются через потенциалы межатомного взаимодействия в виде Гамильтониана решеточного газа. Полная энергия рассчитана ab-initio методом. В результате такого подхода задача нахождения парных потенциалов межатомного взаимодействия Li–Li сводится к решению системы уравнений:  $E_2 = A_0 + 2W'_2$ ;  $E_3 = A_0 + 4W_3$ ;  $E_4 = A_0 + W_1$ ;  $E_5 = A_0 + 2W_2$ ;  $E_6 = A_0 + 2W_3$ , где  $A_0$  – энергетическая константа,  $E$  – полные энергии упорядоченных структур (рис. 3).

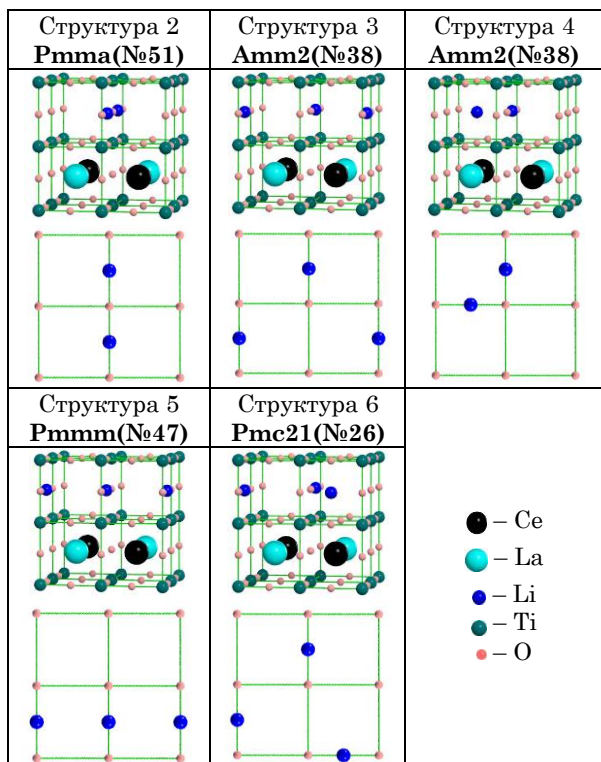


Рис. 3 – Упорядоченные структуры, моделирующие  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Li}_{0.25}\text{TiO}_3$  с разным распределением ионов лития в плоскости Li–O

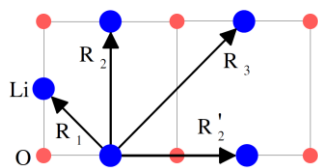


Рис. 4 – Расположения ионов лития в разных координационных сферах в плоскости Li–O

В результате решения этой системы уравнений были определены потенциалы парного взаимодействия ионов лития в плоскости Li–O для соединения  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Li}_{0.25}\text{TiO}_3$ :  $W_1 = 0.2916$  эВ;  $W_2 = 0.0615$  эВ;  $W'_2 = 0.0672$  эВ;  $W_3 = -0.0044$  эВ. Энергетическая константа  $A_0 = -31064.3113$  эВ. Полученные потенциалы были использованы для моделирования ближнего порядка в расположении ионов лития в плоскости Li–O методом Монте-Карло.

### 3.3 Моделирование распределения вакансий

Для исследования процессов упорядочения ионов лития и вакансий в плоскости Li–O, использовался

метод Монте-Карло [13]. Метод Монте-Карло позволяет вычислять средние значения величин по распределению Гиббса  $\exp(-E/kT)$ , где  $E$  – энергия системы,  $T$  – температура,  $k$  – константа Больцмана. В настоящей работе моделирование выполнялось на плоскости размером  $60 \times 60$  параметров решетки (7200 атомных мест) с периодическими граничными условиями. Начальное расположение ионов лития задавалось случайным образом. В дальнейшем, случайно выбранный ион лития мог поменяться местами с вакансией из первой координационной сферы. Вероятность такого обмена  $P$  зависит от изменения энергии  $\Delta E$  всего кристалла:  $P = \exp(-\Delta E) / (1 + \exp(-\Delta E))$ . Хорошо известно [13], что такой выбор для вероятности приводит к правильным, статистически равновесным значениям физических величин. Первоначально, кристалл приводился в статистическое равновесие, осуществлением 19000 обменов, а затем рассчитывались средние значения физических величин по статистическому ансамблю.

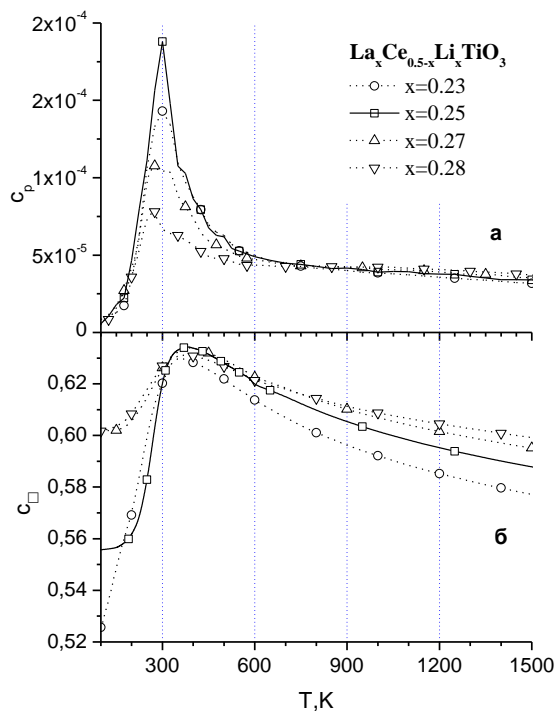


Рис. 5 – Зависимость удельной теплоемкости (а) и концентрации вакансий (б) от температуры

Используя парные межатомные потенциалы  $W_i$ , были рассчитаны температурные зависимости удельной теплоемкости  $C_p$  в соединении LCLTO для нескольких концентраций ионов лития. Результаты Монте-Карло моделирования для четырех из них:  $x = 0.23, 0.25, 0.27, 0.28$  представлены на рисунке 5а. Особенность на графике зависимости  $C_p(T)$  при  $T = 300$  К свидетельствует о наличии упорядочения в распределении ионов лития ниже этой температуры. Это упорядочение связано с увеличением числа ионов лития, имеющих четыре соседних иона лития только в третьей координационной сфере –  $R_3$ . Фактически происходит формирование упорядоченной фазы типа структуры 3. Из анализа зависимостей  $C_p(T)$  (рис. 5а) следует, что происходит не полное, а частичное упо-

рядочение. Объем упорядоченной фазы зависит от концентрации ионов лития и температуры.

На рисунке 5б представлены температурные зависимости концентрации вакансий, имеющих хотя бы один ион лития в первой координационной сфере. Эти зависимости представлены для нескольких концентраций ионов лития. Максимум концентрации вакансий в LCLTO наблюдается при  $x = 0.25$  и температуре  $T = 370$  К.

Температурные зависимости концентрации вакансий и объема упорядоченной фазы для  $x = 0.25$  представлены на рисунке 6. Объем упорядоченной фазы оценивался величиной  $K = N/N_0 \cdot 100\%$ , где  $N$  – количество ионов лития находящихся в соответствующей упорядоченной фазе,  $N_0$  – полное число ионов лития. Из рисунка следует, что количество вакансий в упорядоченной фазе типа структуры 3 резко уменьшается с ростом температуры. Эта фаза образует домены с малой концентрацией вакансий. Вакансии в основном сосредоточены в области между этими доменами. В этой области можно выделить еще одну упорядоченную фазу типа структуры 6. Как следует из рисунка 6, объем этой фазы возрастает с увеличением температуры до 370 К, а потом медленно убывает. Точно также ведет себя температурная зависимость концентрации вакансий, показанная на рисунке 6.

Таким образом, из всех проведенных модельных расчетов можно сделать вывод о том, что концентрация вакансий определяется типом упорядочения ионов лития. Существует оптимальная концентрация ионов лития и оптимальная температура, которые обуславливают максимальную концентрацию вакансий ( $x = 0.25$ ,  $T = 370$  К).

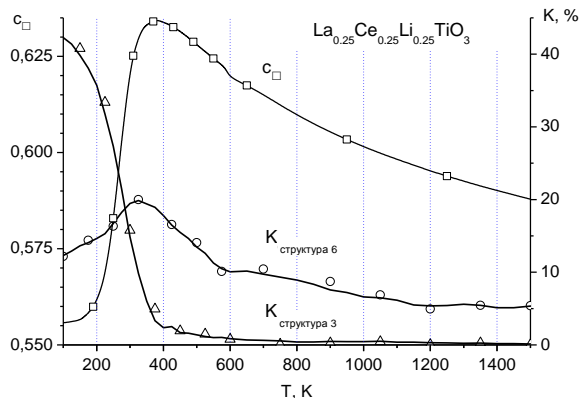


Рис. 6 – Зависимость объемов упорядоченных фаз (структура 3 и 6) и концентрация вакансий от температуры

Представляет интерес сравнить рассчитанные зависимости числа вакансий от концентрации ионов лития при разных температурах с экспериментальными измерениями литиевой проводимости. Однако в литературе отсутствуют данные об экспериментальном исследовании образцов LCLTO. В то же время для системы LLTO существует большое число работ, посвященных исследованию ионной проводимости. С большой степенью достоверности можно предположить, что взаимодействие ионов лития в соединениях LCLTO и LLTO не будет существенно отличаться. Замещение некоторого числа атомов

лантана атомами церия не должно сильно влиять на величину парных потенциалов межатомного взаимодействия Li-Li. Основываясь на таком приближении, можно использовать потенциалы межатомного взаимодействия Li-Li, рассчитанные в LCLTO для расчета концентрации вакансий в LLTO. Трудность состоит в том, что в этом соединении при концентрации ионов лития  $x < 0.5$  существуют две плоскости, занятые атомами лантана: одна полностью заполненная атомами  $\text{La}^{(1)}$  и вторая частично заполненная атомами  $\text{La}^{(2)}$  (предполагается, что атомы лантана упорядочены). Это приводит к тому, что при Монте-Карло моделировании, изменяя концентрацию ионов лития, необходимо изменять концентрацию атомов  $\text{La}^{(2)}$  в плоскости  $\text{La}^{(2)}_{(1-2x)/3}\text{Li}_{2x}\text{O}$ . При появлении одного иона лантана необходимо убирать три иона лития. Возникает вопрос о типе распределения атомов  $\text{La}^{(2)}$  в плоскости. Расчеты показали, что наибольшее число вакансий возникает при объединении атомов  $\text{La}^{(2)}$  в кластеры. При Монте-Карло моделировании все атомы  $\text{La}^{(2)}$  объединялись в один кластер в форме квадрата, размер которого зависел от концентрации ионов лития. Результаты этого моделирования в виде зависимости числа вакансий от концентрации ионов лития представлены на рисунке 7а.

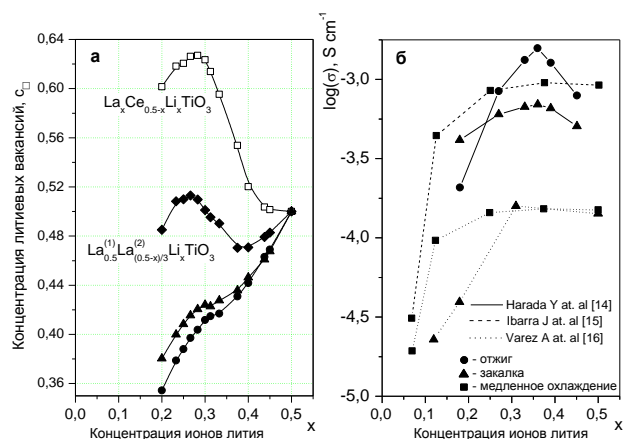


Рис. 7 – а) Теоретические зависимости концентрации литиевых вакансий, участвующих в проводимости (при  $T = 300$  К), от концентрации ионов лития; тип распределения атомов  $\text{La}^{(2)}$ :  $\blacklozenge$  - кластерный;  $\blacktriangle$  - полностью разупорядоченный;  $\bullet$  - “шахматный” порядок; б) Экспериментальные зависимости ионной проводимости от концентрации ионов лития при комнатной температуре [14-16]

Для моделирования частичного разупорядочения атомов лантана методом Монте-Карло в работе использовалось распределение атомов  $\text{La}^{(2)}$  в “шахматном” порядке. Это моделирование осуществлялось следующим образом: в плоскости  $\text{La}^{(2)}_{(1-2x)/3}\text{Li}_{2x}\text{O}$  позиции, которые могут быть заняты атомами лантана, разбивались на два типа, как шахматная доска. Таким образом, получались две сетки узлов возможного расположения атомов лантана. При Монте-Карло моделировании одна сетка оставалась всегда пустой, а вторая заполнялась атомами лантана случайным образом с учетом концентрации атомов  $\text{La}^{(2)}$ . Расчеты показали, что такое распределение атомов  $\text{La}^{(2)}$  приводит к уменьшению числа вакансий по сравнению остальными типами распределений атомов  $\text{La}^{(2)}$ . Ре-

зультаты расчетов зависимостей числа вакансий от концентрации ионов лития в LLTO для разных типов распределения атомов La<sup>(2)</sup> приведены на рисунке 7а.

Графики зависимостей числа вакансий (рис. 7а) качественно совпадают с экспериментальными зависимостями величины ионной проводимости от концентрации ионов лития в образцах LLTO, как закаленных, так и отожженных [14] (рис. 7б). Необходимо отметить, что результаты измерений ионной проводимости в образцах LLTO, полученных разными исследователями существенно отличаются. На рисунке 7б в качестве примера приведены результаты таких измерений из работ [15, 16], для закаленных и медленно охлажденных образцов. Эти результаты довольно сильно отличаются от результатов работы [14] для отожженных образцов.

На основе результатов Монте-Карло моделирования, проведенного в работе можно предположить, что в реальных образцах LLTO возможно образование кластеров атомов лантана. Размер этих кластеров и их количество определяются концентрацией атомов лантана. Существование таких кластеров может приводить к увеличению числа вакансий (по сравнению со случайным расположением атомов лантана). В этом случае максимум в зависимости величины ионной проводимости от концентрации

ионов лития может быть обусловлен максимумом в зависимости числа вакансий от концентрации ионов лития. Расчеты показали, что число вакансий существенно возрастает в случае частичного замещения атомов лантана атомами церия. Увеличение числа вакансий в LCLTO по сравнению с LLTO позволяет прогнозировать и увеличение величины ионной проводимости в таком соединении.

#### 4. ВЫВОДЫ

Изучено атомное и электронное строение нескольких упорядоченных модельных структур, моделирующих соединение LCLTO. Показано, что это соединение является диэлектриком и должно обладать свойством ионной проводимости. Рассчитаны потенциалы парного взаимодействия Li-Li в литиевом проводнике в соединении LCLTO при  $x = 0.25$ . Методом Монте-Карло рассчитаны зависимости концентрации литиевых вакансий, участвующих в проводимости, от температуры и концентрации ионов лития. Проведено сравнение с экспериментальными данными по изучению ионной проводимости в LLTO. На основании результатов моделирования можно сделать вывод, что максимальный эффект ионной проводимости должен наблюдаться в образцах La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.25</sub>Li<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub>.

### Simulation of the Atomic Structure and Distribution of Vacancies in the Ionic Conductor La<sub>x</sub>Ce<sub>1/2-x</sub>Li<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>

S.A. Kalkuta

*Institute of Magnetism NAS of Ukraine and MES of Ukraine, 36-b, Vernadskogo Blvd., 03142 Kyiv, Ukraine*

The atomic and electronic structure of the ion conductor La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.25</sub>Li<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> with ab-initio method FLAPW-GGA was studied. The pair interaction potentials of lithium ions were obtained. Dependences of the concentration of vacancies on the concentration of lithium ions at different temperatures in the compounds La<sub>x</sub>Ce<sub>0.5-x</sub>Li<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> and La<sub>(2-x)/3</sub>Li<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> were obtained by the Monte-Carlo method. It is shown that the amount of lithium vacancies participating in the conductivity is significantly higher in the compound La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.25</sub>Li<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub>.

**Keywords:** Ab-initio calculations, Crystal structure, Lithium vacancies, Ionic conductivity, Monte-Carlo simulation.

### Моделювання атомної структури та розподілу вакансій в іонному провіднику La<sub>x</sub>Ce<sub>1/2-x</sub>Li<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>

С.А. Калькута

*Інститут магнетизму НАН України та МОН України, бул. Вернадського, 36-б, 03142 Київ, Україна*

Першопринципним методом FLAPW-GGA досліджена атомна та електронна структура іонного провідника La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.25</sub>Li<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub>. Отримано потенціали парної взаємодії іонів літію. Методом Монте-Карло отримано залежності кількості вакансій від концентрації іонів літію при різних температурах в сполуках La<sub>x</sub>Ce<sub>0.5-x</sub>Li<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> і La<sub>(2-x)/3</sub>Li<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>. Показано, що кількість літієвих вакансій, що беруть участь в провідності, істотно більше в сполучі La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.25</sub>Li<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub>.

**Ключові слова:** Розрахунки з перших принципів, Кристалічна структура, Літієві вакансії, Іонна провідність, Монте-Карло моделювання.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.Г. Белоус, *УФЖ* **31**, 576 (1986).
2. Y. Inaguma, C. Lique, M. Itoh et al., *Solid State Commun.* **86**, 689 (1993).
3. M.L. Martinez-Sarrion, L. Mestres, M. Harraiz, O. Maqueda, N. Fernandes, M.F. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2458 (2003).
4. M.L. Martinez-Sarrion, L. Mestres, M. Harraiz, O. Maqueda, A. Bakkali, N. Fernandes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1794 (2002).
5. M. Itoh, Y. Inaguma, W.H. Jung, L. Chen, T. Nakamura, *Solid State Ionics* **70-71** No 1, 203 (1994).
6. А.Н. Тимошевский, С.А. Калькута, Л.В. Тимошевская, *УФЖ* **50** No 8a, A37 (2005) (A.N. Timoshevskii, S.A. Kalkuta, L.V. Tymoshevskaya, *Ukr. J. Phys.* **50** No8A, A37 (2005)).
7. А.Н. Тимошевский, С.А. Калькута, *Наносистемы, Наноматериалы, Нанотехнологии*, **6** No 4, 1089 (2008).
8. С.А. Калькута, *Ж. нано- электрон. физ.* **4**, 04020 (2012) (S.A. Kalkuta, *J. Nano- Electron. Phys.* **4**, 04020 (2012)).
9. N. Fernandez, P. Escibano, E. Cordocillo, H. Beltran, M.F. Garcia-Sanchez, I.C. Romero-Ibarra, N. Maso, *New Journal of Glass and Ceramics* **2**, 59 (2012).
10. P. Blaha, WIEN2K An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Technische Universitat, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 edition (2001).
11. J.M. Sanchez, F. Ducastelle, D. Gratias, *Physica A* **128**, 334 (1984).
12. J.W.D. Connolly, A.R. Williams, *Phys. Rev. B* **27**, 5169 (1983).
13. K. Binder, D.W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics* (Springer: 2002).
14. Y. Harada, T. Ishigaki, H. Kawai, J. Kuwano, *Solid State Ionics* **108** No 1-4, 407 (1998).
15. J. Ibarra, A. Varez, C. Leon et al., *Solid State Ionics* **134**, 219 (2000).
16. A. Varez, J. Ibarra, A. Rivera, C. Leon, J. Santamaria, M.A. Laguna, M.L. Sanjuan, J. Sanz, *Chem. Mater.* **15**, 225 (2003).