

Электронная структура и энергии межатомных связей в TiSi_2 с кристаллической структурой $c49$

© Б.Д. Шанина, Н.Н. Григорьев, А.И. Климовская, Т.И. Каминс*

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

* Hewlett-Packard Laboratories, Palo Alto, CA, USA

E-mail: shanina_bela@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 6 марта 2006 г.)

Методом присоединенных плоских волн выполнен полноэлектронный расчет электронной структуры TiSi_2 в структурной модификации $c49$. Полная энергия, электронная зонная структура и плотность электронных состояний вычисляются для расширенной трансляционной ячейки Ti_4Si_8 , проявляющейся в процессе роста кремниевой нанопроволоки на подложке Si- p . Проведен расчет для двух орторомбических ячеек с нестехиометрическим составом Ti_3Si_9 и Ti_5Si_7 , вычислены энергии межатомных связей. Величины энергий равны $E_{\text{Si-Si}} = 1.8 \text{ eV}$, $E_{\text{Ti-Ti}} = 2.29 \text{ eV}$ и $E_{\text{Ti-Si}} = 4.47 \text{ eV}$. Оптимизация объема структурной ячейки позволила получить зависимость $E_{\text{tot}}(V)$, где V — объем ячейки. Из уравнения состояния твердого тела Мурнагана и кривой $E(V)$ получен модуль объемного сжатия $B_0 = 132 \text{ GPa}$, после чего сделана оценка энергии активации междузольной диффузии атома кремния $Q_i(\text{Si}) \approx 0.8 \text{ eV}$.

Грант CRDF проекта UE-5001-KV-03.

PACS: 71.15.Nc, 71.15.Mb, 71.20.-b

1. Введение

Поскольку дисилицид титана TiSi_2 является каталитическим агентом роста кремниевой нанопроволоки, исследование электронной структуры этого материала представляет большой интерес. Стабильной фазой TiSi_2 в нормальных условиях (комнатная температура и атмосферное давление) является структурная модификация $c54$ с группой симметрии $Fddd(D_{2h})$, электронная структура которой изучена в [1]. В [2–4] было определено, что формирование островков TiSi_2 со структурой $c49_{cmCm}$ является доминирующим в процессе роста кремниевой нанопроволоки на кремниевой подложке p -типа. Идеальная орторомбическая примитивная ячейка $c49_{cmCm}$ и ее проекция на плоскость (ab) показаны на рис. 1. Ячейка содержит четыре неэквивалентных позиции атома кремния и два для атомов титана, причем каждая неэквивалентная атомная позиция имеет мультиплетность 2. Электронная структура для этой модификации изучалась в [5], где были получены зонная структура и полная плотность состояний, рассматривались электрические свойства TiSi_2 , однако величина полной энергии ячейки не сообщается. Многочисленные рентгеновские структурные исследования островков $\text{TiSi}_2(c49)$, образующихся на кремниевой подложке p -типа, имеют дело с трансляционной единицей, показанной на рис. 2 (эта структура получена в [3] после исследования островков TiSi_2 рентгенографическим методом и методами электронной микроскопии). Ячейка на рис. 2 содержит два одинаковых структурных блока, смещенных друг относительно друга в плоскости (ac) на расстояние $a/2$. Минимальное расстояние между атомами кремния с номерами 5 и 6, принадлежащими двум слоям атомов кремния в центре ячейки, равно 0.232 nm. Соседние

слои остальных атомов кремния в ячейке разделены расстоянием 0.246 nm. Титановые плоскости отстоят от ближайшей плоскости кремния на 0.05 nm вдоль направления b . Величины постоянных решетки $a = 0.360$, $c = 0.362$ и $b = 1.376 \text{ nm}$, межатомные расстояния между ближайшими соседями для ячейки на рис. 2 и ячейки на рис. 1 из работы [5] одинаковы.

Для изучения адсорбции молекул на поверхности $\text{TiSi}_2(c49)$, процессов напыления, каталитических процессов разрыва молекулярных связей на ступеньках атомного масштаба, а также предпочтительного диффузионного пути необходимо знать энергии межатомных

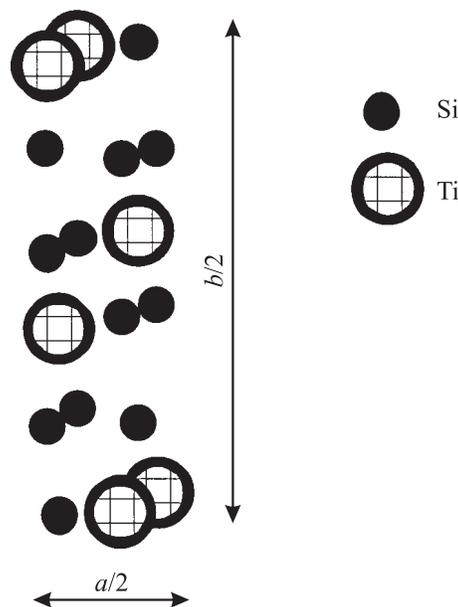


Рис. 1. Орторомбическая элементарная ячейка $c49$ для TiSi_2 .

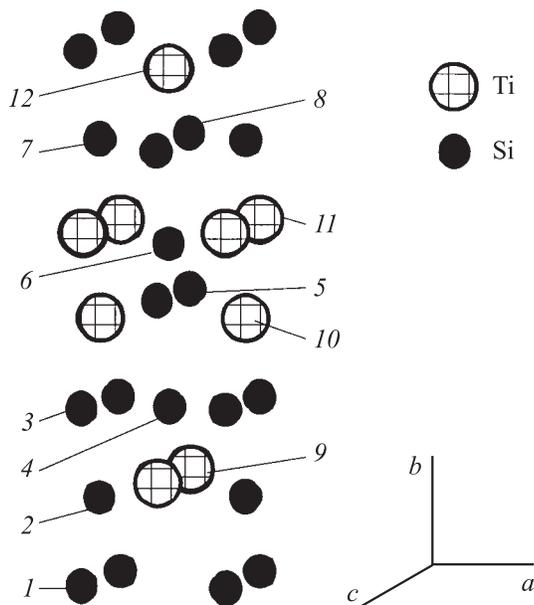


Рис. 2. Трансляционная единица TiSi_2 со структурой $c49$; параметры решетки вдоль трех осей равны: $a = 0.3605$, $c = 0.362$ и $b = 1.376$ nm. Нумерация атомов на рисунке соответствует нумерации, принятой в вычислениях.

связей в $\text{TiSi}_2(c49)$. С целью получения величин энергий связи между различными атомами необходимо провести вычисления электронной структуры для нестехиометрических твердых растворов и сравнить результаты с данными для ячейки стехиометрического состава. Расчет должен быть идентичным в трех случаях и примитивная ячейка должна быть взята расширенной, как на рис. 2. С этой целью выполнены вычисления электронной структуры для ячейки $\text{Ti}_4\text{Si}_8(c49)$, приведенной на рис. 2, и распространены вычисления на ячейки с нестехиометрическим составом. Оценка активационного барьера для межузельной диффузии атома кремния проводится после вычисления объемного модуля сжатия.

2. Теоретические основы расчета

Вычисления электронной структуры проведены с помощью современного компьютерного программного пакета WIEN-3k, разработанного группой авторов [6]. Расчеты основаны на теории функционала плотности Кона-Хюенберга-Шэма [7,8]. Исходная электронная плотность для решения уравнения Кона-Шэма берется в приближении локальной спиновой плотности [9]. Уравнения Кона-Шэма (К-Ш) решаются самосогласованно в итерационном процессе. Полнопотенциальный метод линеаризованных присоединенных плоских волн (FLAPW) используется для решения уравнений К-Ш. Базисный ряд волновых функций вводится в двух областях кристаллической ячейки. Первая область представляет неперекрывающиеся атомные сферы, вторая — межатомное пространство, где электронные облака перекрываются. В первой

области локальная спиновая плотность представляется как ряд сферических гармоник Y_{lm} , умноженных на радиальные функции и их производные по энергии, во второй плоскости — как ряд плоских волн. Искомое решение уравнений К-Ш представляется как линейная комбинация базисных функций

$$\chi_{ik}^\sigma(r) = \sum_n c_n^\sigma \Phi_{kn}^\sigma, \quad (1)$$

$$\Phi_{kn}^\sigma(r) = \sum_{l,m} [A_{lm,kn} u_l(E_l, r) + B_{lm,kn} (du_l(E_l, r)/dE)] Y_{lm}(r) \quad (1a)$$

— внутри атомной сферы,

$$\Phi_{kn}^\sigma(r) = \omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_n \mathbf{r}) \quad (1b)$$

— в межатомном пространстве. Здесь $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{k}_n$, \mathbf{k} — точка в первой зоне Бриллюэна, \mathbf{k}_n — вектор обратной решетки, $u_l(E_l, r)$ — радиальное решение уравнения Шредингера с энергией E_l и сферически симметричной частью потенциала, du_l/dE оценивается при той же энергии E_l . Коэффициенты $A_{l,m,kn}$ и $B_{l,m,kn}$ являются функциями \mathbf{k}_n , поскольку они находятся из условия совпадения (1a) и (1b) на границе областей I и II для каждой плоской волны \mathbf{k}_n . Коэффициенты c_n определяются из вариационного принципа.

Полный потенциал в методе FLAPW представляется аналогично (1a)–(1b) в двух областях в виде двух рядов

$$V^I(r) = \sum_{L,M} V_{L,M}(r) \cdot Y_{L,M}(\mathbf{r}) \quad (2a)$$

— внутри атомных сфер,

$$V^II(r) = \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \mathbf{r}) \quad (2b)$$

— в межатомном пространстве.

Процесс вычисления полной энергии описан в работе [10]. Вычисление обменно-корреляционного потенциала выполняется с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) с параметрами Пердью, Бурке и Эрнцернхофа [11], где в выражении обменно-корреляционной энергии и потенциала добавляются градиентные члены электронной плотности.

3. Результаты вычислений

3.1. Полная энергия ячейки. Предварительные вычисления выполнялись для невзаимодействующих атомов Si и Ti. Согласно теории К-Ш, выражение для полной энергии имеет вид

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \varepsilon_i + 0.5(E_{\text{Ne}} - E_{ee})_{\text{coul}} + \sum_{\sigma} (V_{xc}^{\sigma} - E_{xc}^{\sigma}). \quad (3)$$

Первый член представляет собой сумму собственных значений энергии из решения уравнений К-Ш, вторая скобка содержит компоненты кулоновской энергии, компенсирующие их избыточный вклад в первую

сумму, а третья скобка является суммой обменно-корреляционных вкладов в энергию.

Точность сходимости расчета полной энергии задана как условие, налагаемое на разность полученных значений полной энергии в двух последовательных итерационных шагах $\Delta E = E_{new} - E_{old} < 10^{-4}$ Ry. Для кристаллической ячейки, показанной на рис. 2, получено значение полной энергии, равное $E_{tot} = -11425.442$ Ry. Расчет проводился для „жесткой“ решетки, поскольку координаты атомов и постоянные решетки взяты из опыта. Полная энергия для 12 свободных атомов, входящих в кристаллическую ячейку, представляет сумму полных атомных энергий Ti и Si, вычисленных на предварительном этапе ($E_{tot,at} = 8E_{tot,at}(Si) + 4E_{tot,at}(Ti)$) и равна $E_{tot,at} = -11420.558$ Ry. Таким образом, выигрыш в полной энергии кристаллической ячейки за счет энергии межатомных связей (структурная энергия E_{str}) равен разности полученных полных энергий: $E_{str}(cell) = E_{tot} - E_{tot,at} = -4.884$ Ry, а ее среднее значение, приходящееся на атом (энергия когезии E_{coh}), равно $E_{coh} = E_{str}(cell)/12 = 0.407$ Ry = 5.535 eV/atom. Сравнивая это значение с энергией когезии для чистого кремния, полученное, например, в работе [12] $E_{co}(Si) = 4.67$ eV, можно видеть, что средняя энергия связи в химическом соединении $TiSi_2$ больше, чем в кремнии. Это означает, что осаждение атомов Ti на поверхность кремниевой подложки содействует разрыву межатомных связей Si-Si и формированию связей Ti-Si.

Таблица 1. Величины энергии межатомной связи

Состав ячейки	Структурная энергия, Ry	Число связей данного типа в ячейке			Энергия связи, eV		
		Ti-Ti	Si-Si	Ti-Si	Ti-Ti	Si-Si	Ti-Si
Ti_4Si_8	-4.884	4	12	8			
Ti_3Si_9	-4.455	3	15	6	-2.29	-1.8	-4.47
Ti_5Si_7	-4.832	8	9	7			

Кристаллическая ячейка содержит различные атомы, отличающиеся также и ближайшим окружением: имеется 8 Ti-Si, 12 Si-Si и 4 Ti-Ti связи между ближайшими соседями. Необходимо получить три соотношения для трех типов межатомных связей. С этой целью вычислим полную энергию для двух соединений с нестехиометрическим составом Ti_5Si_7 и Ti_3Si_9 , но с такой же кристаллографической структурой. В первом соединении атом кремния номер 7 на рис. 2 замещается атомом титана, а во втором — атом титана номер 9 замещается атомом кремния. Результаты вычисления полной энергии показаны в табл. 1.

Сравнение результатов для энергий связи разного типа показывает, что связь атома кремния с атомом титана более чем вдвое сильнее, чем с кремнием. Полученная величина $E_{Ti-Si} = 4.47$ eV близка к энергии адсорбции Ti на поверхность Si(001) 4.7 eV, найденной в работе [13]. Сравнение структурных энергий во втором

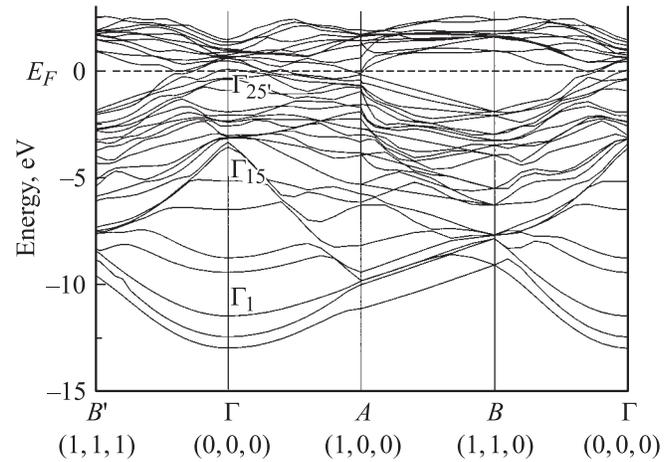


Рис. 3. Дисперсионные кривые $E(k)$ в симметричных точках и направлениях обратного пространства в зоне Бриллюэна для кристаллической ячейки на рис. 2.

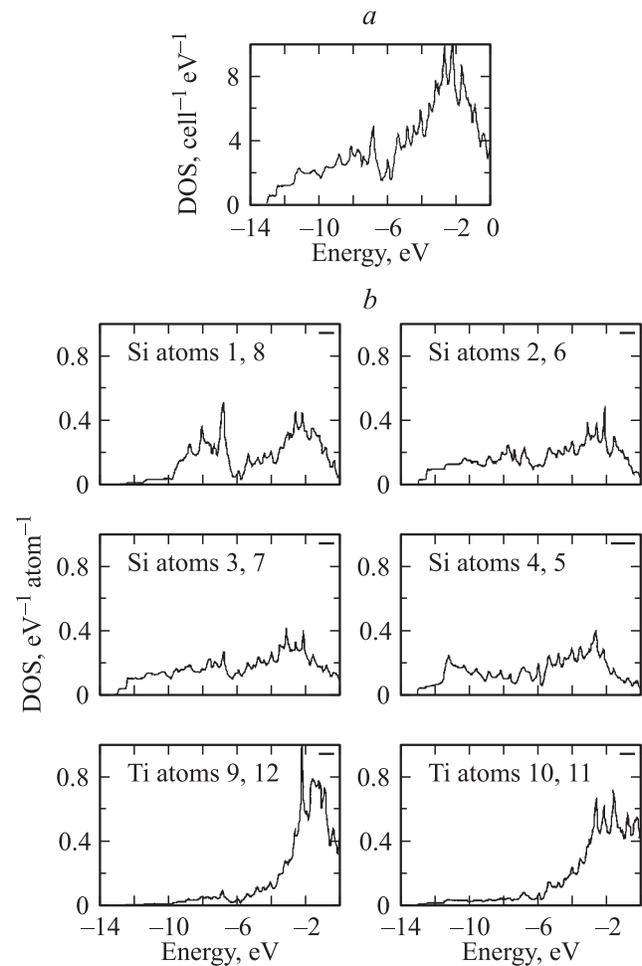


Рис. 4. Плотность электронных состояний (DOS); a — полная DOS для 12 атомов в ячейке, показанной на рис. 2; b — вклады каждого из 12 атомов в полную DOS. Точка 0 на оси x означает положение уровня Ферми.

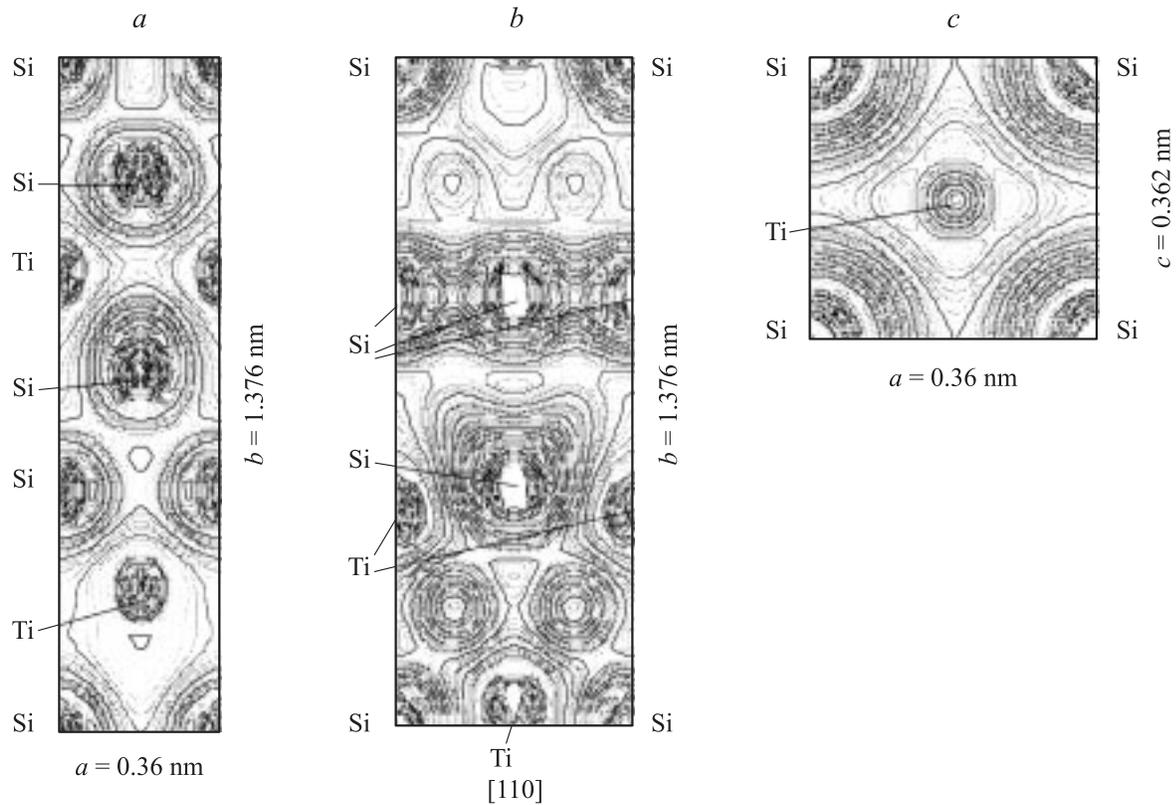


Рис. 5. Карта электронной плотности: в плоскости ab (a), в плоскости (110) (b), в плоскости ac (c), $\rho_{\max} = 0.05 \text{ el./a.u.}^3$, $\rho_{\min} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ el./a.u.}^3$, шаг между соседними линиями $\delta\rho = 2 \cdot 10^{-3} \text{ el./a.u.}^3$

столбце табл. 1 показывает, что нестехиометрический состав с избытком титана предпочтительнее, чем состав с избыточным кремнием, хотя отклонение от стехиометрии увеличивает полную энергию соединения.

3.2. Плотность электронных состояний (DOS). На рис. 3 показаны дисперсионные кривые $E(\mathbf{k})$ для симметричных точек и направлений зоны Бриллюэна для орторомбической кристаллической ячейки, показанной на рис. 2. Шести неэквивалентным атомным позициям и четырем валентным электронам у каждого атома соответствует 24 перекрытые зоны. Наиболее низкие энергии принадлежат связывающим состояниям s -типа. Дырочные состояния кремния, соответствующие зоне Γ_{25} в чистом кремнии, сильно перекрыты d -полосой титана и пересекают уровень Ферми.

Используя модифицированный метод тетраэдров (см. [14]) для интегрирования по обратному пространству, мы получили полную DOS для примитивной ячейки, содержащей 12 атомов (рис. 4, a). DOS показана в единицах $\text{eV}^{-1} \cdot \text{cell}^{-1}$. Энергия отсчитывается от уровня Ферми, так что $E = 0$ обозначает положение уровня Ферми E_F . Величина E_F получена равной 0.675 Ry . Рис. 4, b показывает парциальные вклады от каждого атома в ячейке в полную DOS. Числа 1–4 (5, 6) на рисунке нумеруют атомы Si (Ti) на рис. 2. Каждый атом в ячейке имеет мультиплетность 2 относительно эквивалентности позиций в ячейке. Видно, что s - и

p -зоны кремния сильно перекрыты (атомы 2–6) и представляют очень широкую зону. На уровне Ферми DOS формируется главным образом атомами титана, однако дырочные состояния кремния пересекают уровень Ферми. Плотность состояний с энергиями, равными E_F , найдена равной $N(E_F) = 0.14(\pm 0.01) \text{ eV}^{-1} \text{ atom}^{-1} \text{ spin}^{-1}$. Эта величина согласуется с величиной $N(E_F) = 0.12 \text{ eV}^{-1} \text{ atom}^{-1} \text{ spin}^{-1}$, найденной в [5].

Интегрированием полной DOS по области $(E_F - kT, E_F + kT)$ получено число электронов проводимости в ячейке, равное $0.18V_{\text{cell}}$, которое после деления на объем ячейки $V_{\text{cell}} = 179.6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ дает концентрацию свободных электронов в $\text{TiSi}_2(c49)$, равную $n_e = 1.0(\pm 0.1) \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Как было показано в [5], TiSi_2 является компенсированным металлом, поскольку и p -дырки, и d -электроны вносят вклад в DOS на уровне Ферми.

3.3. Пространственное распределение электронной плотности. Вычисленная электронная плотность позволяет построить карту пространственного распределения электронной плотности по ячейке и сравнить характер распределения в различных кристаллографических плоскостях. Поскольку диффузия межузельных атомов определяется величиной энергии межатомной связи, которая в свою очередь зависит от электронной плотности в межатомном пространстве, более высокая плотность означает более сильную

межатомную связь и, следовательно, более высокий барьер для диффузии „чужого“ атома. Рис. 5 показывает двумерную карту электронной плотности: линии соединяют точки равной плотности, минимальная величина показанной плотности $\rho_{min} = 0$; разность между величинами плотности на соседних линиях равна $\Delta\rho = 2 \cdot 10^{-4}$ el/a.u.³; максимальная величина плотности ограничена величиной $\rho_{max} = 5 \cdot 10^{-2}$ el/a.u.⁻³ (a.u. = $0.529 \cdot 10^{-8}$ cm). Рис. 5 показывает, что вдоль направления **b** проводимость электронов затруднена, электронные состояния остаются локализованными вследствие сильного взаимодействия между атомами титана и кремния и высоких потенциальных барьеров между титановыми и кремниевыми плоскостями. В плоскости **ac** электронные состояния делокализованы и связь между атомами имеет металлический характер. Проводимость в $TiSi_2(c49)$ анизотропна.

3.4. Объемный модуль сжатия и энергия активации диффузии. Самодиффузия атомов из узла в вакансию требует разрыва как минимум одной межатомной связи. Диффузионный барьер определяется энергией парной связи и, как показывает табл. 1, минимальной энергией является энергия $E_{Si-Si} = 1.8$ eV для атома Si, который мигрирует по вакансиям кремния. Остальные энергетические барьеры значительно выше. Это означает, что диффузия вакансий анизотропна, поскольку вдоль направления оси **b** она предполагает разрыв пары Ti-Si с максимальной энергией связи, тогда как в направлении осей **a** и **c** диффузия может быть реализована по плоскости кремниевых атомов.

Для оценки энергии активации миграции межузельного атома выполним дополнительные вычисления.

Известно, что кристаллографическая модификация $TiSi_2(c49)$ является метастабильной и реализуется только в неравновесных условиях. При сжатии и уменьшении объема кристаллической ячейки полная энергия снижается и структура стабилизируется. Изменяя объем кристаллической ячейки при неизменных соотношениях

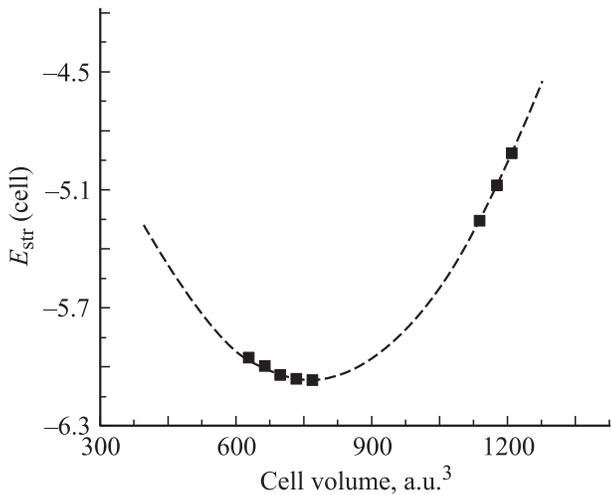


Рис. 6. Зависимость полной энергии ячейки $TiSi_2(c49)$, представленной на рис. 2, от ее объема.

Таблица 2. Оценка параметра C для миграции межузельного кремния (параметры диффузии бинарных соединений взяты из [18])

Соединение	Межузельный атом	Q_i , eV	Ω , 10^{-24} cm ³	B_0 , GPa	$\Omega \cdot B_0$, eV	C
AlSb	Cu	0.36	11.8	59.2	4.35	0.083
CdTe	Cu	0.67	11.8	108	7.94	0.084

c/b и a/b , мы провели самосогласованный расчет для нахождения полной энергии столько раз, сколько было необходимо для получения абсолютного минимума $E(V)$. Затем, варьируя объем на $\pm 5\%$, $\pm 10\%$ относительно точки минимума, построили кривую $E_{tot}(V)$, показанную на рис. 6. Используя эту кривую и уравнение состояния твердого тела Мурнагана [15]

$$P = (B_0/B') \cdot \left((V_0/V)^{B'} - 1 \right), \quad (4)$$

где V_0 и B_0 — значения объема ячейки и модуля сжатия в точке минимума кривой $E(V)$, $B' = (dB/dP)$, V — объем ячейки при давлении P , мы нашли $B_0 = 132$ GPa и $B' = 8.23$. Сравнивая величину B_0 , полученную для $TiSi_2(c49)$ с величинами $B_0(Si) = 101$ GPa в алмазоподобном кремнии и $B_0(Ti) = 109$ GPa в чистом титане, можно видеть существенное увеличение объемного модуля или уменьшение сжимаемости. Этот факт объясняется большой жесткостью связи между атомами Ti и Si.

Полученная величина объемного модуля позволяет оценить энергию миграции межузельного атома кремния. Идея состоит в том, что свободная энтальпия миграции атома определяется модулем всестороннего сжатия и объемом мигрирующего атома, как это было показано в [16,17], а именно $Q_i = CB_0\Omega$, где Ω — объем атома, B_0 — объемный модуль, C — некоторый подгоночный параметр, который зависит только от кристаллической структуры, но не от свойств атомов. Можно оценить C из сравнения с известными данными для межузельной миграции в бинарных сплавах с орторомбической решеткой. Результат дан в табл. 2, где получен параметр $C = 0.084$. С другой стороны, из динамической теории диффузии [17] следует, что этот фактор равен квадрату критической величины длины прыжка атома δ , достигнув которой атом завершит свое движение в соседнем равновесном межузлии $C = \delta^2$. Безразмерная величина δ оценивается как 1/3 расстояния между равновесной межузельной позицией и седловой точкой, так что в этом приближении $C = 0.09$. Таким образом, две оценки дают близкие результаты. Для оценки энергии активации мы использовали $C = 0.084$. С атомным объемом Si в $TiSi_2(c49)$, равным $\Omega = 12 \cdot 10^{-24}$ cm³, $B_0 = 132$ GPa энергия активации межузельной миграции атома кремния получена равной $Q_i \approx 0.8(\pm 0.06)$ eV. Конечно, данная оценка является приближенной. Более детальный расчет энтальпии межузельной миграции атома кремния с учетом релаксации решетки и найденных равновесных межузельных позиций выполняется в настоящее время.

4. Заключение

Выполнен полноэлектронный расчет электронной структуры TiSi_2 в кристаллографической модификации *c*49, которая реализуется на подложке кремния в процессе выращивания кремниевой нанопроволоки. Зонная структура имеет металлический характер. Энергия Ферми найдена равной $E_F = 0.679 \text{ Ry}$. Интеграл плотности электронных состояний на уровне Ферми в пределах $\pm kT$ дает концентрацию свободных электронов $n_e = 1.0(\pm 0.1) \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Поскольку дырочные состояния кремния пересекают уровень Ферми, соединение является компенсированным металлом. Вычислены полная энергия на кристаллическую ячейку для стехиометрического состава Ti_4Si_8 и двух нестехиометрических составов Ti_3Si_9 и Ti_5Si_7 , что позволило найти энергии межатомных связей $E_{\text{Ti-Ti}}$, $E_{\text{Si-Si}}$, $E_{\text{Ti-Si}}$. Энергия связи между ближайшими атомами Ti и Si, равная 4.47 eV, более чем вдвое превышает энергию связи между ближайшими атомами кремния 1.8 eV. Распределение электронной плотности по ячейке анизотропно. Карта электронной плотности, построенная для ряда кристаллографических плоскостей, показывает, что проводимость осуществляется главным образом по плоскости **ac**, а в направлении **b** затруднена. Получена зависимость полной энергии от объема кристаллической ячейки и с использованием уравнения состояния твердого тела из кривой $E_{\text{tot}}(V)$ получена величина объемного модуля сжатия $B_0 = 132 \text{ GPa}$. Энергия активации миграции межузельного атома кремния, оцененная через объемный модуль, равна $Q_i = 0.8(\pm 0.06) \text{ eV}$.

Работа выполнялась в рамках CRDF проекта UE-5001-KV-03. Рис. 1, 2, 5 созданы с использованием программы XCrySDen, опубликованной в [19].

Авторы благодарны В.Г. Гаврилюку за поддержку и обсуждения.

Список литературы

- [1] P.J.W. Weijs, M.T. Czyzyk, J.C. Fuggle, W. Speier, D.D. Sarma, K.H.J. Buschow. *Z. Phys. B* **78**, 423 (1990).
- [2] W. Yang, F.J. Jedema, H. Ade, R.J. Nemanich. *Thin Solids Films* **308–309**, 627 (1997).
- [3] G. Medeiros-Rebeiro, D.A.A. Ohlberg, D.R. Bowler, R.E. Tanner, G.A.D. Briggs, R. Stanley Williams. *Surf. Sci.* **431**, 116 (1999).
- [4] G.A.D. Briggs, D.P. Basile, G. Medeiros-Ribeiro, T.I. Kamins, D.A.A. Ohlberg, R. Stanley Williams. *Surf. Sci.* **457**, 147 (2000).
- [5] L.F. Mattheis, J.C. Hensel. *Phys. Rev. B* **39**, 7754 (1989).
- [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. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [8] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [9] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45**, 13 244 (1992).
- [10] M. Weinert, E. Wimmer, A.J. Freeman. *Phys. Rev. B* **26**, 4571 (1982).
- [11] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhoff. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [12] M.T. Yin, M.L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1004 (1980).
- [13] K. Miwa, A. Fukumoto. *Phys. Rev. B* **52**, 14 748 (1995).
- [14] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **49**, 16 223 (1994).
- [15] F.D. Murnaghan. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **30**, 244 (1944).
- [16] P.A.J. Varotsos. *J. Physics F* **8**, 1373 (1978).
- [17] C.P. Flynn. *Phys. Rev.* **171**, 682 (1968).
- [18] А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкин, А.М. Братковский и др. *Физические константы / Под ред. И.С. Григорьева, Е.Ю. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). С. 390.*
- [19] A. Kokalj. *J. Mol. Graphics Modelling.* **17**, 176 (1999).