

Исследование структурных вакансий в монооксиде титана методом электронно-позитронной аннигиляции

© А.А. Валеева, А.А. Ремпель, W. Sprengel*, H.-E. Schaefer**

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

* Institute of Materials Physics, Graz University of Technology,
Graz, Austria

** Institut für Theoretische und Angewandte Physik, Universität Stuttgart,
Stuttgart, Germany

E-mail: valeeva@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 14 октября 2008 г.)

Методом электронно-позитронной аннигиляции выполнены исследования атомного локального окружения вакансий в нестехиометрическом монооксиде титана с составами в пределах от $\text{TiO}_{0.74}$ до $\text{TiO}_{1.26}$. Анализ спектров доплеровского уширения линии аннигиляционных гамма-квантов для титана и жидкого кислорода показал, что в монооксиде титана позитроны захватываются титановыми вакансиями. Экспериментально найдено, что время жизни позитронов в упорядоченном и неупорядоченном монооксидах титана TiO_y растет с увеличением содержания кислорода y и изменяется от 184 до 210 ps. На основе данных по плотности валентных электронов предсказано, что время жизни позитронов в свободном состоянии для стехиометрического монооксида титана составляет около 140 ps, а для позитронов, локализованных в кислородной вакансии, составляет около 170 ps. Описанный способ анализа спектров доплеровского уширения линии гамма-квантов позволяет определить тип и количество атомов, окружающих вакансию, а также исследовать фазовые превращения порядок—беспорядок в нестехиометрических соединениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-00056 а) и совместного немецко-русского проекта ДФГ-РАН (DFG-RAN) 436 RUS 113/780/0-1.

PACS: 78.70.Bj, 61.72.jd

1. Введение

В настоящей работе был использован метод электронно-позитронной аннигиляции, который является перспективным и наиболее значимым экспериментальным методом изучения твердых тел с точечными, линейными, протяженными и объемными дефектами. Этот локальный метод исследования электронной структуры твердых тел к тому же является чувствительным к незначительному количеству структурных вакансий в твердом теле — от 10^{-6} до 10^{-3} вакансий на атом [1]. Анализ результатов позволяет определить, какие дефекты содержит твердое тело, получить информацию о наличии или отсутствии в нем структурных вакансий, различить природу вакансий — моновакансии, дивакансии или же агломераты вакансий, а также оценить их электронное состояние во всем объеме исследуемого образца.

Из исследований аннигиляции позитронов в металлах [2], полупроводниках [3], нанокристаллах [4,5], аморфных материалах [6,7] и керамических веществах [8–11] известно, что позитроны могут захватываться вакансиями как в металлической, так и в неметаллической подрешетках, в вакансионных кластерах, границах зерен, дислокациях и т.д. В нестехиометрическом монооксиде титана у позитрона имеется выбор для аннигиляции позитрона, так как это соединение содержит огромное количество структурных вакансий как в металлической, так и в неметаллической подрешетке.

Целью настоящей работы является определение природы вакансий в неупорядоченном и упорядоченном монооксидах титана. Выясняется, происходит ли агломерация вакансий при упорядочении в монооксиде титана. Проводится изучение их электронного состояния в объеме твердого тела.

2. Эксперимент

Образцы нестехиометрического кубического монооксида титана TiO_y с разным содержанием кислорода у ($0.74 < y < 1.26$) синтезированы методом твердофазного спекания из смеси порошков металлического титана Ti и диоксида титана TiO_2 в вакууме 10^{-3} Pa при температуре 1770 K. Для достижения неупорядоченного состояния образцы отожжены в течение 3 h при температуре 1330 K, после чего ампулы с образцами были сброшены в воду, скорость закалки составляла 200 K/s. Для создания упорядоченного состояния закаленные образцы неупорядоченного монооксида титана были отожжены в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 3 h при температуре 1330 K и затем медленно охлаждены от 1330 до 300 K со скоростью 10 K/h. В результате отжига получены упорядоченные образцы только с моноклинной структурой. Проведенная структурно-химическая аттестация образцов показала, что с увеличением содержания кислорода в монооксиде титана ($\text{TiO}_{0.74}$ — $\text{TiO}_{1.26}$) параметр кристаллической ре-

шетки a_{B1} уменьшается с 0.4195 до 0.4166 nm, количество структурных вакансий в кислородной подрешетке уменьшается с 25 до 3 at.%, количество титановых вакансий увеличивается с 8 до 23 at.%. Подробнее о методе термообработки для получения неупорядоченного и упорядоченного состояний и о результатах аттестации полученных образцов сообщается в работе [12].

Для исследования структурных вакансий в неупорядоченном и упорядоченном монооксидах титана TiO_y в настоящей работе были использованы два метода позитронно-электронной аннигиляции: метод времени жизни позитронов и метод доплеровского уширения линии гамма-квантов. Время жизни позитронов в монооксиде титана было измерено $\gamma\gamma$ -спектрометром быстрого медленных совпадений. В качестве источника позитронов использовали радиоактивную соль $^{22}NaCl$, которую наносили на очень тонкую (0.8 μm) алюминиевую фольгу. Источник помещался между двумя образцами одинакового размера $8 \times 8 \times 1$ mm. Толщина образца была достаточной для того, чтобы все позитроны, попавшие в образец, аннигилировали в нем. Временное разрешение спектрометра времени жизни позитронов определялось на высокочистых эталонах Al и Si. Измеренные времена жизни позитронов в отожженном Al и монокристалле Si составляли 163 и 219 ps соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [13]. Полная ширина на половине высоты (FWHM) функции разрешения спектрометра составляла 210 ps. Компонента источника длиной около 350 ps в спектрах времени жизни позитронов составляла приблизительно 5% и учитывалась при многокомпонентном анализе спектров. Накопление спектров времени жизни позитронов проводилось до интегральной интенсивности $(2-5) \cdot 10^6$. Анализ спектров выполнялся с помощью пакета программ POSFIT и RESOLUTION [14].

Доплеровское уширение аннигиляционных гамма-квантов было измерено с помощью спектрометра, который учитывал одновременное обнаружение двух гамма-квантов для избежания фона с использованием двух германиевых гамма-детекторов. Полная ширина функции разрешения равнялась 1.2 keV. Двумерные энергетические спектры $(N(E_1, E_2))$ двух аннигиляционных гамма-квантов были измерены до общей интегральной интенсивности $5 \cdot 10^7$ совпадений в течение четырех дней. Одномерные доплеровские спектры с оптимальным количеством совпадений были получены путем вырезания двумерных спектров вдоль диагонали $E_1 + E_2 = 1022$ keV с шириной 1 keV.

Спектры доплеровского уширения анализировались с помощью кривых отношений, способ расчета которых описан в работе [8], и с помощью вершинного (S) и хвостового (W) параметров. Вершинный параметр S определяется в области низких энергий 0–2.544 mrad и характеризуется степень аннигиляции позитронов с валентными электронами. Хвостовой параметр W определяется в области высоких энергий 25–40 mrad и

характеризует аннигиляцию позитронов с остовными электронами.

В работе были исследованы неупорядоченный и упорядоченный монооксиды титана TiO_y в интервале составов $0.74 < y < 1.26$, а также составляющие монооксида титана — титан и кислород. Для исследования распределения импульсов остовных электронов в атоме кислорода был использован жидкий кислород. Следует отметить, что эксперимент по измерению доплеровского спектра жидкого кислорода был выполнен впервые. Для этого была использована специально изготовленная конструкция из стекла. В контейнер из стекла с жидким кислородом помещался держатель с источником позитронов $^{22}NaCl$, завернутый в тонкую (5 μm) фольгу Mylar. Жидкий кислород получали путем охлаждения газообразного кислорода жидким азотом. Уровни жидкого азота и кислорода контролировались в течение всего времени эксперимента.

3. Результаты и обсуждение

При обработке экспериментальных спектров времени жизни позитронов неупорядоченного и упорядоченного монооксидов титана компоненту, соответствующую источнику позитронов, вычитали из спектров. Анализ показал, что время жизни позитронов зависит как от содержания кислорода y в монооксиде TiO_y , так и от степени порядка в распределении вакансий (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что с увеличением содержания кислорода в монооксиде титана время жизни позитронов как неупорядоченного, так и упорядоченного монооксида титана растет. Причем время жизни позитронов неупорядоченного монооксида выше, чем упорядоченного. В неупорядоченном монооксиде титана время жизни позитронов меняется от 184 до 210 ps в области $TiO_{0.74}-TiO_{1.26}$, время жизни в упорядоченном TiO_y

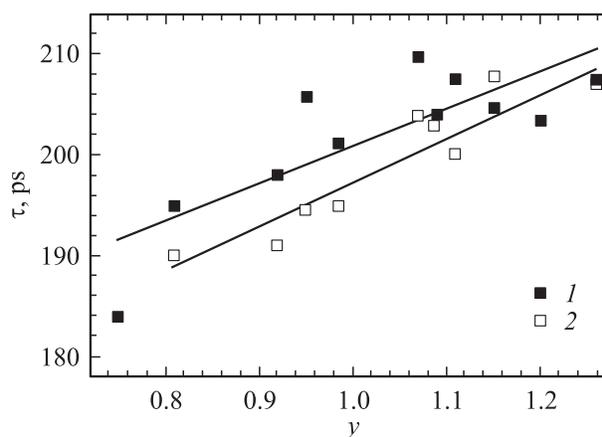


Рис. 1. Зависимость времени жизни позитронов τ в нестехиометрическом монооксиде титана TiO_y от содержания кислорода y . Время жизни позитронов неупорядоченного монооксида (1) больше значений времени жизни позитронов для упорядоченного монооксида титана (2).

Экспериментальные и теоретические времена жизни позитронов в свободном нелокализованном состоянии τ_{free} для бездефектных соединений A_nB_m с ковалентной связью и TiO (данные настоящей работы) (n — число валентных электронов на атом, N — число атомов на одну ячейку, a, c — параметры кристаллической решетки, V — объем ячейки, ρ — электронная плотность)

Соединение A_nB_m	n	N	$a, c,$ nm	$V,$ nm ³	$\rho,$ e/nm ³	$\tau_{\text{free}}, \text{ps}$	
						Эксперимент	Теория
TiO	4, 6	4, 4	$a = 0.4204$ [17]	0.0743	538	$\sim (140 \pm 10)$	
Al ₂ O ₃	3, 6	30 (6 молекул Al ₂ O ₃)	$a = 0.4760$ $c = 1.2993$	0.2550	565	139 ± 2 [18] 147 ± 1 [19]	—
MgO	2, 6	8 (Mg — 4, O — 4)	$a = 0.4216$	0.0749	427	130 [20] 166 [21] 152 ± 15 [22]	166 [26]
C (алмаз)	4	8	$a = 0.3567$	0.0454	705	107 ± 1 [23] 130 ± 10 [8]	—
SiC	4, 4	12(Si — 6, C — 6)	$a = 0.3081$ $c = 1.5116$	0.1242	386	146 [8] 144 ± 2 [23]	141 [27]
Si	4	8	$a = 0.5431$	0.1602	200	219 ± 1 [8] 218 ± 1 [23]	221 [28]
GaAs	4, 4	8 (Ga — 4, As — 4)	$a = 0.5653$	0.1807	177	230 [24]	229 [23]
Ge	4	8	$a = 0.5658$	0.1811	177	230 [25]	226 [23]

ниже, чем в неупорядоченном монооксиде на 3 ps для сверхстехиометрического состава с $y > 1.00$ и примерно на 5 ps ниже для достехиометрического монооксида с $y < 1.00$. В чем же причина такой зависимости?

В монооксиде титана увеличение содержания кислорода ведет к уменьшению содержания кислородных вакансий и увеличению содержания вакансий в титановой подрешетке. В зависимости от состава монооксида титана число атомов кислорода в первой координационной сфере, окружающих титановую вакансию, меняется от шести до трех. Упорядочение в монооксиде приводит к уменьшению числа вакансий, окружающих титановую вакансию, и к уменьшению объема вакансий на 1%. Обнаружено, что время жизни позитронов в вакансии обратно пропорционально электронной плотности вакансии металла: чем больше ближайших соседей — атомов кислорода в окружении титановой вакансии, тем больше экранирование электронной плотности в титановой вакансии; чем меньше плотность валентных электронов в титановой вакансии, тем больше время жизни позитронов в монооксиде титана.

Экспериментально измеренное время жизни позитронов в монооксиде титана, равное 184–210 ps, является длинным по сравнению с другими соединениями и показывает, что это время жизни позитронов именно в вакансии, а не свободное время жизни или время жизни позитронов в других дефектах. Следует отметить, что размер когерентного рассеяния в монооксиде титана составляет примерно 100–300 μm , и вероятность аннигиляции позитронов на границе зерен небольшая. Также можно утверждать, что время жизни позитронов 184–210 ps соответствует времени жизни позитронов в моновакансии.

Ранее были предложены зависимости и модели для определения свободного времени жизни позитронов в металлах [15]

$$\lambda^* = (24.8\eta)^{0.81}$$

и карбидах переходных металлов [16]

$$\lambda^* = 17.9\eta_M^{\text{val}},$$

где λ^* — нормированная скорость аннигиляции позитронов, η — плотность валентных электронов,

$$\lambda^* = (\lambda - \lambda_\infty)/\lambda_\infty,$$

$\lambda_\infty = 2.004 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, $\lambda = 1/\tau$, τ — время жизни позитронов. Плотность валентных электронов рассчитывается как $\eta_M^{\text{val}} = z_M V_B / V$, где $V_B = 6.208 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^3$ — объем шара с радиусом Бора; z_M — число валентных электронов, участвующих в аннигиляции и приходящихся на одну формульную единицу вещества, занимающую объем $V = (a_B)^3 / 4$.

Выполненный расчет нормированной скорости аннигиляции позитронов в монооксиде титана показал, что предложенные зависимости не подходят для расчетов в монооксиде. Поэтому в настоящей работе было проведено определение свободного времени жизни позитронов в монооксиде титана с использованием зависимости времени жизни позитронов от плотности валентных электронов для бездефектных соединений A_nB_m с ковалентной связью. На рис. 2 приведены экспериментальные и теоретические данные по времени жизни позитронов в свободном нелокализованном состоянии τ_{free} для выбранных неметаллических соединений с ковалентной связью. Электронная плотность ρ определялась как

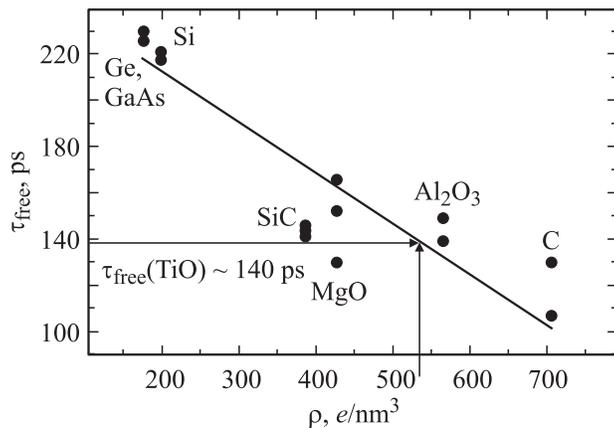


Рис. 2. Экспериментально и теоретически определенные времена жизни позитронов в свободном нелокализованном состоянии τ_{free} для бездефектных соединений с ковалентной связью. Согласно кривой, время жизни позитронов в свободном нелокализованном состоянии τ_{free} для бездефектного монооксида титана с электронной плотностью 538 e/nm^3 составляет примерно 140 ps.

$\rho = nN/V$, где n — число позиций атома, N — число валентных электронов, V — объем элементарной ячейки. Данные по структуре, времени жизни позитронов для выбранных соединений представлены в таблице.

Согласно зависимостям, время жизни позитронов в свободном состоянии τ_{free} для монооксида титана с электронной плотностью 538 e/nm^3 следует ожидать равным примерно 140 ps, а время жизни позитронов, локализованных в кислородной вакансии, должно составлять примерно 170 ps. Время жизни позитронов 180–210 ps, экспериментально измеренное для монооксида титана (рис. 1), существенно больше найденных значений. Следовательно, можно утверждать, что экспериментально найденные значения соответствуют времени жизни позитронов в вакансиях. Небольшое же изменение времени жизни в монооксиде титана с изменением содержания кислорода указывает на то, что позитроны в этом соединении локализуются в одном и том же типе вакансий — либо в титановой, либо в кислородной подрешетках.

Для ответа на вопрос, каким типом вакансий захватываются позитроны в монооксиде титана, проведены исследования доплеровского уширения линии гамма-квантов для упорядоченных и неупорядоченных монооксидов титана. Для анализа спектров были измерены спектры составляющих монооксида титана: особо чистого гексагонального Ti и жидкого кислорода (эксперимент проведен впервые).

Анализ наклонов кривых отношений металлического титана и жидкого кислорода к спектрам монооксида титана показал, что ближайшими соседями вакансий являются атомы кислорода [29]. Это означает, что в монооксиде титана позитроны захватываются титановыми вакансиями.

Анализ параметров S и W доплеровских спектров показал, что спектры доплеровского уширения и времени жизни позитронов хорошо согласуются между собой. Действительно, при увеличении содержания кислорода в монооксиде титана происходит увеличение параметра W , а параметр S уменьшается (рис. 3), что напрямую коррелирует с возрастанием времени жизни позитронов при увеличении содержания кислорода в монооксиде. Необходимо отметить, что для неупорядоченного монооксида титана наклон кривых зависимости параметров S и W от состава больше, чем для упорядоченного. Это согласуется с более широким диапазоном изменения времени жизни позитронов от состава в неупорядоченном состоянии по сравнению с упорядоченным.

Экспериментальный результат, полученный в настоящей работе, позволяет доказать, что в монооксиде титана существуют вакансии не только в неметаллической подрешетке, но и в металлической. Факт наличия вакансий в металлической подрешетке был подвергнут сомнению в работе [30], в которой предполагалось,

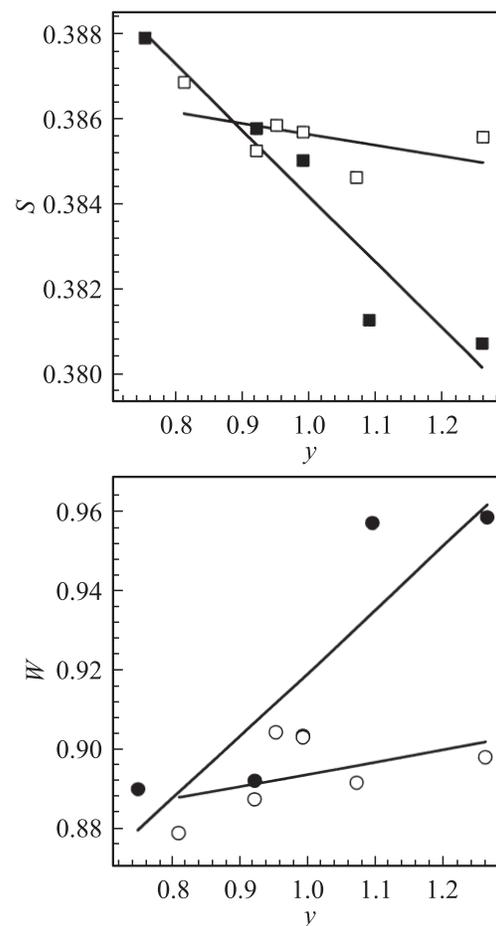


Рис. 3. Зависимости параметров S ($0-2.544 \text{ mrad}$) и W ($25-40 \text{ mrad}$), рассчитанных из спектров доплеровского уширения линии гамма-квантов, для неупорядоченного и упорядоченного монооксида титана от содержания кислорода. Светлыми символами показаны параметры S и W для упорядоченного, темными — для неупорядоченного монооксида титана.

что имеющийся свободный объем в монооксиде титана обусловлен наличием микрокаверн и пор, а не присутствием вакансий в металлической подрешетке. Согласно [30], экспериментальная пикнометрическая плотность имеет большую погрешность, так как фиксирует свободные объемы не только в вакантных узлах, но и в таких дефектах как микротрещины или поры. Именно наличие микротрещин и микропор обуславливает большое отличие пикнометрической плотности от так называемой рентгеновской плотности, рассчитанной на основе данных о составе и периоде решетки монооксида в предположении отсутствия металлических вакансий. Хотя это предположение не получило поддержки, прямых доказательств присутствия титановых вакансий в монооксиде титана до сих пор не было найдено.

Анализ спектров доплеровского уширения упорядоченных и неупорядоченных монооксидов титана разных составов показал, что различия спектров связаны с разным количеством атомов кислорода, окружающих титановую вакансию. В случае идеального порядка в упорядоченном монооксиде титана $\text{TiO}_{1.00}$ титановая вакансия окружена шестью атомами кислорода, но в неупорядоченном монооксиде титана $\text{TiO}_{1.00}$ количество атомов, окружающих титановую вакансию, ниже, следовательно, кривые отношения являются разными. Кривые отношения для монооксидов с достехиометрическим составом ($\text{TiO}_{0.74}$ – $\text{TiO}_{1.00}$), в котором содержится максимальное количество вакансий кислорода, и для монооксидов со сверхстехиометрическим составом ($\text{TiO}_{1.00}$ – $\text{TiO}_{1.26}$) с максимальным количеством вакансий титана также различаются. Следует отметить, что кривые отношения для монооксида титана одного и того же состава, но с разной степенью порядка также будут различаться между собой. Таким образом, уменьшение среднего числа ближайших соседей атомов кислорода в окружении титановой вакансии от шести до четырех атомов в зависимости от степени порядка и содержания кислорода в монооксиде титана можно зафиксировать методом доплеровского уширения. Этот метод является чувствительным к типу и числу атомов, окружающих место аннигиляции позитрона; следовательно, метод доплеровского уширения линии гамма-квантов может быть использован для исследования фазовых переходов порядок–беспорядок в соединениях, содержащих дефекты в твердых телах, для специфичного исследования дефектов и атомных процессов в сложных твердых телах.

4. Заключение

Структурные вакансии в монооксиде титана были исследованы методом электронно-позитронной аннигиляции. Анализ спектров доплеровского уширения линии гамма-квантов позволил определить химическое окружение вакансий и показал, что в монооксиде титана позитроны захватываются титановыми вакансиями.

Таким образом, в настоящей работе доказано, что в монооксиде титана существуют вакансии не только в неметаллической, но и в металлической подрешетке. Время жизни позитронов зависит как от содержания кислорода y в монооксиде TiO_y , так и от степени порядка в монооксиде и изменяется в пределах 26 ps (от 184 до 210 ps). Исходя из зависимости времени жизни позитронов от плотности валентных электронов для бездефектных соединений A_nB_m с ковалентной связью предсказывается время жизни позитронов в свободном состоянии τ_{free} для монооксида титана; оно должно составлять примерно 140 ps. Время жизни позитронов, локализованных в кислородной вакансии, должно составлять примерно 170 ps.

Список литературы

- [1] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides. Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y. (2001). 607 p.
- [2] H.E. Schaefer. Phys. Status Solidi A **102**, 47 (1987).
- [3] R. Würschum, W. Bauer, K. Maier, A. Seeger, H.-E. Schaefer. J. Phys.: Cond. Matter **1**, SA 33 (1989).
- [4] R. Würschum, H.-E. Schaefer. In: Nanomaterials: synthesis, properties, and applications / Eds A.S. Edelstein, R.C. Cammarata. Institute of Physics, Bristol (1996). Ch. 11. P. 277.
- [5] R. Würschum, K. Reiman, S. Größ, A. Kübler, P. Scharwaechter, W. Frank, O. Kruse, H.D. Carstanjen, H.-E. Schaefer. Phil. Mag. B **17**, 407 (1997).
- [6] H.-E. Schaefer, R. Würschum, R. Schwarz, D. Slobodin, S. Wagner. Appl. Phys. A **40**, 145 (1986).
- [7] R. Würschum, P. Farber, R. Dittmar, P. Scharwaechter, W. Frank, H.-E. Schaefer. Phys. Rev. Lett. **79**, 4918 (1997).
- [8] A.A. Rempel, K. Blaurock, K.J. Reichle, W. Sprengel, H.-E. Schaefer. Phys. Rev. Lett. **89**, 185 501-1 (2002).
- [9] A.A. Rempel, R. Würschum, H.-E. Schaefer. Phys. Rev. B **61**, 5945 (2000).
- [10] A.A. Ремпель. УФН **166**, 33 (1996).
- [11] A.A. Rempel, M. Forster, H.-E. Schaefer. J. Phys.: Cond. Matter **5**, 261 (1993).
- [12] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Неорган. материалы **37**, 716 (2001).
- [13] J.M. Campillo Robles, F. Plazaola. Defect Diffusion Forum **141**, 213 (2003).
- [14] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O.E. Mogensen, N.J. Pedersen. Comp. Phys. Commun. **23**, 307 (1981).
- [15] A. Seeger, F. Banhart. Phys. Status Solidi A **102**, 171 (1987).
- [16] А.А. Ремпель, М. Фостер, Г.-Э. Шэфер. ДАН **326**, 91 (1992).
- [17] S. Bartkowski, M. Neumann, E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, S.N. Shamin, V.M. Cherkashenko, S.N. Nemnonov, A. Winiarski, D.C. Rubie. Phys. Rev. B **56**, 10 656 (1997).
- [18] H.-E. Schaefer, M. Forster, M.A. Müller, A.A. Rempel. In: Atomare Fehlstellen in Metalloxiden und SiC-Positronen als Sonden. Hochleistungskeramiken: Herstellung, Aufbau, Eigenschaften. VCH; Stuttgart-Weinheim (1995). P. 444.

- [19] G. Brauer, W. Anwand, E.-M. Nicht, J. Kuriplach, I. Prochazka, F. Becvar, A. Osipowicz, P.G. Coleman. *Phys. Rev. B* **62**, 5199 (2000).
- [20] M. Mizuno, Y. Inoue, K. Sugita, H. Araki, Y. Shirai, T. Mizoguchi, I. Tanaka, H. Adachi. In: *Positron annihilation. ICPA-13* (2003). P. 153.
- [21] R. Pareja, M.A. Pedrosa, R. Gonzalies. In: *Proc. of the 7th Int. Conf. on positron annihilation (NewDelhi, India, 1985)* / Eds P.C. Jain, R.M. Singu, K.P. Gopinathan. World Scientific, Singapore (1985). P. 708.
- [22] H.-E. Schaefer, M. Foster. *Mater. Sci. End. A* **109**, 161 (1989).
- [23] S. Dannefaer, W. Puff, D. Kerr. *Phys. Rev. B* **55**, 2182 (1997).
- [24] G. Dlubek, R. Krause. *Phys. Status Solidi A* **102**, 443 (1987).
- [25] R. Würschum, W. Bauer, K. Maier, J. Major, A. Seeger, H. Stoll, H.D. Carstanjen, W. Decker, H.E. Schaefer. In: *Positron annihilation. ICPA-8 (Gent, Belgium, 1988)* / Eds L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, D. Segers. World Scientific, Singapore (1989). P. 671.
- [26] M.J. Puska, S. Mäkinen, M. Manninen, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. B* **39**, 7666 (1989).
- [27] G. Brauer, W. Anwand, E.-M. Nicht, J. Kuriplach, M. Sob, N. Wagner, P.G. Coleman, M.J. Puska, T. Korhonen. *Phys. Rev. B* **54**, 2512 (1996).
- [28] M. Hakala, M.J. Puska, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. B* **57**, 7621 (1998).
- [29] A.A. Valeeva, A.A. Rempel, W. Sprengel, H.-E. Schaefer. *Phys. Rev. B* **75**, 094 107-2007.
- [30] Б. Ормонт. Структуры неорганических веществ. *Техтеоретиздат, М.-Л.* (1950). 968 с.