

01,11

## Расчет фазовой диаграммы сплава TiZr и исследование тенденции к расслоению $\omega$ -фазы

© В.Ю. Трубицын, Е.Б. Долгушева

Физико-технический институт УрО РАН,  
Ижевск, Россия

E-mail: tvy@otf.pti.udm.ru

(Поступила в Редакцию 7 июня 2010 г.)

В рамках теории функционала электронной плотности и модели Дебая–Грюнайсена рассчитаны электронные, структурные и термодинамические свойства эквИАтомного сплава TiZr. Полученные в расчете значения параметров решетки  $a$  и  $c/a$  хорошо согласуются с экспериментальными данными для  $\alpha$ -,  $\omega$ - и  $\beta$ -фаз. Показано, что при атмосферном давлении и низких температурах стабильной является  $\omega$ -фаза, которая остается энергетически более выгодной вплоть до  $T = 600$  К. В области температур  $600 < T < 900$  К стабильной становится  $\alpha$ -фаза, а выше 900 К —  $\beta$ -фаза сплава TiZr. Построенная фазовая диаграмма качественно согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Исследована тенденция к расслоению эквИАтомного сплава TiZr в  $\omega$ -фазе. Показано, что в основном состоянии в эквИАтомном сплаве TiZr в  $\omega$ -фазе существует тенденция к упорядочению, а не к расслоению.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 07-02-00973-а и 10-02-96034-р-урал-а).

### 1. Введение

Экспериментально установлено, что система TiZr характеризуется полной растворимостью компонентов. В чистых титане, цирконии и в сплаве TiZr наблюдаются три фазы:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\omega$  [1–3]. Структурные  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения эквИАтомного сплава TiZr наиболее подробно исследованы в работе [1] методом дифференциального термического анализа (ДТА) при температурах до 1023 К и давлениях до 7 GPa. В результате было установлено, что температура  $\alpha$ – $\beta$ -перехода, равная при атмосферном давлении 852 К, под давлением уменьшается вплоть до точки тройного  $\alpha$ – $\beta$ – $\omega$ -фазового равновесия с координатами:  $P_{tr} = 4.9 \pm 0.3$  GPa,  $T_{tr} = 733 \pm 30$  К. При давлениях выше тройной точки  $\beta$ -фаза переходит непосредственно в  $\omega$ -фазу, а линия  $\beta$ – $\omega$ -равновесия имеет небольшой положительный наклон. Если образец охладить до комнатной температуры при давлении 6 GPa, а затем снять нагрузку, то при атмосферном давлении можно получить метастабильную  $\omega$ -фазу, которая при нагреве превращается в  $\alpha$ -фазу в интервале температур от 698 до 743 К. Охлаждение  $\beta$ -фазы в интервале давлений 2.8–4.8 GPa приводит к возникновению двухфазной смеси: стабильной  $\alpha$  и метастабильной  $\omega$ . В работе [3] были исследованы структурные превращения  $\alpha \rightarrow \omega$  образцов сплава TiZr, подвергнутых воздействию сдвиговой деформации под давлением до 9 GPa при температурах 300 и 77 К. Авторы работы [3] пришли к заключению, что в эквИАтомном TiZr сплаве линия  $\alpha$ – $\omega$ -равновесия расположена на  $P$ – $T$ -диаграмме в области 6.6 GPa. Там же в приближении регулярных растворов была построена фазовая диаграмма TiZr и вычислены координаты тройной точки ( $P = 8.5$  GPa,  $T = 693$  К). Как видим,

эти значения существенно отличаются от полученных в работе [1].

Подробные исследования, проведенные в [4], показали, что в области высоких давлений и температур существуют две  $\omega$ -фазы, различающиеся атомным объемом примерно на 14%. Авторы этой работы предположили существование бездиффузионного изоморфного превращения, связанного с изменением электронной структуры сплава. По их мнению, сильное различие атомных объемов двух фаз указывает на наличие  $s$ – $d$ -электронного перехода в  $\omega$ -фазе TiZr. Позднее в работе [5] экспериментально было обнаружено фазовое расслоение гексагональной  $\omega$ -фазы TiZr. Распад  $\omega \rightarrow \omega_1 + \omega_2$  был зафиксирован после длительной термической обработки при  $P = 5.5 \pm 0.6$  GPa и  $T = 440 \pm 30^\circ\text{C}$ . Там же было высказано предположение о том, что в широком интервале концентраций при давлении выше точки тройного равновесия в сплаве  $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}$   $\omega$ -фаза может существовать только как метастабильная, сохраняющаяся вследствие низкой диффузионной подвижности компонентов. Распад твердого раствора TiZr в  $\omega$ -фазе на две  $\omega$ -фазы различного состава был использован для альтернативного объяснения экспериментальных результатов, полученных в работе [4].

Расчеты электронной структуры, а также структурных превращений эквИАтомного сплава TiZr никем ранее не проводились. В настоящей работе приведены результаты наших теоретических расчетов электронных, структурных и термодинамических свойств эквИАтомного сплава TiZr в рамках теории функционала электронной плотности и модели Дебая–Грюнайсена. А также исследована тенденция к расслоению упорядоченного эквИАтомного сплава TiZr в  $\omega$ -фазе.

## 2. Метод расчета

Расчеты электронной структуры и полной энергии были проведены скалярно-релятивистским полнопотенциальным линейризованным методом присоединенных плоских волн (FP-LAPW) с использованием WIEN2K пакета [6]. Чтобы обеспечить требуемую точность вычисления полной энергии, использовались следующие параметры: число плоских волн  $RK_{\max} = 7$ , общее число  $k$ -точек в зоне Бриллюэна — 3000, 3000, 600 для  $\beta$ -,  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз соответственно. Полная и парциальная плотности состояний были получены с помощью модифицированного метода тетраэдров [7]. Для всех фаз и давлений атомные радиусы выбирались одинаковыми: 2.42 а.е. — в Zr и 2.26 а.е. — в Ti.

На рис. 1 изображены кристаллические структуры  $\beta$ -,  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз эквиаотного TiZr-сплава, используемые в расчете. Из рисунка видно, что  $\beta$ -фаза имеет структуру типа CsCl с атомами Zr в узлах куба и атомом Ti в центре, а  $\alpha$ -фаза — гексагональную плотноупакованную решетку, элементарная ячейка которой содержит по одному атому Zr и Ti. Для описания  $\omega$ -структуры мы использовали гексагональную решетку с шестью атомами на ячейку (элементарная ячейка  $\omega$ -фазы, удвоенная по оси  $z$ ). В последнем случае

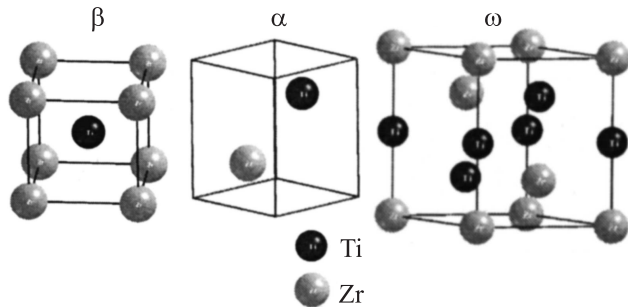


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\beta$ -,  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз эквиаотного сплава TiZr.

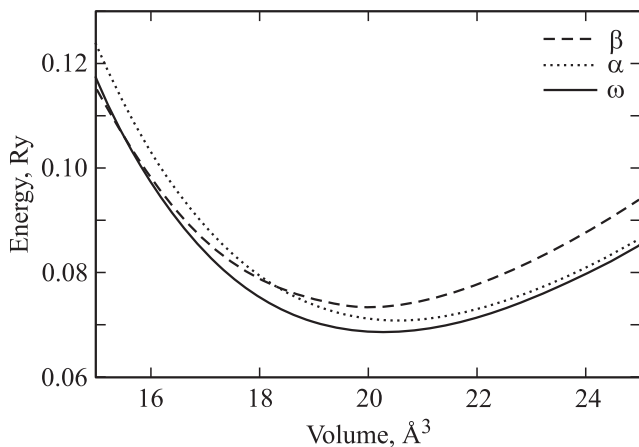


Рис. 2. Зависимость полной энергии эквиаотного сплава TiZr от объема для  $\beta$ -,  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз.

Равновесные значения параметров решеток TiZr в атомных единицах

Фаза	$a_{\text{calc}}$	$(c/a)_{\text{calc}}$	$a_{\text{exp}} [1]$	$(c/a)_{\text{exp}} [1]$	$a_{\text{exp}} [3]$	$(c/a)_{\text{exp}} [3]$
$\beta$	6.457	1	—	1	—	—
$\alpha$	5.860	1.583	5.866	1.583	—	—
$\omega$	9.122	0.617	9.152	0.617	9.131	0.616

положения атомов и их тип выбирались следующим образом:  $(0, 0, 0)$  — Zr,  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$  — Ti,  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$  — Zr,  $(0, 0, \frac{1}{2})$  — Ti,  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4})$  — Zr,  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})$  — Ti. Таким образом,  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазы представлялись чередующимися вдоль оси  $z$  слоями Ti и Zr, а в  $\omega$ -фазе слои Ti и Zr разделялись смешанными Ti–Zr-слоями.

В гексагональных структурах ( $\alpha$  и  $\omega$ ) была проведена оптимизация отношения  $c/a$  для экспериментальных значений объемов. В дальнейшем при расчетах зависимости полной энергии от объема кристалла отношение  $c/a$  считалось неизменным. В таблице приведены рассчитанные и экспериментальные [1] равновесные значения параметров решетки для всех фаз TiZr-сплава.

Из таблицы видно, что полученные в нашем расчете значения параметров решетки  $a$  и  $c/a$  хорошо согласуются с экспериментальными данными. Наибольшие расхождения наблюдаются для постоянной решетки  $\omega$ -фазы. Однако здесь необходимо подчеркнуть, что в работе [1] параметры решетки определялись для метастабильной  $\omega$ -структуры при атмосферном давлении, а в работе [3] — для образцов, деформированных под давлением.

Расчеты полной энергии для каждой структуры проводились при семи значениях объема ячейки, затем полученные данные интерполировались с помощью метода, предложенного Моруци [8]. Такая интерполяционная схема совместно с моделью Дебая–Грюнайзена позволяет неявно включить ангармонические эффекты. Полученные кривые зависимости полной энергии электронной подсистемы от объема приведены на рис. 2. Здесь нуль отсчета соответствует значению энергии  $-8906.0$  Ry.

Как видно из рисунка, минимум энергии в основном состоянии приходится на  $\omega$ -фазу, а при значении объема  $V = 15 \text{ \AA}^3$  энергетически более выгодной становится  $\beta$ -фаза. Аналогичная ситуация наблюдалась и в чистых Ti и Zr. Однако разность между энергиями  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз в TiZr составляет  $\Delta E_{\alpha-\omega} = 6$  mRy, а в чистых Ti и Zr всего лишь 0.8 и 1 mRy соответственно. Отсюда можно сделать вывод, что в эквиаотном сплаве TiZr область стабильности  $\omega$ -фазы по температуре должна быть значительно больше, чем в чистых металлах Ti и Zr. Равновесные значения объемов для  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\omega$ -фаз соответственно равны:  $V_{\text{eq}} = 20.47, 19.97$  и  $20.52 \text{ \AA}^3$ .

На рис. 3 приведены зависимости свободной энергии от объема при различных значениях температуры и нулевом давлении. Свободная энергия сплава TiZr рассчитывалась в модели Дебая–Грюнайзена с учетом

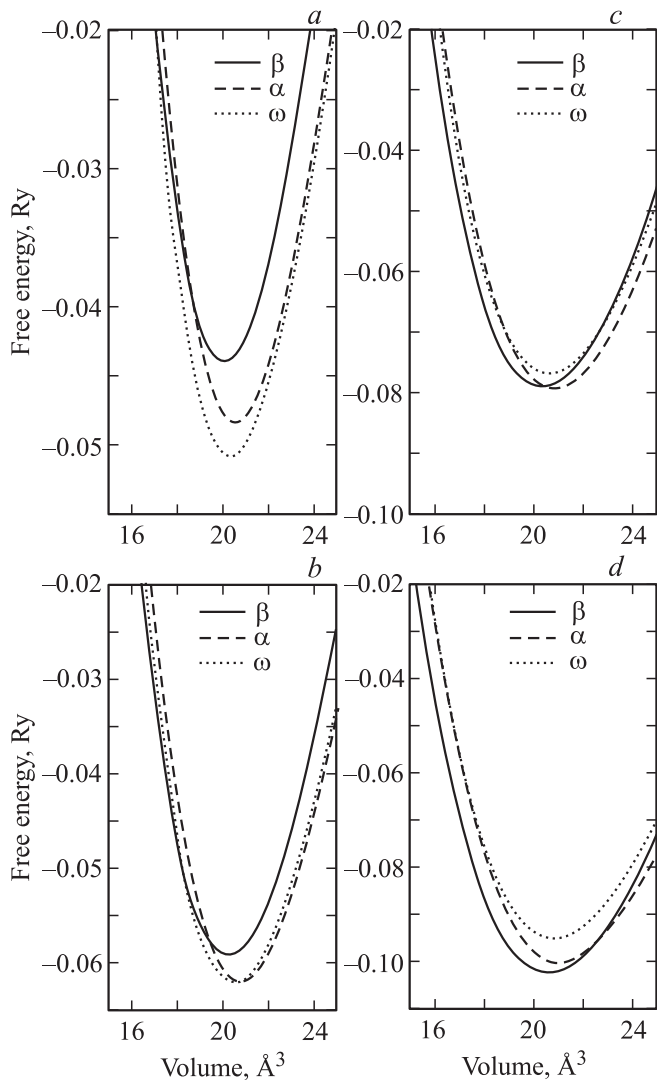


Рис. 3. Свободная энергия  $\beta$ -,  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз TiZr при температурах 300 (a), 600 (b), 900 (c) и 1200 (d).

вкладов от электронной энтропии. Методика расчета последней подробно описана в работе [9]. Как видно из рисунка, при различных значениях температуры изменяются соотношения между энергиями структур. Так, при температуре 300 К, как и в основном состоянии, минимум энергии приходится на  $\omega$ -фазу, которая остается энергетически более выгодной вплоть до  $T = 600$  К. В области температур  $600 < T < 900$  К стабильной становится  $\alpha$ -фаза, а выше 900 К —  $\beta$ -фаза TiZr-сплава.

### 3. Фазовая диаграмма

На рис. 4 приведена фазовая диаграмма  $P-T$ , построенная на основе анализа потенциалов Гиббса для различных модификаций TiZr-сплава. Результаты расчета изображены сплошной линией. Пунктиром обозначены экспериментальные линии равновесия между  $\alpha$ -,  $\beta$  и  $\omega$ -фазами TiZr, полученные в работе [1]. Эксперименталь-

ные значения давлений для  $\alpha$ - $\omega$ -перехода при комнатной температуре взяты из работ [2,3], для  $\omega$ - $\beta$ -перехода — из [2].

Можно отметить хорошее совпадение координат точки тройного равновесия, полученных в расчете ( $P_{\text{теор}} = 4.2$  ГПа,  $T_{\text{теор}} = 720$  К), с экспериментальными значениями  $P_{\text{exp}} = 4.9 \pm 0.3$  ГПа,  $T_{\text{exp}} = 733 \pm 30$  К [1]. При нулевом давлении вычисленное значение температуры  $\beta$ - $\alpha$ -перехода равно  $T_{\beta-\alpha}^{\text{теор}} = 943$  К. Это выше экспериментального значения  $T_{\beta-\alpha}^{\text{exp}} = 852$  К, определенного в работе [1] как среднее значение между температурами начала перехода при нагреве и охлаждении. Необходимо отметить, что в TiZr сплаве при  $\alpha$ - $\beta$ -превращении наблюдается значительный гистерезис. При атмосферном давлении максимумы тепловых пиков на кривых ДТА приходятся на  $T \sim 912$  К при нагреве и  $T \sim 810$  К при охлаждении с типичной шириной пика  $\Delta T \sim 40$  К. Учитывая это, можно считать результаты расчета линии равновесия между  $\alpha$ - $\beta$ -фазами в модели Дебая-Грюнайсена вполне удовлетворительными.

Наибольшие расхождения между теоретическим расчетом и известными экспериментальными данными наблюдаются для  $\alpha$ - $\omega$ -перехода. В работе [3] было оценено давление, при котором происходит этот переход при комнатной температуре:  $P_{\alpha-\omega}^{\text{exp}} = 6.6$  ГПа. Следует отметить, что точка равновесия  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз определялась при воздействии сдвиговой деформации под давлением до 9 ГПа, хотя известно, что сдвиговая деформация приводит к понижению давления, при котором начинается фазовый переход. Очевидно, по этой причине авторам работы [3] не удалось получить  $\alpha$ - $\omega$ -переход при комнатной температуре в квазигидростатических условиях. В работе [2] методом дифракции рентгеновских лучей показано, что  $\alpha$ -фаза TiZr остается стабильной и един-

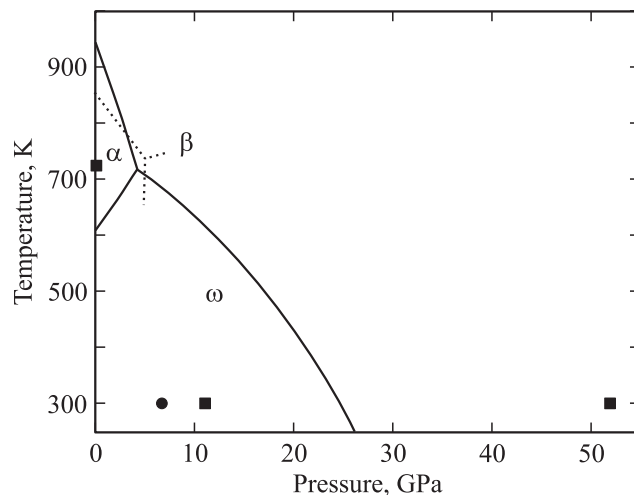


Рис. 4.  $P-T$ -фазовая диаграмма эквиатомного сплава TiZr. Сплошные линии — результаты расчета. Пунктирные линии построены по экспериментальным данным [1]. Экспериментальные значения давлений при комнатной температуре взяты из работ [3] (кружок) и [2] (квадраты).

ственной фазой при воздействии квазигидростатического давления вплоть до 12.2 GPa. И только с 15.5 GPa доминирующей становится  $\omega$ -фаза, которая остается стабильной до 56.9 GPa. При давлениях выше 56.9 GPa происходит переход в фазу высокого давления с ОЦК-решеткой.

Как видно из рис. 4, в расчете при атмосферном давлении и невысоких (до 610 K) температурах стабильной является  $\omega$ -фаза и соответственно отсутствует  $\alpha$ - $\omega$ -переход при комнатной температуре. Заметим, что в наших расчетах фазовых диаграмм для чистых Ti [10] и Zr [11] при атмосферном давлении и комнатной температуре стабильной является  $\alpha$ -фаза, а  $\omega$ -фаза стабильна только под давлением, что полностью соответствует экспериментальным данным. То, что в TiZr-сплаве  $\omega$ -фаза при нормальных условиях является энергетически более выгодной, непосредственно следует из сравнения вычисленных свободных энергий (рис. 3), причем, разность между энергиями  $\alpha$ - и  $\omega$ -структур в эквивалентной сплаве TiZr почти в пять раз больше, чем в чистых титане и цирконии.

Расхождения между экспериментом и теорией могут быть связаны с тем, что расчет проводился для идеальных кристаллических структур (рис. 1), в то время как экспериментальные образцы содержали дефекты. В частности, в работе [3] показано, что в TiZr-сплаве, деформированном сдвигом под давлением,  $\omega$ -фаза представляет собой скопления вытянутых частиц с характерными размерами 3–5 nm и длиной 15–30 nm. Если частицы  $\omega$ -фазы находятся в крупном зерне  $\alpha$ -фазы, то они располагаются в основном по его границам. В работе [1] также отмечается, что различное состояние дефектной структуры в образцах, обработанных перед измерениями разными способами, оказывает заметное влияние на протекание структурных превращений. Разумеется, в *ab initio* расчетах нет возможности смоделировать реальную структуру с дефектами.

Косвенным подтверждением правильности наших результатов могут служить следующие экспериментальные факты: во-первых, метастабильная  $\omega$ -фаза была получена при атмосферном давлении в результате охлаждения  $\beta$ -фазы под давлением 6 GPa с последующей разгрузкой при комнатной температуре. Во-вторых, между 2.2 и 4.8 GPa при охлаждении  $\beta$ -фазы образуется двухфазная смесь стабильной  $\alpha$ - и метастабильной  $\omega$ -фаз. И наконец, установлено, что в TiZr-сплаве при атмосферном давлении с ростом температуры выше 698 K  $\omega$ -фаза переходит в  $\alpha$ -фазу [1]. В работе [3] приводится температура этого перехода при давлении  $P = 0.1$  МПа, равная  $T = 623$  K. Это значение только на 13 K отличается от рассчитанной нами температуры перехода  $\omega \rightarrow \alpha$ :  $T_P^{\omega \rightarrow \alpha} = 610$  K.

Приведенные факты, по нашему мнению, свидетельствуют о том, что в сплаве TiZr с идеальной кристаллической решеткой фазовая диаграмма должна выглядеть так, как она изображена на рис. 4. Разумеется, необходимо учитывать, что модель Дебая–Грюнайзена, использованная для расчета термодинамических потенциалов, является достаточно грубым приближением и,

безусловно, не может претендовать на хорошую точность, особенно при высоких температурах, когда значительную роль начинают играть ангармонические эффекты. Также отметим, что при комнатной температуре давление перехода  $\omega \rightarrow \beta$ , полученное в расчете, почти в 2 раза меньше экспериментального. Однако, поскольку температуры невысоки, эти расхождения не могут быть связаны с выбором модели Дебая–Грюнайзена для описания термодинамических свойств, а связаны, на наш взгляд, с отклонением реальных сплавов от идеальных периодических структур, которые использовались при расчете полной энергии в основном состоянии.

#### 4. Исследование тенденции к распаду

Для определения тенденции к распаду  $\omega$ -фазы TiZr в основном состоянии были проведены расчеты полной энергии для четырех типов структур (рис. 5). Структура I представляла собой чередующиеся по оси  $z$  слои чистого титана и циркония, разделенные одним смешанным Ti–Zr-слоем. Структура II представляла собой чередующиеся по оси  $z$  два слоя чистого титана и два слоя чистого циркония без промежуточного Ti–Zr-слоя. В случае III было выбрано по шесть слоев титана и циркония также без промежуточного Ti–Zr-слоя, и, наконец, в варианте IV пять слоев титана отделялись промежуточным Ti–Zr-слоем от пяти слоев циркония.

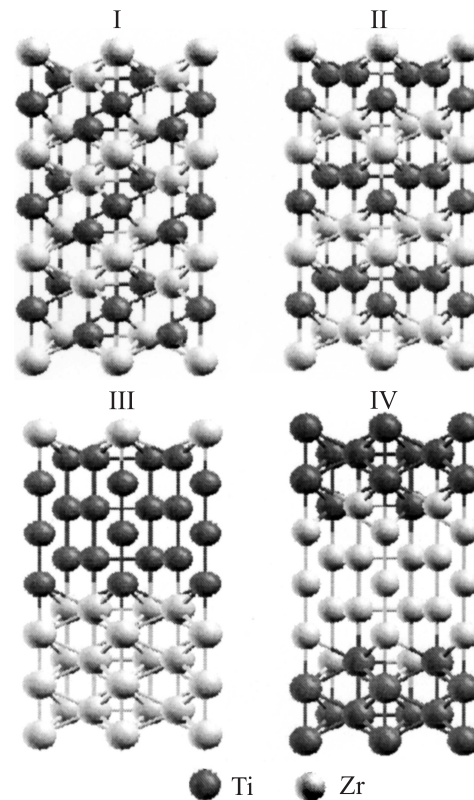
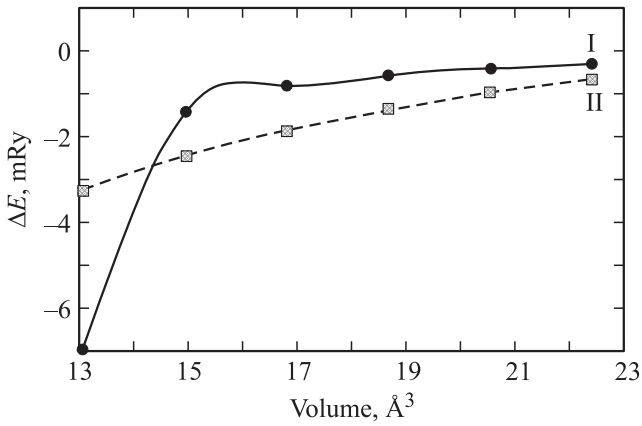


Рис. 5. Типы структур, рассмотренные при моделировании расслоения TiZr.





**Рис. 6.** Изменение энергии после релаксации решетке по сравнению с энергией идеальной  $\omega$ -фазы для структур I и II.

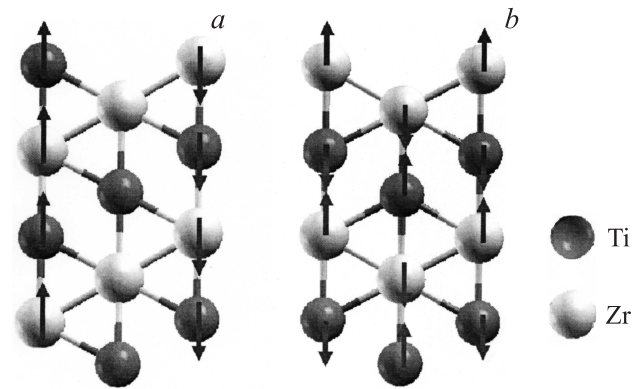
Расчеты полной энергии были проведены скалярно-релятивистским полнопотенциальным линейаризованным методом присоединенных плоских волн (FP-LAPW) с использованием пакета WIEN2K [6]. В первых двух вариантах число атомов на элементарную ячейку было равно шести (три атома титана и три — циркония). В вариантах III и IV число атомов в ячейке было равно 18 (по девять атомов каждого сорта). Для вариантов I и II была проведена структурная оптимизация отношения  $c/a$ , а также определены равновесные положения атомов (релаксация) с помощью процедуры минимизации сил, действующих на атомы.

Изменение энергии решетки  $\Delta E$  после релаксации в зависимости от объема элементарной ячейки приведено на рис. 6 для структур I и II. Здесь  $\Delta E = E_{\text{relax}} - E_0$ , где  $E_0$  — полная энергия системы при расположении атомов в узлах равновесной идеальной  $\omega$ -решетки, а  $E_{\text{relax}}$  — энергия системы после минимизации сил, действующих на атомы для заданного объема. При уменьшении объема изменение энергии  $\Delta E$  связано со смещением атомов из положения равновесия соответствующей идеальной  $\omega$ -решетки. Причем величина смещения зависит от объема и типа структуры. Для структуры типа I с наиболее равномерным распределением атомов титана и циркония при  $V < 15 \text{ \AA}^3$  происходит резкое уменьшение величины  $\Delta E$ , связанное со значительной перестройкой атомов. В двухслойной системе II такая перестройка в рассматриваемом интервале изменений объема не наблюдается.

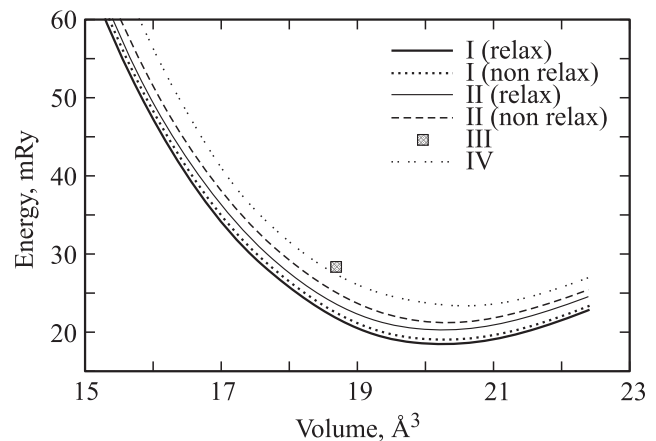
На рис. 7 изображены плоскости (110) для решеток типа I (a) и II (b) при  $V = 13 \text{ \AA}^3$ . Стрелками показаны направления смещений атомов после релаксации (ось  $z$  направлена вверх). Видно, что в обоих случаях смещения атомов направлены только по оси  $z$ . Причем в двухслойной системе II атомы титана и циркония смещаются в противоположные стороны, а в системе I цепочки атомов смещаются без деформации. Смещения, изображенные на рис. 7, a, соответствуют смещениям, характерным для перехода  $\omega \rightarrow \beta$ . Значение объема

$V \approx 15 \text{ \AA}^3$ , при котором начинается резкое уменьшение  $\Delta E$ , хорошо согласуется с результатом расчета стабильности фаз ( $V = 15.8 \text{ \AA}^3$ ), полученным из сравнения полных энергий  $\omega$ - и  $\beta$ -фаз TiZr (рис. 2). Приведенные данные позволяют сделать важный вывод о том, что величина давления, при котором происходит переход  $\omega \rightarrow \beta$ , существенно зависит от типа упорядочения в эквиатомном сплаве TiZr. И косвенно подтверждают наш вывод о том, что расхождения с экспериментом в положении линии  $\omega$ - $\beta$ -равновесия на рассчитанной в модели Дебая–Грюнаизена фазовой диаграмме (рис. 4) связаны с наличием неоднородностей в реальных сплавах TiZr, использованных при проведении экспериментов в работах [1–3].

На рис. 8 приведены зависимости полной энергии от объема для релаксированных и нерелаксированных структур типа I и II нерелаксированных — III, IV. Как выяснилось, релаксация не приводит к значительным изменениям энергии, как это можно видеть из сравнения кривых I(relax) и I(nonrelax). Поэтому для больших систем (III, IV) процедура релаксации не проводилась.



**Рис. 7.** Направления смещений атомов после релаксации решетки для структур типа I (a) и типа II (b).



**Рис. 8.** Полная энергия  $\omega$ -фазы TiZr для структур с различными типами расслоения, обозначенных римскими цифрами в соответствии с рис. 5.

Как видно из рисунка, во всем интервале изменений объема энергия минимальна для структуры I с наиболее равномерным распределением атомов титана и циркония. При увеличении расслоения (структура II) энергия системы повышается. Эта тенденция продолжается и при дальнейшем расслоении. В структуре типа IV пять слоев титана отделяются от пяти слоев циркония переходным смешанным слоем, а в структуре III имеется шесть слоев титана и циркония без переходного слоя. При увеличении толщины слоев чистых металлов (от одного до пяти) энергия системы значительно увеличивается. Наличие переходного слоя уменьшает полную энергию системы. Это следует из сравнения значений энергии при  $V \approx 18.5 \text{ \AA}^3$  для III и IV вариантов расчета (структура III на рисунке представлена только одной точкой).

## 5. Заключение

Таким образом, анализ полученных результатов расчетов показывает, что  $\omega$ -фаза TiZr в основном состоянии имеет тенденцию к упорядочению, а не к расслоению, как это предполагалось в работе [5]. Анализ кривых полной энергии показал, что учет температурных эффектов в модели Дебая–Грюнауэна не изменит соотношения между энергиями структур с различным типом расслоения и не может объяснить наблюдаемое в эксперименте появление двух  $\omega$ -структур. Нами не обнаружено существование каких-либо особенностей на кривых полной энергии, связанных с  $s-d$ -электронным переходом. И предположение о существовании изоструктурного перехода, связанного с изменением электронной структуры под давлением, высказанное в работе [4], также не подтверждается расчетом. На наш взгляд, возникновение при высоких температурах расслоения  $\omega$ -фазы эквиатомного сплава TiZr связано не с изменением электронной системы под давлением, а с особенностями динамики решетки. В частности, с наличием сильноангармонических колебательных мод, которые играют определяющую роль в стабилизации  $\omega$ -решетки чистых титана и циркония [12].

## Список литературы

- [1] И.О. Башкин, А.Ю. Пагнуев, А.Ф. Гуров, В.К. Федотов, Г.Е. Абросимова, Е.Г. Понятовский. ФТТ **42**, 163 (2000).
- [2] I.O. Bashkin, V.K. Fedotov, M.V. Nefedova, V.G. Tissen, E.G. Ponyatovsky, A. Schiwiek, W.B. Holzapfel. Phys. Rev. B **68**, 105 441 (2003).
- [3] В.В. Аксененков, В.Д. Бланк, Б.А. Кульницкий, Э.И. Эстрин. ФММ **69**, 154 (1990).
- [4] V.P. Dmitriev, L. Dubrovinsky, T.Le Bihan, A. Kuznetsov, H.-P. Weber, E.G. Poniatovsky. Phys. Rev. B **73**, 094 114 (2006).
- [5] И.О. Башкин, В.В. Шестаков, М.К. Сахаров, В.К. Федотов, Е.Г. Понятовский. ФТТ **50**, 1285 (2008).
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties/Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria (2001).
- [7] P. Boöchl, O. Jepsen, O.K. Anderson. Phys. Rev. B **49**, 16 2.2.3 (1994).
- [8] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, K. Schwarz. Phys. Rev. B **37**, 790 (1988).
- [9] O. Eriksson, J.M. Wills, D. Wallace. Phys. Rev. B **46**, 5221 (1992).
- [10] S.A. Ostanin, V.Yu. Trubitsin. J. Phys.: Cond. Matter **9**, L491 (1997).
- [11] S.A. Ostanin, E.I. Salamatov, V.Yu. Trubitsin. Phys. Rev. B **58**, R15962 (1998).
- [12] V.Yu. Trubitsin. Phys. Rev. B **73**, 214 303 (2006).