

Влияние эффектов электронного конфайнмента на ширину запрещенной зоны почти монокристаллических слоев EuS_2

Е. А. Екимов⁺, С. Н. Николаев*, М. В. Кондрин⁺¹⁾, В. С. Кривобок^{*×1)}

⁺ Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

* Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

× Московский физико-технический институт, 141701 Долгопрудный, Россия

Поступила в редакцию 30 мая 2023 г.

После переработки 19 июля 2023 г.

Принята к публикации 21 июля 2023 г.

Дисульфид европия является слоистым полупроводником с квази-ионным типом связи. Ранее было продемонстрировано, что механическим расщеплением из этого материала можно создавать почти монокристаллические пленки. В данной работе с помощью первопринципных расчетов установлена энергетически наиболее выгодная структура монокристаллических пленок и исследовано поведение запрещенной зоны в зависимости от количества монослоев в пленке. Для установления роли нелокальных поправок и поправок, связанных со спин-орбитальным взаимодействием, результаты расчетов сравнивались с экспериментальной оценкой положения прямого края фундаментального поглощения объемных кристаллов по спектрам горячей фотолюминесценции и микроотражения. Установлено, что непрямой характер запрещенной зоны сохраняется и в тонких пленках. При этом оказалось, что эффекты конфайнмента (размерной локализации электронов) вызывают неоднородное уширение запрещенной зоны по объему зоны Бриллюэна. На границах зоны Бриллюэна ширина щели практически не меняется между объемным материалом и его пленками, а значительное изменение происходит только в центре зоны Бриллюэна. В пленках EuS_2 толщиной порядка 10 монокристаллических слоев предсказана сингулярность плотности состояний, вызванная выравниванием энергии для D и E_0 точек зоны Бриллюэна.

DOI: 10.31857/S1234567823160073, EDN: iugkya

1. Введение. В последнее время пристальное внимание приковано к поведению монокристаллических слоев различных материалов, в первую очередь, таких как графен и дихалькогениды переходных (и пост-переходных) металлов [1–7]. В первую очередь этот интерес обусловлен возможностью создания гетероструктур с необычными электронными и спиновыми свойствами путем физического наложения одного монокристаллического слоя поверх другого [8]. В таком подходе неявно предполагается, что монокристаллические слои в материале связаны ван-дер-Ваальсовыми силами. Это значительно облегчает задачу расщепления материала на монокристаллические слои. Вместе с тем, среди слоистых материалов имеются материалы, связанные ионными и ковалентными связями (квазионные материалы), которые тоже могут быть подвергнуты почти монокристаллическому расщеплению. Под почти монокристаллическим мы подразумеваем возможность расщепления материала до толщин, сравнимых с размером элементарной кристаллической ячейки.

К числу таких материалов относятся дихалькогениды редкоземельных элементов (в частности дисульфиды) [9–27]. Несмотря на практически синонимическое название с дихалькогенидами переходных металлов, их структура существенно отличается, и вместо ван-дер-Ваальсовых связанных слоев с тригональной симметрией внутри слоя они состоят из ионно связанных двойного катионного слоя $[\text{RE} - \text{S}]$ с тетрагональной симметрией, разделенного слоем из определенным образом упорядоченного анионного слоя, состоящего из связанных одинарной ковалентной связью анионов димеров серы $[\text{S}_2]$. В качестве примера, структура недавно синтезированного EuS_2 с моноклинной сингонией (обусловленной упорядочением димеров серы) [28] приведена на рис. 1. Относительный заряд слоя $[\text{RE} - \text{S}]$ равен +1, в то время как относительный заряд слоя $[\text{S}_2] = -2$, так что элементарная ячейка, состоящая из двух катионных и одного анионного слоя, электрически нейтральна. Отметим также, что дихалькогениды редкоземельных элементов привлекали внимание исследователей довольно давно, но только недавно бы-

¹⁾ e-mail: mkondrin@hppi.troitsk.ru; kolob7040@gmail.com

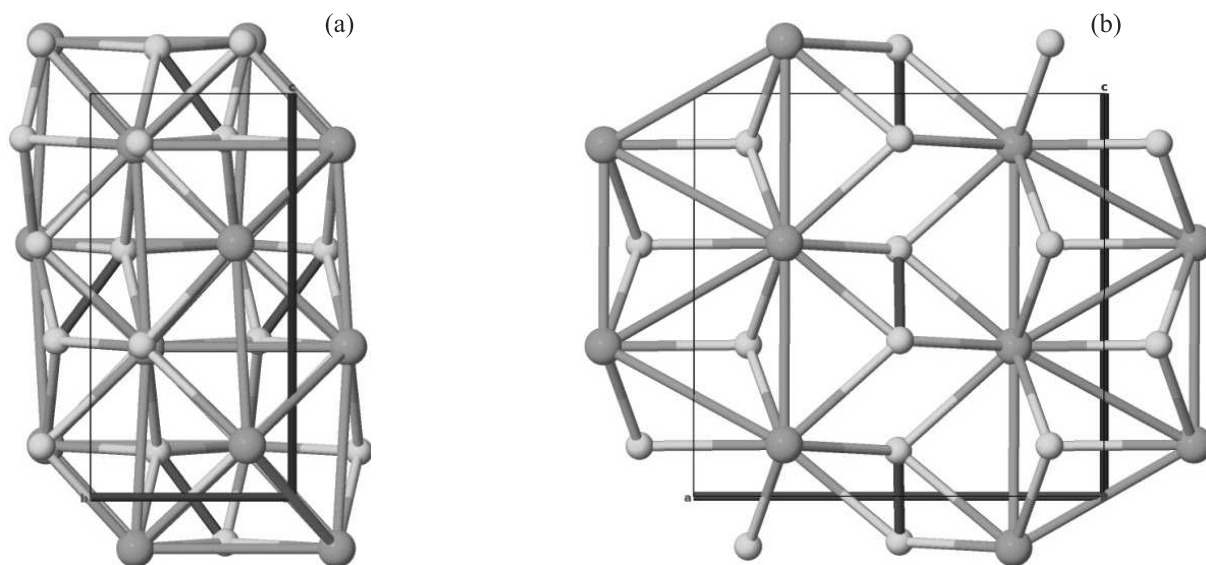


Рис. 1. (Цветной онлайн) Кристаллическая структура EuS_2 . Панель (a) показывает структуру соединения перпендикулярно слоям, вдоль которых происходит расщепление, панель (b) – вдоль слоев. Изумрудные большие сферы отвечают атомам редкоземельного элемента, маленькие желтые – атомам серы. Красным цветом отмечена единственная ковалентная связь в этих квази-ионных соединениях, связывающая димеры серы

ла продемонстрирована возможность их расщепления (на примере все того же EuS_2) до почти монокатомных слоев [28], что открывает перспективы их использования в качестве материала для создания квази-ионных гетероструктур.

Исследование почти монокатомных слоев представляет интерес также с точки зрения изучения эффектов электронной локализации (конфайнмента), которые приводят к существенному отличию электронных свойств объемных материалов по сравнению с их почти монокатомными слоями [1]. В частности, известно, что в то время как некоторые диалкогениды переходных металлов обладают непрямой запрещенной зоной, то у их почти монокатомных слоев щель, помимо того что она отличается по величине, является прямой [1], что важно для оптоэлектрических приложений. Поэтому варьирование толщины почти монокатомных слоев открывает широкие перспективы по манипулированию запрещенной зоной.

Вместе с тем для квази-ионных полупроводников первым не очевидным моментом является сама структура почти монокатомной пленки. В отличие от ван-дер-Ваальсовых монослоев, где расщепление происходит по очевидно самой слабой (ван-дер-Ваальсовой) связи, для квази-ионного монослоя выяснение структуры монослоя требует сравнительного анализа различных потенциально возможных структур. Также для диалкогенидов редкоземельных элементов важным фактором является учет спин-орбитального взаимодействия, который существенно

сказывается на величине запрещенной зоны, вплоть до его знака (полупроводник/металл).

В данной статье мы провели *ab initio* исследование ширины запрещенной зоны тонких пленок одного из представителей класса диалкогенидов редкоземельных элементов EuS_2 для двух различных толщин пленок (одинарной и двойной) и осуществили их сравнение с шириной запрещенной зоны в объемном материале. Хотя показано, что щель остается непрямой, но вместе с тем оказывается, что уширение запрещенной зоны в тонких пленках происходит неоднородно, и сильнее всего щель меняется в центре зоны Бриллюэна, в то время как на границах зоны щель практически не меняется. Это заставляет задуматься о поведении запрещенной зоны в других диалкогенидах редкоземельных элементов и возможности создания монослоев с прямой запрещенной зоной в них.

2. Методы. В наших *ab initio* расчетах был использован пакет QuantumESPRESSO [29]. Для вычислений методом функционала плотности был использован Perdew–Burke–Ernzerhof обменно-корреляционный функционал с “мягкими” релятивистскими PAW (*projected augmented waves*) псевдопотенциалами с энергией обрезания 40 Ридберг и энергией обрезания электронной плотности 280 Ридберг. Выбор псевдопотенциалов был в основном обусловлен наличием только такого типа потенциала для европиевых атомов. Для интегрирования по зоне Бриллюэна была использована

несмещенная $1 \times 8 \times 4$ решетка Монкхорста–Пэка (Monkhorst–Pack) для вычислений тонких пленок и $4 \times 8 \times 4$ для объемного материала. Первая координата соответствует разбиению вдоль наиболее длинной оси (нормальной к поверхности пленок оси a). В процессе вычислений выполнялась оптимизация положения ионов и размеров ячейки (при фиксированном значении длины элементарной ячейки вдоль оси a), пока остаточная сила на каждый атом не превышала 0.001 Ридберг/бор и дополнительное механическое напряжение не превышало 0.5 кбар. Для расчета отдельного слоя он помещался в периодическую структуру, разделенную вакуумным слоем толщиной больше 10 Å, чтобы пресечь учет сомнительного взаимодействия между слоями.

Для эмпирической оценки нелокальных поправок и поправок, связанных со спин-орбитальным взаимодействием, были проведены экспериментальные исследования, направленные на поиск спектральных особенностей в диэлектрической функции пленок EuS_2 . Мы использовали сравнительно толстые (объемные) пленки, так как для них доступны более простые методы оценки частотной зависимости показателя преломления. Кроме того, для толстых пленок существенно меньше роль поверхностной безызлучательной рекомбинации носителей. Процедуры получения пленок и их размещения на стандартных Si/SiO_2 описаны в работе [28]. Основной упор был сделан на измерениях спектров микроотражения и низкотемпературной фотолуминесценции. Описание используемого экспериментального стенда представлено в работе [30].

3. Объемный EuS_2 . Результаты расчетов зонной структуры вблизи запрещенной зоны объемного образца EuS_2 приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, объемным образцам свойственна непрямая запрещенная зона. Необычным свойством объемных образцов EuS_2 является то, что потолок валентной зоны находится на границе зоны Бриллюэна, в то время как дно зоны проводимости находится в центре зоны (Гамма точке). Заметим, что ранее подобная конфигурация максимумов и минимумов валентной зоны и зоны проводимости была получена для соединения PrS_2 методом *linear muffin-tin orbitals* [31]. По всей видимости, такая конфигурация зон затрудняет экспериментальное определение величины прямой щели, поскольку оптическое поглощение, свойственное материалам с непрямой щелью, предполагает наличие особенности возбуждений в какой-то определенной точке зоны Бриллюэна (например, как в полупроводниках с алмазной структурой). Если рассматривать эту особенность, как минимальное

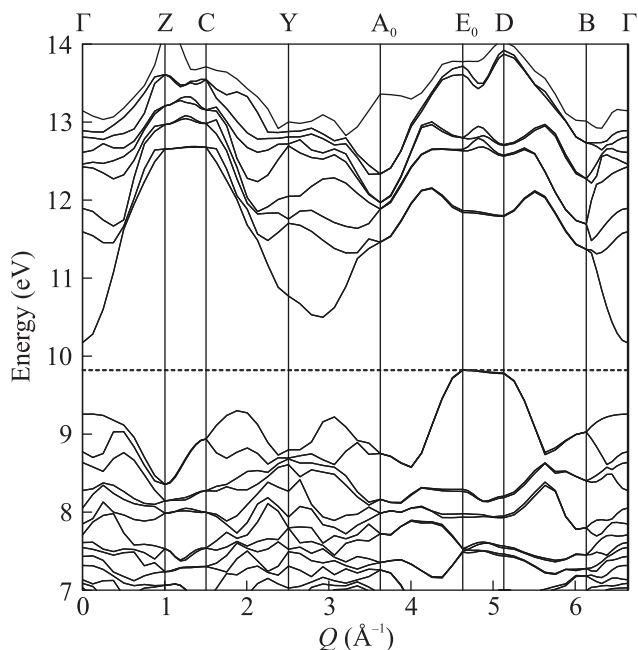


Рис. 2. Зонная структура вблизи запрещенной зоны объемного образца EuS_2 . Штриховые горизонтальные линии отмечают положение верхнего заполненного электронного уровня

(взятое по всей зоне Бриллюэна) значение прямого перехода, то он соответствует Гамма-точке, с расчетным значением примерно 1 эВ.

Известно, что первопринципные расчеты значительно занижают величину запрещенной зоны. Вместе с тем нелокальные поправки (возможные благодаря применению гибридных функционалов плотности, таких как HSE06), позволяют компенсировать этот недостаток и получить значения энергий возбуждения, близкие к экспериментальным. К сожалению, для EuS_2 такая процедура не представляется возможной, поскольку, помимо нелокальных поправок, следует учитывать также спин-орбитальное взаимодействие, одновременный учет которых в рамках одного пакета QuantumEspresso в настоящее время невозможен. Вместе с тем “пошаговый” учет этих двух вкладов позволяет примерно оценить величину запрещенной зоны.

Без всяких коррекций в результате расчета методом обобщенного градиента плотности (*generalized gradient approximation*, GGA) величина непрямой запрещенной зоны EuS_2 отрицательна и равна -0.1 эВ (материал является металлом). Без учета спин-орбитального взаимодействия (но с учетом нелокальных поправок методом HSE06) ширина непрямой запрещенной зоны становится равной 0.5 эВ [28]. Если считать, что этот вклад “суммируется” с вкладом от спин-орбитального взаимодействия, который при-

водит к уширению не прямой запрещенной зоны до 0.35 эВ (см. рис. 2), то последовательный учет этих двух вкладов приводит к расчетному значению ширины не прямой запрещенной зоны, равной 1.05 эВ. Это несколько выше, но тем не менее сравнимо с величиной щели, полученной из электротранспортных измерений и равной 0.9 эВ [28]. Таким образом, мы приходим к выводу, что для получения экспериментальных значений из величины запрещенной зоны полученной из расчета с учетом спин-орбитального взаимодействия (что проделано в настоящей работе), к рассчитанному значению следует добавить поправку 0.55–0.7 эВ. Это приводит нас к результату, что ширина прямой запрещенной зоны EuS_2 в Гамма точке 1.6–1.75 эВ. Данный вывод качественно согласуется с экспериментальными оценками (~ 1.8 эВ) ширины прямой запрещенной зоны EuS_2 , сделанными на основе анализа спектров горячей фотolumинесценции и микроотражения.

Рисунок 3а иллюстрирует типичные осцилляции коэффициента отражения для пленок EuS_2 толщиной 1.15 и 1.59 мкм. Чтобы исключить артефакты, связанные с подложкой и регистрирующей системой, на рис. 3а приведены зависимости отношения спектров отражения в области с пленкой EuS_2 и в области без пленки (только подложка). Из представленных кривых рис. 3а следует, что в диапазоне длин волн $\lambda \approx 550$ –950 нм наблюдаются интерференционные минимумы и максимумы, постепенно затухающие с уменьшением λ . Таким образом, коэффициент поглощения EuS_2 увеличивается с ростом длины волны, причем заметный рост регистрируется при $\lambda > 700$ нм. В свою очередь, анализ спектрального положения интерференционных минимумов и максимумов позволяет рассчитать оптическую толщину пленок в зависимости от длины волны и, затем, рассчитать показатель преломления. Результаты соответствующих расчетов представлены на рис. 3б. Из этих расчетов следует, что действительная часть показателя преломления слабо меняется в диапазоне 690–950 нм, затем регистрируется постепенный рост. Таким образом, можно утверждать, что в коротковолновой области по отношению к $\lambda = 690$ нм включается резонансная особенность (особенности), характерные для прямого края фундаментального поглощения.

Сделанная оценка подтверждается измерениями спектров горячей микрофотolumинесценции при температуре 5 К, см. рис. 3с. Так как используемая Si/SiO_2 подложка при температуре 5 К также люминесцирует, на рис. 3с приведено отношение спектров излучения для двух областей – с пленкой и

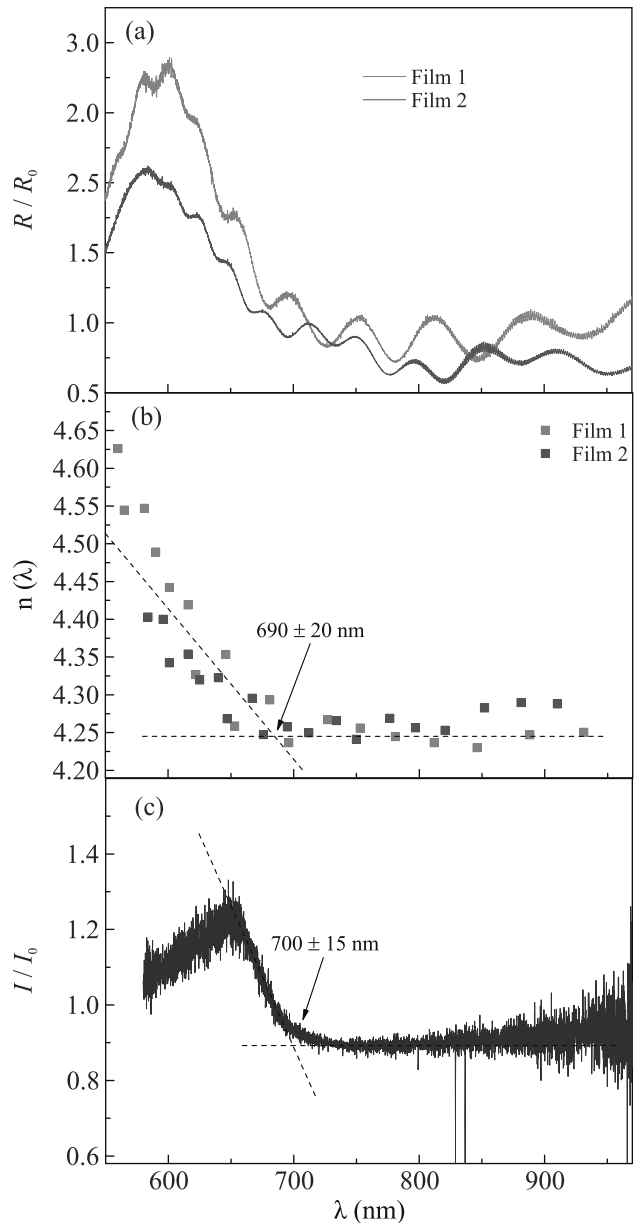


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Спектры микроотражения, записанные при комнатной температуре для пленки толщиной ≈ 1.15 мкм (зеленая кривая) и ≈ 1.59 мкм (красная кривая), нормированные на спектр микроотражения подложки. (б) – Зависимость показателя преломления пленок от длины волны. (с) – Отношение спектров микрофотolumинесценции в областях с пленкой EuS_2 и без нее записанные при температуре 5 К

без нее. Из представленных данных следует, что в области ≈ 700 –950 нм люминесценция определяется только Si/SiO_2 подложкой, в то время как в районе 550–700 нм регистрируется излучение пленки EuS_2 . Данное излучение следует отнести к горячей люминесценции, так как ширина запрещенной зоны EuS_2 расположена в районе 0.9 эВ. Из представленных на

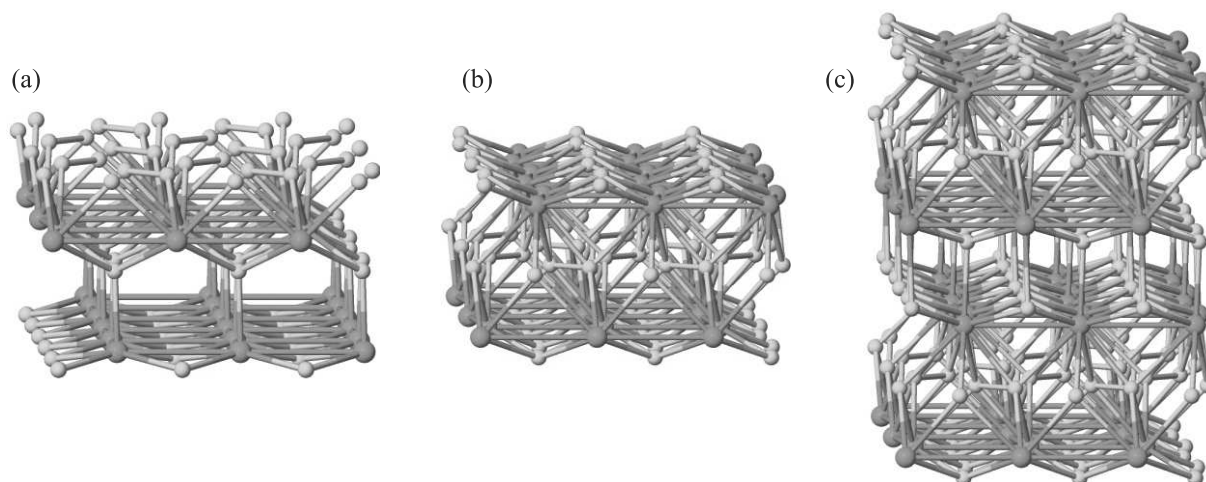


Рис. 4. (Цветной онлайн) Структура тонких пленок дисульфида европия. Панели (a) и (b) отвечают одинарным полярным и неполярным пленкам EuS_2 соответственно. На панели (c) показана двойная неполярная пленка. Изумрудные большие сферы отвечают атомам редкоземельного элемента, маленькие желтые – атомам серы

рис. 3 экспериментальных данных следует, что в случае объемных пленок EuS_2 комбинированная плотность состояний содержит особенность, ответственную за перегиб в частотной зависимости показателя преломления и пик горячей люминесценции, наблюдаемые в районе $\approx 690\text{--}700\text{ нм}$ (энергия кванта $1.77\text{--}1.8\text{ эВ}$). Данная особенность демонстрирует характерные черты сингулярности плотности состояний, типичной для прямого края фундаментального поглощения.

4. Ультратонкие пленки. Для вычисления относительных энергий одинарного слоя EuS_2 мы рассматривали две геометрии тонких пленок. Напомним, что структура объемного слоистого материала имеет моноклинную пространственную группу $P2_1/c$ с $Z = 4$ формульных единиц в элементарной ячейке. Заметим, что кристаллографическая ось a направлена перпендикулярно слоям, вдоль которых должно происходить расщепление на отдельные слои. Это обусловлено распределением заряда вдоль $[\text{Eu-S}]$ и $[\text{S}_2]$ плоскостей. Вместе с тем существуют два варианта расщепления на одинарные (т.е. толщиной в размер элементарной ячейки) слои – полярные и неполярные. В полярном случае двукратно заряженный анионный слой $[\text{S}_2]$ находится с одной стороны слоя, а два однократно заряженных катионных слоя $[\text{Eu-S}]$ с другой. В то же время возможен неполярный вариант расположения слоев – анионный слой $[\text{S}_2]$ зажат между двумя катионными слоями $[\text{Eu-S}]$. В обоих случаях электронейтральность слоя соблюдается. Два этих варианта показаны на рис. 4a, b.

Сразу заметим, что наиболее энергетически выгодным является неполярный вариант. При этом в

полярном варианте происходит существенное искажение атомных слоев (по сравнению с объемным вариантом), что, хоть и приводит к понижению энергии слоя, но не позволяет до конца компенсировать разницу с неполярным вариантом того же слоя. В итоге разница между полярным и неполярным вариантом одинарного слоя достигает разницы 240 мэВ в расчете на одну формульную единицу. Следовательно, можно сделать вывод, что при расщеплении на почти моноатомные слои образуются в основном неполярные пленки.

Помимо одинарного, нами также рассматривался двойной атомный слой (с двукратной толщиной атомарного слоя), который приведен на рис. 4c. Принимая во внимание вышесказанное, мы рассматривали только двукратные неполярные слои, считая, что их относительная энергетическая стабильность будет такой же, как и у одинарных слоев. Структура электронных уровней одинарного и двойного слоя EuS_2 приведена на рис. 5. Для вычисления электронных уровней отдельных слоев мы брали только путь в плоскости атомного слоя (отсюда меньшее количество узлов, по сравнению с объемным материалом, по которым вычислялась зонная структура). Отметим, что в результате широкого вакуумного зазора между отдельными слоями в периодической структуре, взятой для расчета, электронная дисперсия в направлении, перпендикулярном слоям, практически отсутствует, что позволяет нам проигнорировать направления зоны Бриллюэна, находящиеся вне слоя, поскольку они не несут дополнительной информации.

Как видно из рис. 2, уже в объемном материале наблюдается пологая дисперсия между E_0 и D точ-

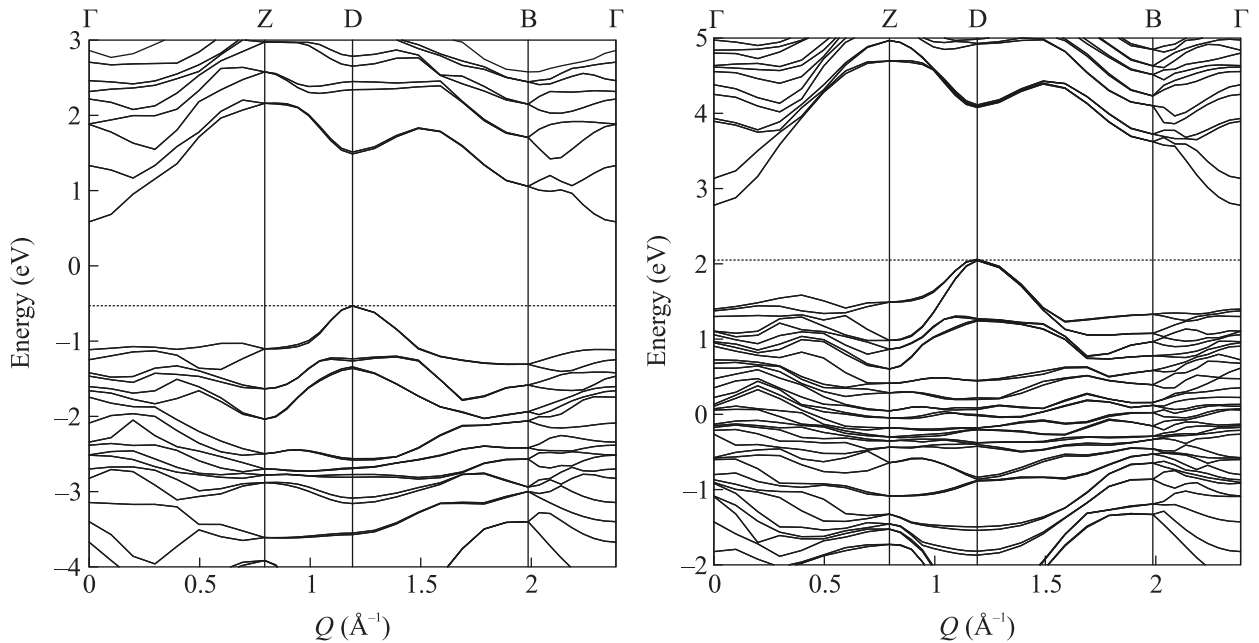


Рис. 5. Зонная структура вблизи запрещенной зоны в одинарном и двойном почти моно-атомных слоях EuS_2 . Штриховые горизонтальные линии отмечают положение верхнего заполненного электронного уровня

ками зоны Бриллюэна. В то же время, из рис. 4, 5 следует, что для монослоя и бислоя потолок валентной зоны расположен строго в D точке. Это означает, что в пленках с переходной толщиной (10 монослоев) будет неизбежно наблюдаться выравнивание энергии дырок с квазиимпульсом в окрестности E_0 и D точек. Таким образом, вблизи потока валентной зоны будет формироваться нестандартная сингулярность плотности состояний. Похожий эффект, вызванный уплотнением закона дисперсии валентной зоны вблизи Γ -точки, известен для пленок InSe толщиной несколько монослоев [30].

Вместе с тем, как следует из рис. 5, наиболее сильно эффект конфайнмента сказывается на поведении дна зоны проводимости в Гамма-точке и практически не приводит к изменению зонной структуры на границе зоны Бриллюэна. В качестве примера последнего факта удобно понаблюдать за величиной прямой щели в точке D (сравните рис. 2 и 5), где находится максимум валентной зоны тонких пленок. Как видно из этих рисунков, прямая щель в точке D равна 2 эВ (это расчетная величина, экспериментальная должна быть выше и равна 2.5–2.7 эВ). Такая же картина наблюдается для всех остальных точек на границе зоны Бриллюэна. Сильнее всего меняется дно зоны проводимости в центре зоны Бриллюэна, при этом относительное значение максимума валентной зоны в Гамма-точке по сравнению с значениями на границе зоны Бриллюэна практически не сдвигается. В результате можно сделать вывод, что

минимальная расчетная ширина прямой щели равна 1.38 эВ (непрямая – 0.7 эВ) для двойного слоя и 1.78 эВ (1.1 эВ) для одинарного слоя. Для экспериментальных значений следует (как было сказано ранее) ожидать большие значения. Как следует из приведенных данных, эффект конфайнмента (локализации электронной плотности внутри почти моноатомного слоя) приводит к уширению запрещенной зоны. При этом данный эффект наиболее сильно проявляется в сдвиге возбужденных одноэлектронных состояний в центре зоны Бриллюэна. Представляет интерес исследование поведения запрещенной зоны в других почти моноатомных слоях квазионных редкоземельных дихалькогенидов со сходной кристаллической структурой.

5. Выводы. Первопринципными расчетами было установлено, что почти моноатомные тонкие пленки моносulfида европия с пространственной группой $P2_1/c$, получаемые механическим расщеплением в эксперименте, представляют из себя неполярные пленки, расщепленные вдоль кристаллографической плоскости A. Эффект конфайнмента в одинарных и двойных (в качестве единицы размера использован параметр решетки вдоль оси a объемного материала) неполярных пленках приводит к неоднородному уширению запрещенной зоны по объему зоны Бриллюэна, причем непрямой характер зоны (как в объемном материале) сохраняется и в тонких пленках. Для пленок с толщиной 10 монослоев предсказана сингулярность плотности состояний

валентной зоны, вызванная выравниванием энергий в окрестности D и E₀ точек зоны Бриллюэна. При этом на границах зоны Бриллюэна величина запрещенной зоны меняется незначительно. Сильнее всего эффект конфайнмента сказывается на положении дна зоны проводимости в центре зоны Бриллюэна, которая приводит к уширению расчетной не прямой запрещенной зоны с 0.35 эВ в объемном материале до 1.1 эВ в одинарном слое. Полуэмпирические оценки экспериментальной величины запрещенной зоны приводят нас к значениям, которые выше расчетных значений на 0.55–0.7 эВ. Экспериментальные оценки прямого оптического перехода, полученные на толстых пленках EuS₂, показывают, что верхний предел неплохо описывает наблюдаемые значения. Поскольку кристаллическая структура дисульфида европия свойственна многим дихалькогенидам редкоземельных элементов, то наши расчеты ставят вопрос о существовании их тонких пленок с прямой запрещенной зоной.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 3-22-00444, раздел 4) и программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” (соглашение # 075-02-2021-1316 от 30.09.2021, экспериментальная часть в разделе 3).

1. A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, *Nano Lett.* **10**, 1271 (2010).
2. B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 147 (2011).
3. O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, and A. Kis, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 497 (2013).
4. Л. А. Чернозатонский, А. А. Артюх, *Успехи физических наук* **188**, 3 (2018).
5. М. М. Глазов, Е. Л. Ивченко, *Письма в ЖЭТФ* **113**, 10 (2021).
6. М. М. Махмудиан, А. В. Чаплик, *Письма в ЖЭТФ* **114**, 620 (2021).
7. V. S. Krivobok, E. A. Ekimov, M. V. Kondrin, S. N. Nikolaev, M. A. Chernopitssky, A. A. Deeva, D. A. Litvinov, and I. I. Minaev, *Phys. Rev. Materials* **6**, 094605 (2022).
8. K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. C. Neto, *Science* **353**, aac9439 (2016).
9. G. V. Samsonov and S. V. Radzikovskaya, *Russ. Chem. Rev.* **30**, 28 (1961).
10. A. Eliseev, V. Tolstova, and G. Kuzmicheva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **23**, 3171 (1978).
11. A. Eliseev and O. Sadovskaya, *Inorganic Materials* **13**, 1394 (1977).
12. G. Kuzmicheva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **39**, 412 (1994).
13. C. J. Müller, U. Schwarz, and T. Doert, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **638**, 2477 (2012).
14. C. Bartsch, E. Ahrens, and T. Doert, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **638**, 2491 (2012).
15. C. J. Müller, T. Doert, and U. Schwarz, *Zeitschrift für Kristallographie* **226**, 646 (2011).
16. C. J. Müller, U. Schwarz, P. Schmidt, W. Schnelle, and T. Doert, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **636**, 947 (2010).
17. P. Böttcher, T. Doert, H. Arnold, and R. Tamazyan, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* **215**, 246 (2000).
18. R. Tamazyan, H. Arnold, V. Molchanov, G. Kuzmicheva, and I. Vasileva, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* **215**, 346 (2000).
19. R. Tamazyan, H. Arnold, V. Molchanov, G. Kuzmicheva, and I. Vasileva, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* **215**, 272 (2000).
20. Y. Yanagisawa and S. Kume, *Mater. Res. Bull.* **21**, 379 (1986).
21. S. Benazeth, M. Guittard, and J. Flahaut, *J. Solid State Chem.* **37**, 44 (1981).
22. Y. Yanagisawa, F. Kanamaru, and S. Kume, *Acta Crystallographica Section B* **35**, 137 (1979).
23. J. Dugué, D. Carré, and M. Guittard, *Acta Crystallographica Section B* **34**, 403 (1978).
24. S. Smoes, J. Drowart, and J. Welter, *Thermodynamic study of the vaporization of europium sulfide by the mass spectrometric knudsen cell method*, in *Advances in mass spectrometry. Proceedings of the 7th international mass spectrometry conference held at Florence 30 August to 3 September 1976*, Heyden for the Institute of Petroleum, London (1978), p. 622.
25. Y. Yanagisawa and S. Kume, *Mater. Res. Bull.* **8**, 1241 (1973).
26. A. W. Webb and H. T. Hall, *Inorg. Chem.* **9**, 1084 (1970).
27. B. Kolesov and I. Vasilyeva, *Mater. Res. Bull.* **27**, 775 (1992).
28. E. A. Ekimov, S. N. Nikolaev, A. G. Ivanova, V. A. Sidorov, A. A. Shiryaev, I. I. Usmanov, A. L. Vasiliev, V. V. Artemov, M. V. Kondrin, M. A. Chernopitsskiy, and V. S. Krivobok, *CrystEngComm* **25**, 2966 (2023).
29. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al. (Collaboration), *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
30. S. Nikolaev, M. Chernopitssky, V. Bagaev, V. Krivobok, E. Onishchenko, K. Savin, A. Y. Klovov, S. Chentsov, and V. Martovitskiy, *J. Lumin.* **231**, 117812 (2021).
31. В. П. Жуков, Н. И. Медведева, И. Г. Васильева, В. А. Губанов, *Физика твердого тела* **32**(12), 3676 (1990).