

УДК 544.225.22/.23+544.183.24/.25:538.911+538.915

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ МЕТОДАМИ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2023 г. А. В. Баглов^{1, 2, *}, Л. С. Хорошко^{1, 2}

¹Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, Минск, 220013 Беларусь

*e-mail: baglov@bsu.by

Поступила в редакцию 10.05.2022 г.

После доработки 22.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

Впервые исследованы кристаллическая структура и электронное строение самарий-галлиевого дигерманата $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ квантово-механическими методами из первых принципов. Полученные в рамках обобщенного градиентного приближения параметры решетки и позиции ионов в ней согласуются с экспериментальными данными. Установлено, что материал является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.45 эВ. Валентная зона сформирована p -состояниями атомов кислорода с незначительным вкладом других состояний остальных атомов. Зона проводимости сформирована s - и p -состояниями атомов галлия и германия с небольшим вкладом p -состояний атомов кислорода, а также d -состояний атомов самария, проявляющихся на высоте от ≈ 1 эВ от дна зоны. Показано существование носителей заряда с различающимися эффективными массами.

Ключевые слова: четверные соединения, германаты, оксиды, редкоземельные элементы, лантаноид, самарий, теория функционала плотности, теория псевдопотенциала

DOI: 10.31857/S0002337X23010037, EDN: OPBQYB

ВВЕДЕНИЕ

Последнее время наблюдается возрастающий интерес исследователей к тройным и четверным оксидным соединениям германия – полигерманатам – являющимся солями соответствующих германиевых кислот [1]. Наибольший интерес вызывают дигерманаты – производные $\text{H}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ – металлов 13-й группы Периодической таблицы химических элементов с общей формулой $\text{M}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Интерес к дигерманатам обусловлен как практическими возможностями использования таких соединений в качестве материалов для лазерной техники, люминофоров, светодиодов, оптических преобразователей, детекторов ядерных излучений и т.д., так и относительной простотой их получения методами твердофазного синтеза из прекурсоров, обычно сесквиоксидов металлов M_2O_3 и диоксида германия GeO_2 [1–8]. В четверных соединениях вида RMGe_2O_7 в качестве R выбирают ион редкоземельного элемента (РЗЭ), часто иттрия, а для придания им магнитных свойств частично или полностью замещают M железом. Особняком расположены четверные железные дигерманаты лантаноидов вида RFeGe_2O_7 с необычными магнитными и структурными свойствами. Как известно, если в состав входят ионы РЗЭ иттриевой подгруппы, за ис-

ключением гадолиния, то соединение обладает пр. гр. $P2_1/m$ [9, 10]. В случае ионов РЗЭ цериевой подгруппы, включая лантан и гадолиний, соединение обладает пр. гр. $P2_1/c$ [11, 12]. Данная структурная аномалия не получила последовательного объяснения. Также показано, что температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ имеют аномалию, связанную с одновременным антиферромагнитным упорядочением ионов Fe^{3+} и Sm^{3+} [11, 12]. Кроме того, сообщалось о существовании метамагнитных переходов в соединениях RFeGe_2O_7 (R = Tb–Tm) [9].

Однако, несмотря на перспективность данного класса соединений с практической точки зрения, их физико-химические свойства изучены явно недостаточно и неоднородно. Наиболее экспериментально исследованы дигерманат индия иттрия YInGe_2O_7 , у которого хорошо изучены структурные и люминесцентные свойства как для чистого кристалла, так и для активированного ионами Sm^{3+} [13], Eu^{3+} [4, 14], Dy^{3+} [15], Tm^{3+} [16], Pr^{3+} [17] и даже Bi^{3+} [18]. Также исследованы особенности магнитного упорядочения в $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ [19]. Для ряда соединений исследованы теплоемкость и термодинамические параметры [20–38]. Однако в литературе отсутствует информация об

электронном строении данных соединений, в т.ч. о дисперсии энергетических зон, плотности электронных состояний, анализе заселенности орбиталей и т.д.

Целью данной работы является изучение кристаллической структуры и электронных свойств самарий-галлиевого дигерманата $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ с помощью квантово-механического моделирования методами из первых принципов. Выбор данного конкретного соединения обусловлен возможностью использования его в качестве модельного для соединений ряда RGe_2O_7 ($\text{R} = \text{PЗЭ}$), а также наличием экспериментальных данных о его структуре для оценки применимости методов первопринципного моделирования для исследования структуры таких соединений [30].

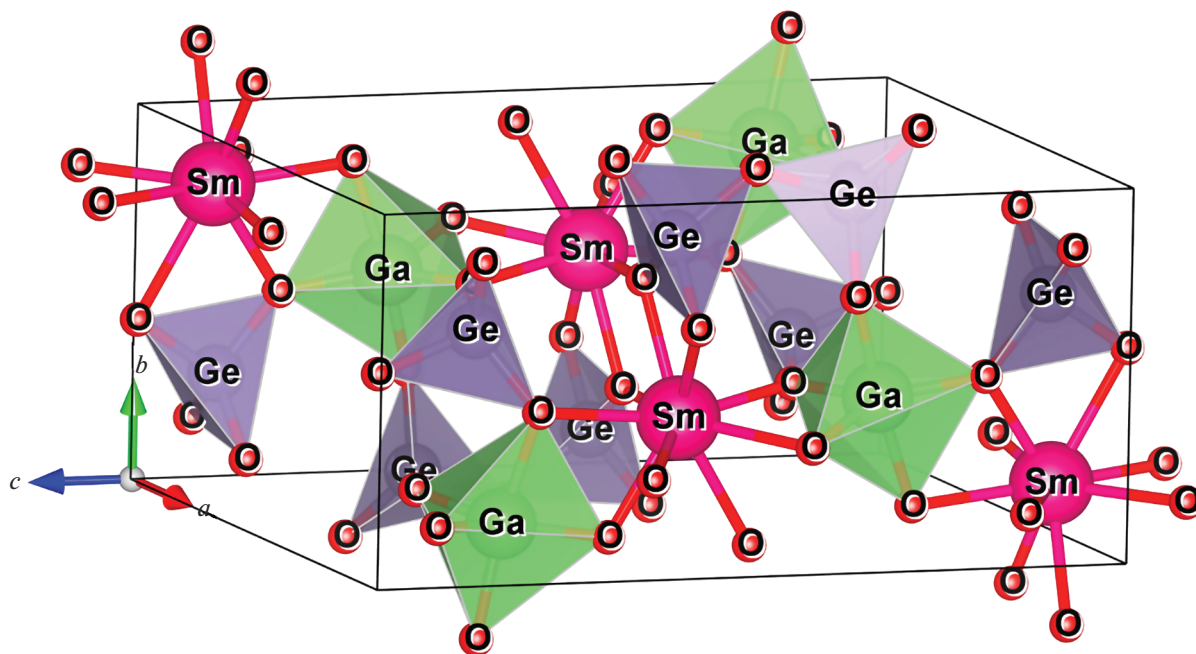
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование структурных и электронных свойств проводили в пакете OpenMX, сочетающем теорию функционала плотности и теорию псевдопотенциала [39–41]. Исходную элементарную ячейку строили по экспериментальным данным [30]. Процедуру расчета самосогласованного поля считали завершённой, когда электронная энергия между двумя последовательными итерациями становилась менее 10^{-6} эВ/ион. Интегрирование в первой зоне Бриллюэна проводили по Γ -центрированной регулярной сетке k -точек размером $4 \times 4 \times 2$. Сетка для численного интегрирования выбиралась размером $57 \times 60 \times 102$ точек, что соответствует средней энергии отсечки 2940 эВ. Псевдопотенциалы включали в качестве валентных: $4s$ -, $4p$ -электроны для германия, $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -электроны для галлия и $2s$ -, $2p$ -электроны для кислорода. Для самария выбирали псевдопотенциал с т.н. открытым остовом, в котором $5s$ -, $5p$ -, $5d$ - и $6s$ -электроны использованы в качестве валентных, а $4f$ -электроны включаются в состав остова; при этом генерируется частичный корректирующий заряд остова таким образом, чтобы радиальная часть атомных орбиталей была близка к истинной. Базисный набор строили в виде линейной комбинации псевдоатомных орбиталей с использованием двух оптимизированных базисных функций для каждого валентного электрона с одной дополнительной оптимизированной базисной функцией в качестве поляризационной для более аккуратного учета химической связи в кристалле и корректного воспроизведения дисперсии энергетических зон. Для самария, для которого поляризационная орбиталь не включалась в базисный набор, использовали по две оптимизированные базисные функции в случае валентных и включенных в остов электронов. Численное моделирование проводили с учетом спиновой поляризации в рамках обобщенного градиентного приближения и обменно-корреляционного функ-

ционала, предложенного в работе [42]. Так как магнитное упорядочение в данном соединении неизвестно, мы считали данное соединение антиферромагнитным, как и $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$. Плотность электронных состояний рассчитывали с помощью метода тетраэдров по Γ -центрированной регулярной сетке k -точек размером $5 \times 5 \times 3$. Перед расчетом электронных свойств проводили структурную оптимизацию (релаксацию) элементарной ячейки с изменяемым объемом и позициями ионов до тех пор, пока любая компонента тензора напряжений или силы, действующих на ионы, становилась менее 0.01 эВ/Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизированная элементарная ячейка $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ представлена на рис. 1. Она включает в себя четыре формульные единицы, принадлежит моноклинной сингонии и является простой центросимметричной ячейкой с пр. гр. $P2_1/c$, которая сохраняется в процессе структурной релаксации и наблюдается в эксперименте [30]. Отметим, что все ионы в данном соединении занимают одну и ту же позицию Вайкоффа – $4e$. Это позволяет предположить существование антиструктурных дефектов, образование которых может иметь важную роль в формировании кристаллохимических и кристаллофизических свойств соединений ряда RMGe_2O_7 , особенно при включении, в том числе одновременном, в состав дигерманатов ионов $3d$ - или $4f$ -элементов. Сравнительный анализ рассчитанных и экспериментальных характеристик структуры, таких как параметры решетки и угол моноклинности, координаты позиций Вайкоффа, объем ячейки и плотность вещества, показывает, что выбранный метод квантово-механического моделирования корректно воспроизводит экспериментальные данные. Традиционно для выбранного приближения и обменного-корреляционного функционала наблюдается переоценка длины связей, что приводит к нескольким завышенным значениям параметров решетки b и c – на 2.3 и 1.3% соответственно, а также к небольшому уменьшению угла моноклинности – на 1.2° (1%) – в сравнении с экспериментальными данными (табл. 1 и 2). Следует отметить, что в данном случае величина переоценки больше, чем обычно наблюдается для выбранного приближения и обменного-корреляционного функционала. Мы считаем, что это связано с включением $4f$ -электронов в остов, что исключает их полноценное взаимодействие с электронной подсистемой валентных электронов, и таким образом усиливает тенденцию к переоценке длины связей. Однако нам неизвестны работы, посвященные систематическому исследованию влияния $4f$ -электронов в рамках концепции псевдопотенциала с открытым остовом на точность воспроизведения структурных свойств

Рис. 1. Элементарная ячейка дигерманата самария-галлия $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$.

не только сложных соединений лантаноидов, но и их простых оксидов, поэтому мы не исключаем возможное влияние и иных факторов.

Зонная структура представлена на рис. 2. Вдоль точек высокой симметрии мы наблюдаем большое число зон, распадающихся на две различающиеся по числу зон группы, разделенные энергетическим зазором шириной 2.45 эВ. Отсчет энергии проводим от потолка валентной зоны. На глубине до -2 эВ наблюдается большое число зон с шириной около 0.2–0.3 эВ и слабо выраженной дисперсией. Потолок валентной зоны расположен не в центре зоны Бриллюэна, а на боковой грани в точке Y_2 . В этой же точке расположена еще одна зона, лежащая на 40 мэВ ниже, также существует локальный экстремум, расположенный в точке A и лежащий на 10 мэВ ниже потолка валентной зоны (вставка на рис. 2). Учитывая, что

Таблица 1. Основные параметры структуры кристалла $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$

Значение	Рассчитанное	Экспериментальное [30]
a , Å	7.1870(2)	7.18610(9)
b , Å	6.7329(1)	6.57935(8)
c , Å	12.9601(6)	12.7932(2)
β , град	116.2262	117.4216(6)
V , Å ³	562.57	536.90(1)
ρ , г/см ³	5.63	5.90

Таблица 2. Координаты неэквивалентных позиций ионов в кристалле $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$

Ион	x	y	z
Sm	<u>0.762096</u>	<u>0.145322</u>	<u>0.023300</u>
	0.7607(2)	0.14692(19)	0.02845(12)
Ga	<u>0.792508</u>	<u>0.401311</u>	<u>0.267577</u>
	0.7893(4)	0.3998(5)	0.2689(2)
Ge(1)	<u>0.785349</u>	<u>0.657484</u>	<u>0.039638</u>
	0.7837(4)	0.6566(4)	0.0435(2)
Ge(2)	<u>0.296302</u>	<u>0.412149</u>	<u>0.221646</u>
	0.2993(4)	0.4100(4)	0.2215(2)
O(1)	<u>0.587808</u>	<u>0.827947</u>	<u>0.016425</u>
	0.5896(18)	0.8308(19)	0.0191(9)
O(2)	<u>0.793688</u>	<u>0.108256</u>	<u>0.219716</u>
	0.7782(15)	0.115(2)	0.2181(10)
O(3)	<u>0.568260</u>	<u>0.374225</u>	<u>0.308222</u>
	0.5674(16)	0.383(2)	0.3064(10)
O(4)	<u>0.007606</u>	<u>0.339362</u>	<u>0.424354</u>
	0.0047(18)	0.3285(19)	0.4208(10)
O(5)	<u>0.748032</u>	<u>0.004880</u>	<u>0.420696</u>
	0.746(2)	0.0005(16)	0.4226(11)
O(6)	<u>0.793479</u>	<u>0.446773</u>	<u>0.124369</u>
	0.7947(18)	0.4488(15)	0.1307(11)
O(7)	<u>0.148365</u>	<u>0.187953</u>	<u>0.182763</u>
	0.154(2)	0.1867(17)	0.1870(12)

Примечание. Над чертой рассчитанное значение, под чертой экспериментальное [30].

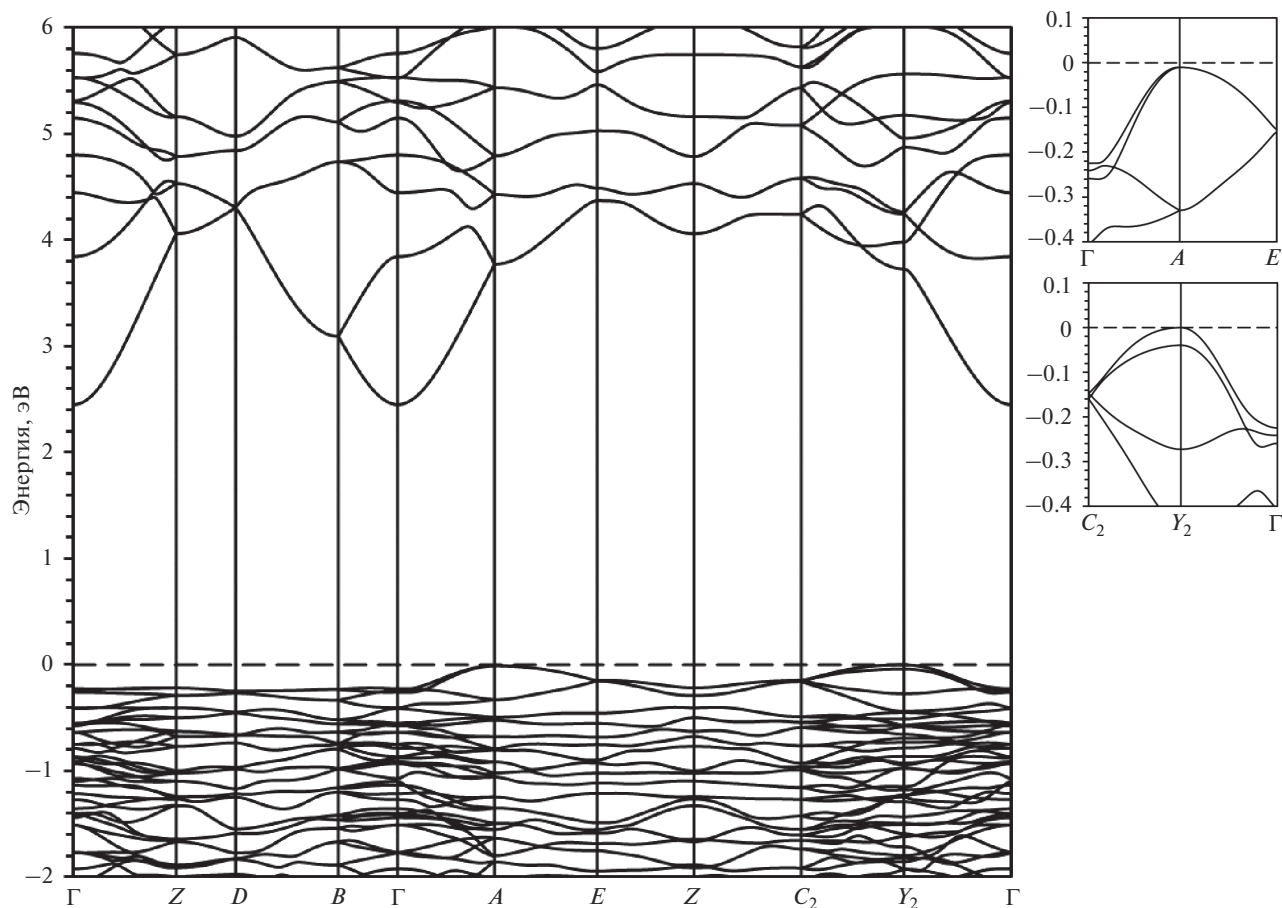


Рис. 2. Зонная структура $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ (за ноль принят потолок валентной зоны); на вставках детализация зонной структуры вблизи потолка валентной зоны.

в эту точку приходят 2 зоны, а в точке Y_2 также есть 2 близко расположенные зоны, мы предполагаем существование носителей заряда с несколькими значениями эффективной массы.

Зона проводимости образована меньшим числом зон шириной 0.6–1.8 эВ со значительно более выраженной дисперсией. Дно зоны расположено в центре зоны Бриллюэна, таким образом, данный материал является непрямозонным. Благодаря выраженной дисперсии экстремумы в остальных точках лежат на 1.2–1.8 эВ выше, за исключением точки B (выше на 0.55 эВ). Поскольку высота переходов $Y_2 - \Gamma$ и $B - \Gamma$ различается лишь на 10 мэВ, предполагается участие обоих переходов в формировании электрофизических свойств данного соединения.

На рис. 3а приведена атомно-проецированная плотность электронных состояний (ПЭС), получаемая суммированием всех состояний для каждого сорта атомов, а на рис. 3б – орбитально-проецированная ПЭС, получаемая суммированием состояний с одинаковым орбитальным квантовым числом для всех атомов. $4f$ -Состояния не

приведены вследствие того, что соответствующие электроны при расчете включены в остов и залегают глубоко в валентной зоне. Плотность состояний в зоне проводимости невелика и для наглядности представлена на рис. 3 с увеличением в 10 раз для получения сопоставимого с валентной зоной масштаба. Валентная зона образована в основном электронным вкладом атомов кислорода. Доля вклада остальных атомов составляет примерно 12%. Область до глубины 0.4 эВ отщепляется от остальной части валентной зоны и связана с носителями заряда с различной эффективной массой. ПЭС у дна зоны проводимости примерно на порядок ниже, чем в области, расположенной на 1 эВ выше. В целом ПЭС в зоне проводимости на порядок меньше, чем в валентной зоне, что говорит о низкой проводимости соединения даже при повышенных температурах. Вклад в области низких энергий в формирование зоны проводимости близок для Ga, Ge и O и мал для Sm. С учетом дисперсии зон, а также традиционной недооценки ширины запрещенной зоны в рамках используемых приближений можно предположить относительно слабую и мало зависящую от температуры

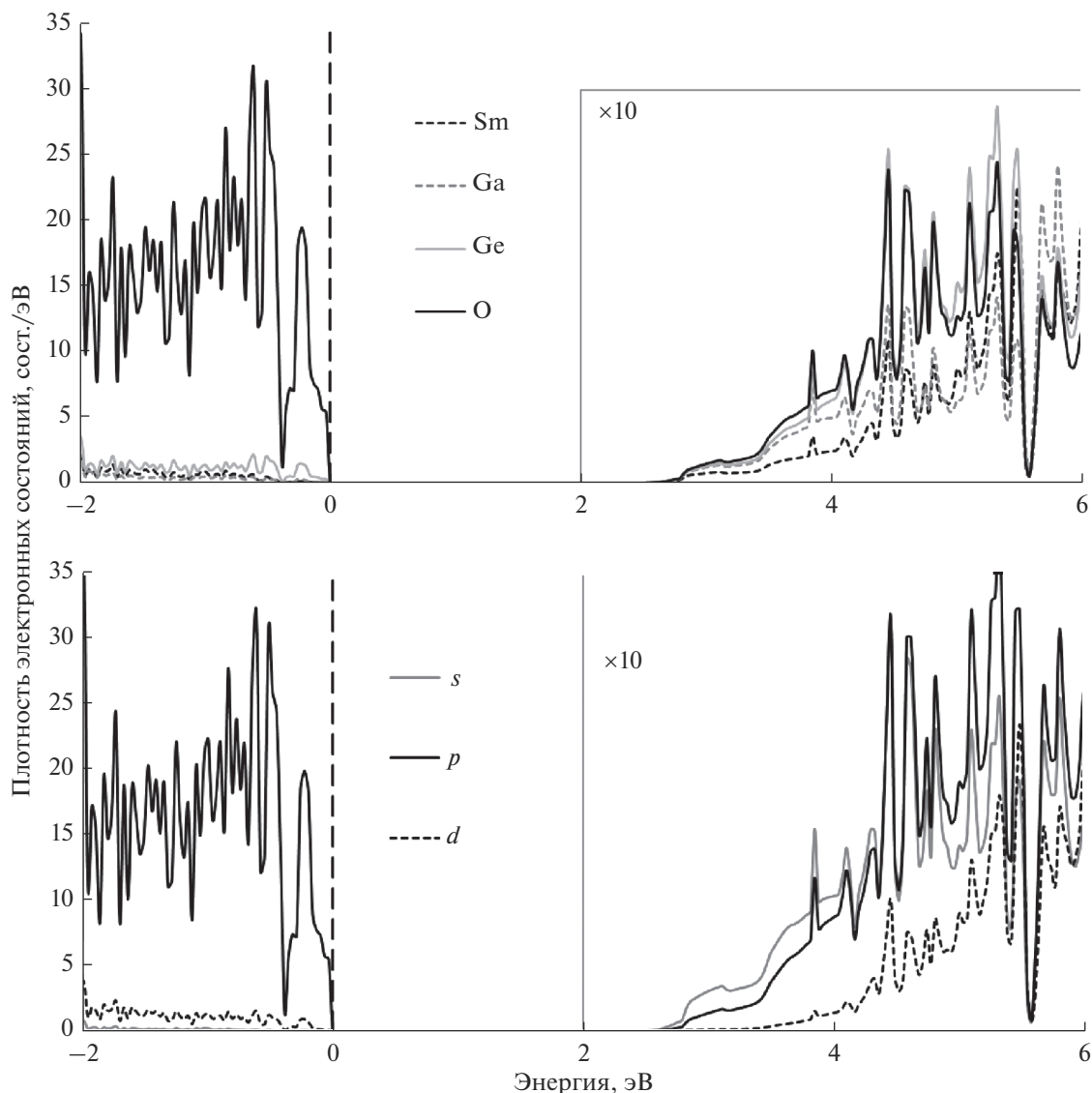


Рис. 3. Плотность электронных состояний суммированная по элементам (а), вкладам орбиталей (б) (за ноль принят потолок валентной зоны).

проводимость, что и обуславливает привлекательность активированных ионами РЗЭ дигерманатов для оптических приложений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами из первых принципов впервые исследованы кристаллическая структура и электронные свойства дигерманата самария-галлия $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$. Установлено, что в рамках обобщенного градиентного приближения структура кристалла качественно и количественно воспроизводится, а пр. гр. $P2_1/c$ сохраняется в процессе структурной релаксации. Показано, что исследуемый материал $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ представляет собой широкозонный полупроводник с непрямым и прямым

переходами высотой 2.45 и 2.55 эВ соответственно. Валентная зона почти полностью образована p -состояниями атомов кислорода, в то время как зона проводимости образуется за счет s - и p -состояний Ga и Ge с примесью p -состояний O. С ростом энергий дополнительный вклад вносят d -состояния атомов Sm. Строение валентной зоны и зоны проводимости позволяет ожидать существования легких и тяжелых носителей заряда. Учитывая малую плотность электронных состояний вблизи дна зоны проводимости, а также традиционную недооценку ширины запрещенной зоны при использовании полулокальных обменно-корреляционных функционалов, можно заключить, что материал обладает низкой проводимостью, слабо зависящей от температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахно И.В., Шевцова З.Н., Федоров П.И., Корвин С.С. Химия и технология редких и рассеянных элементов (в 3-х частях). Ч. 2. М.: Высш. школа, 1976. 360 с.
2. Juarez-Arellano E.A., Bucio L., Ruvalcaba J.L., Moreno-Tovar R., Garcia-Robledo J.F., Orozco E. The Crystal Structure of InYGe_2O_7 Germanate // *Cryst. Mater.* 2002. V. 217. № 5. P. 201–204. <https://doi.org/10.1524/zkri.217.5.201.20636>
3. Juarez-Arellano E.A., Rosales I., Bucio L., Orozco E. $\text{In}_{1.08}\text{Gd}_{0.92}\text{Ge}_2\text{O}_7$: a New Member of the Thortveitite Family // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2002. V. C58. P. i135–i137. <https://doi.org/10.1107/S0108270102013343>
4. Chang Y.-S., Lin H.-J., Chai Y.-L., Li Y.-C. Preparation and Luminescent Properties of Europium-Activated YInGe_2O_7 Phosphors // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 460. № 1–2. P. 421–425. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.060>
5. Juarez-Arellano E.A., Campa-Molina J., Ulloa-Godinez S., Bucio L., Orozco E. Crystallochemistry of Thortveitite-Like and Thortveitite-Type Compounds // *MRS Proc.* 2005. V. 848. P. FF6.15.1–FF.6.15.8. <https://doi.org/10.1557/PROC-848-FF6-15>
6. Juarez-Arellano E.A., Rosales I., Oliver A., Ruvalcaba J.L., Carbonio R.E., Bucio L., Orozco E. $\text{In}_{1.06}\text{Ho}_{0.94}\text{Ge}_2\text{O}_7$: a Thortveitite-Type Compound // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2004. V. C60. P. i14–i16. <https://doi.org/10.1107/S0108270103029056>
7. Gaewdang T., Chaminade J.P., Gravereau P., Garcia A., Fouassier C., Pouchard M., Hagenmuller P., Jacquier B. Structural Investigations and Luminescence of $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ // *J. Inorg. Gen. Chem.* 1994. V. 620. № 11. P. 1965–1970. <https://doi.org/10.1002/zaac.19946201121>
8. Juarez-Arellano E.A., Bucio L., Hernandez J.A., Camarillo E., Carbonio R.E., Orozco E. Synthesis, Crystal Structure, and Preliminary Study of Luminescent Properties of $\text{InTbGe}_2\text{O}_7$ // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 170. P. 418–423. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00134-2](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00134-2)
9. Казей З.А., Куянов И.А., Левитин Р.З., Маркосян А.С., Милль Б.В., Рейман С.И., Снегирев В.В., Тамазян С.А. Упорядочение железной и редкоземельной магнитных подсистем и метамагнитные переходы в соединениях RFeGe_2O_7 (R = Tb – Yb; Y) // *Физика твердого тела.* 1989. Т. 31. № 2. С. 105–111.
10. Cascales C., Fernandez-Diaz M.T., Monge M.A., Bucio L. Crystal Structure and Low-Temperature Magnetic Ordering in Rare Earth Iron Germanates RFeGe_2O_7 , R = Y, Pr, Dy, Tm, and Yb // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. № 5. P. 1995–2003. <https://doi.org/10.1021/cm0111332>
11. Милль Б.В., Казей З.А., Рейман С.И., Тамазян С.А., Хамдамов Ф.Д., Быкова Л.Ю. Магнитные и мессбауэровские исследования новых антиферромагнитных соединений RFeGe_2O_7 (R = La – Gd) // *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия.* 1987. Т. 28. № 4. С. 95–98.
12. Bucio L., Cascales C., Alonso J.A., Rasines I. Neutron Diffraction Refinement and Characterization of FeRGe_2O_7 (R = La, Pr, Nd, Gd) // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996. V. 8. P. 2641–2653. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/15/013>
13. Shih H.R., Chang Y.S. Structure and Photoluminescence Properties of Sm^{3+} Ion-doped YInGe_2O_7 Phosphor // *Materials.* 2017. V. 10. № 7. P. 779-1–779-9. <https://doi.org/10.3390/ma10070779>
14. Yang R.Y., Chen H.Y., Hsiung C.M., Chang S.J. Crystal-line Morphology and Photoluminescent Properties of YInGe_2O_7 : Eu^{3+} Phosphors Prepared from Microwave and Conventional Sintering // *Ceram. Int.* 2011. V. 37. № 3. P. 749–752. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.10.001>
15. Dai P.L., Tsai B.S., Tsai Y.Y., Chen H.L., Fang T.H., Liao K.H. Synthesis and Luminescence Properties of YInGe_2O_7 Phosphors Activated by Dysprosium Ions // *Opt. Mater.* 2009. V. 32. № 2. P. 392–397. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.09.011>
16. Lin H.J., Chang Y.S. Blue-Emitting Phosphor of YInGe_2O_7 Doped with Tm^{3+} Ions // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007. V. 10. № 7. P. J79–J82. <https://doi.org/10.1149/1.2732076>
17. Teoh L.G., Tsai M.T., Chang Y.C., Chang Y.S. Photoluminescence Properties of Pr^{3+} Ion-doped YInGe_2O_7 Phosphor Under an Ultraviolet Irradiation // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 3. P. 2656–2660. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.163>
18. Tsai Y.Y., Chen H.L., Chai Y.L., Chang Y.S. Photoluminescence Properties of Bi^{3+} -Doped YInGe_2O_7 Phosphors Under an Ultraviolet Irradiation // *Opt. Mater.* 2013. V. 35. № 3. P. 317–321. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.07.010>
19. Дрокина Т.В., Петраковский Г.А., Великанов Д.А., Молокеев М.С. Особенности магнитного упорядочения в соединении $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ // *Физика твердого тела.* 2014. Т. 56. № 6. С. 1088–1092.
20. Denisova L.T., Irtyugo L.A., Belousova N.V., Beletsky V.V., Denisov V.M., Kargin Yu.F. Heat Capacity and Thermodynamic Properties of $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{Lu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ in the Range of 350 – 1000 K // *Appl. Solid State Chem.* 2018. № 4. P. 44–49. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-4-5-44-49>
21. Денисова Л.Т., Иртыуго Л.А., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Высокотемпературная теплоемкость германатов $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ в области 350–1000 К // *Физика твердого тела.* 2018. Т. 60. № 3. С. 618–622. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.03.45571.285>
22. Денисова Л.Т., Иртыуго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белоусова Н.В., Белецкий В.В., Денисов В.М. Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 4. С. 382–386. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18040073>
23. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртыуго Л.А., Белоусова Н.В., Белецкий В.В., Денисов В.М. Теплоемкость $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и YInGe_2O_7 в области температур 320–1000 К // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 12. С. 1315–1319. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18120023>
24. Денисова Л.Т., Иртыуго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белецкий В.В., Денисов В.М. Синтез и исследование вы-

- сокотемпературной теплоемкости $Y_2Ge_2O_7$ // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 338–340. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1803011X>
25. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Теплоемкость твердых растворов системы $Er_2Ge_2O_7 - Er_2Sn_2O_7$ в области 350–1000 К // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 4. С. 660–663. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2019.04.47409.325>
26. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Белоусова Н.В., Иртюго Л.А., Денисов В.М., Белецкий В.В. Теплоемкость германатов редкоземельных элементов $R_2Ge_2O_7$ ($R = Pr-Lu, Y$) // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 1007–1013. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19090021>
27. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Белоусова Н.В., Белецкий В.В., Денисов В.М. Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства $Tm_2Ge_2O_7$ и $TmInGe_2O_7$ в области 350–1000 К // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 476–479. <https://doi.org/10.1134/S004445371903004X>
28. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Теплоемкость и термодинамические функции германатов $DuInGe_2O_7$ и $HoInGe_2O_7$ в области 350–1000 К // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 980–983. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19090071>
29. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртюго Л.А., Белоусова Н.В., Белецкий В.В., Денисов В.М. Синтез и исследование термодинамических свойств германата $Tb_2Ge_2O_7$ // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 731–735. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19070055>
30. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Иртюго Л.А., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Структура и термодинамические свойства $SmGaGe_2O_7$ // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 2. С. 332–335. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2020.02.48887.579>
31. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Иртюго Л.А., Белецкий В.В., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М. Синтез, структура и теплофизические свойства $EuGaGe_2O_7$ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 901–905. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20080047>
32. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртюго Л.А., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Высокотемпературная теплоемкость германатов $PrFeGe_2O_7$ и $NdFeGe_2O_7$ в области 350–1000 К // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 796–800. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20070040>
33. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости германатов $YbInGe_2O_7$ и $LuInGe_2O_7$ в области 350–1000 К // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 160–164. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20020049>
34. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Теплоемкость и термодинамические свойства $Gd_2Ge_2O_7$ в области 350–1000 К // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 65–68. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20010030>
35. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Синтез и высокотемпературные термодинамические свойства $InFeGe_2O_7$ и $GdFeGe_2O_7$ // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 867–871. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20070041>
36. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртюго Л.А., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Синтез, структура и теплофизические свойства германата $NdGaGe_2O_7$ // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 5. С. 581–585. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20050074>
37. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Крылова А.С., Александровский А.С., Иртюго Л.А., Белецкий В.В., Денисов В.М. Синтез, кристаллическая структура, люминесценция и теплофизические свойства $TbGaGe_2O_7$ // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 1. С. 76–79. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2021.01.50401.190>
38. Иртюго Л.А., Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Денисов В.М., Александровский А.С., Белецкий В.В., Сивкова Е.Ю. Синтез, кристаллическая структура, оптические и термодинамические свойства $PrAlGe_2O_7$ // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1165–1170. <https://doi.org/10.31857/S0044453721080124>
39. Ozaki T. Variationally Optimized Atomic Orbitals for Large-Scale Electronic Structures // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2003. V. 67. № 15. P. 155108-1–155108-5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155108>
40. Ozaki T., Kino H. Numerical Atomic Basis Orbitals from H to Kr // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2004. V. 69. № 19. P. 195113-1–195113-19. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113>
41. Ozaki T., Kino H. Efficient Projector Expansion for the Ab Initio LCAO Method // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2005. V. 72. № 4. P. 045121-1–045121-8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.045121>
42. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>