

Рентгеноспектральное изучение электронной структуры и локализации атомов водорода в гидридах HfTi_2H_x

© С.Н. Немнонов, В.М. Черкашенко, **В.Н. Кожанов**, А.В. Скрипов, Э.З. Курмаев, Е.П. Романов

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: nemnonov@ifmlrs.uran.ru

(Поступила в Редакцию 7 декабря 2004 г.

В окончательной редакции 25 апреля 2005 г.)

Изучены спектральные характеристики $\text{TiK}\beta_5$ -спектров и электронная структура гидридов HfTi_2H_x ($x = 0, 0.5, 3.0, 4.0, 4.5, 5.95$). Определена локализация атомов H, а также рассчитана степень заселенности атомами водорода e - и g -позиций. Сделан вывод, что при малых концентрациях водорода (вплоть до $x = 3.0$) происходит заселение только e -позиций (это подтверждается и кристаллографическими экспериментами), а с ростом концентрации водорода происходит заселение не только e -, но и g -позиций.

Работа поддержана Советом по грантам Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (грант НШ-1026.2003.2).

PACS: 61.10.Nz, 61.66.Fn

1. Введение

Известно, что Hf и Ti образуют только разупорядоченные твердые растворы с гексагональной плотной упаковкой (решетка ГПУ). В последнее время усилился интерес к проблеме фазовых переходов типа порядок–беспорядок в системах внедрения. Возможность существования таких переходов следует непосредственно из того обстоятельства, что обычно в твердых растворах внедрения число междоузлий превышает число внедренных атомов. Естественно ожидать, что при высоких температурах реализуется статистическое распределение внедренных атомов по междоузлиям, в то время как при понижении температуры возможна „кристаллизация“ внедренных атомов в кристаллическом поле атомов матрицы. Характерно, что такая „кристаллизация“, приводящая к упорядоченному расположению внедренных атомов по междоузлиям, должна быть связана с взаимодействиями одного типа, а именно с взаимодействиями между внедренными атомами, в то время как выбор типа занимаемого междоузлия (октаэдр, тетраэдр) определяется взаимодействиями с атомами матрицы. Интересен эффект поглощения водорода в сплавах со стимулированным водородом упорядочением решетки матрицы [1–3]. Механизм стимулирования водородом упорядочения в различных сплавах не вполне ясен. Недавно сообщалось об обнаружении новой водородно-стимулированной упорядоченной фазы в системе $\text{HfTi}_2\text{—H}$ [4]. В этой работе с использованием рентгеновской дифракции было проведено изучение структуры и фазового состава образцов, образующихся при взаимодействии сплава HfTi_2 с водородом. Среди фаз HfTi_2H_x , соответствующих различным концентрациям H, была найдена кубическая фаза с упорядоченной решеткой матрицы типа C15 (фазы Лавеса). Подобная стабилизация водородом фазы типа C15 была ранее обнаружена в системе $\text{ZrTi}_2\text{—H(D)}$ [1,5].

Проведенные ранее исследования подобных систем посвящены в основном изучению фазовых переходов, фазового состава, структурных параметров, а также изучению влияния содержания H на параметр порядка решетки [1,4,5]. Работ, посвященных выявлению занимаемых водородом позиций с помощью рентгеноструктурного анализа, очень мало. В первую очередь это обстоятельство связано с тем, что большинство твердых растворов внедрения представляет собой системы, состоящие из атомов, существенно различающихся по массе, а в этом случае определение локализации более легких атомов обычными методами рентгеноструктурного анализа затруднено из-за их слабой рассеивающей способности по сравнению с атомами матрицы. В литературе приводятся результаты электронно-спектроскопических и рентгеноспектральных исследований электронно-энергетического спектра „обычных“ фаз Лавеса и их гидридов. Наблюдаемые особенности в спектрах гидридов, как правило, не соотносятся с типом занимаемых водородом кристаллографических позиций, в то время как это является одной из наиболее важных характеристик гидридов [6–9].

По-видимому, только нейтронографические методы дают прямой ответ на вопрос о локализации атомов внедрения. В стабилизированных водородом фазах $\text{HfTi}_2\text{H(D)}_x$ и $\text{ZrTi}_2\text{H(D)}_x$, а также в $\text{ZrV}_2\text{H(D)}_x$ степень заселенности изменяется с температурой и, возможно, с содержанием водорода [1,4,6,10–12]. Достаточно обнадеживающие результаты по определению локализации атомов водорода получены нами при изучении рентгеновских эмиссионных спектров в гидридах Ti_3SbH_x [13]. В настоящей работе развивается метод, предложенный в [13], и предпринята попытка определения не только локализации атомов водорода, но и степени заселенности атомами водорода тех или иных позиций в системе HfTi_2H_x . Представляет также интерес сравнить спектральные характеристики различных гидридных фаз

по разрезу HfTi_2H_x , так как кроме фазы Лавеса (λ) здесь реализуются и другие фазы: α -твердый раствор водорода в ГПУ-решетке исходного сплава, γ - и δ -дигидридные фазы с кубической и тетрагонально искаженной структурой.

2. Приготовление образцов и методика эксперимента

В настоящей работе исследованы практически однофазные образцы квазибинарного разреза HfTi_2H_x ($x = 0, 0.5, 3.0, 4.0, 4.5, 5.95$), структура которых была подробно изучена ранее в работе [4]. Для $x = 0.5$ основной фазой был первичный твердый раствор водорода в ГПУ-решетке исходного сплава HfTi_2 (α -фаза), для $x = 3.0, 4.0, 4.5$ — стабилизированная водородом кубическая фаза Лавеса (λ фаза), для $x = 5.95$ — дигидридная δ -фаза с тетрагонально искаженной структурой CaF_2 .

Параметры решетки и фазовый состав исследуемых образцов приведены в табл. 1. Рентгеновские дифракционные измерения при комнатной температуре были проведены на образцах HfTi_2H_x ($0.5 < x < 5.95$) на дифрактометре ДРОН-2.0 с $\text{CoK}\alpha$ -излучением. Более детальное описание методики приготовления образцов, а также все данные по рентгеновской дифракции с указанием обнаруженных фаз приведены в работе [4].

Таблица 1. Результаты рентгенодифракционного исследования гидридов HfTi_2H_x при комнатной температуре

Образец	Фаза	Параметры решетки, Å
$\text{HfTi}_2\text{H}_{0.5}$	α	$a = 3.061(5), c = 4.815(5)$
$\text{HfTi}_2\text{H}_{3.0}$	λ	$a = 8.081(5)$
$\text{HfTi}_2\text{H}_{4.0}$	λ	$a = 8.0791(2)$
$\text{HfTi}_2\text{H}_{4.5}$	λ	$a = 8.092(5)$
$\text{HfTi}_2\text{H}_{5.95}^*$	δ	$a = 4.624(5), c = 4.429(5)$

* Для состава $\text{HfTi}_2\text{H}_{5.95}$ кроме основной δ -фазы имеется примесь λ -фазы с параметром $a = 8.112(5)$ Å.

Флуоресцентные рентгеновские спектры $\text{TiK}\beta''\beta_5$ ($1s-4p$ -переход) получены на флуоресцентном рентгеновском спектрометре с позиционно-чувствительным детектором ФРС-КД-1 [14] с инструментальным разрешением 0.3 eV. Погрешность определения энергетического положения максимумов этих спектров составляла ± 0.1 eV. Условия эксперимента были следующими: кристалл-анализатор — кварц, радиус изгиба кристалла 2000 mm, первичное излучение — $\text{CuK}\alpha$, режим работы трубки $V = 30$ kV, $I = 50$ mA. Накопление спектров проводилось до достижения в максимуме $\text{K}\beta_5$ -полосы ≈ 3000 импульсов.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Полученные спектры представлены на рис. 1. Распределение интенсивности $\text{K}\beta_5$ -спектра в исходном HfTi_2

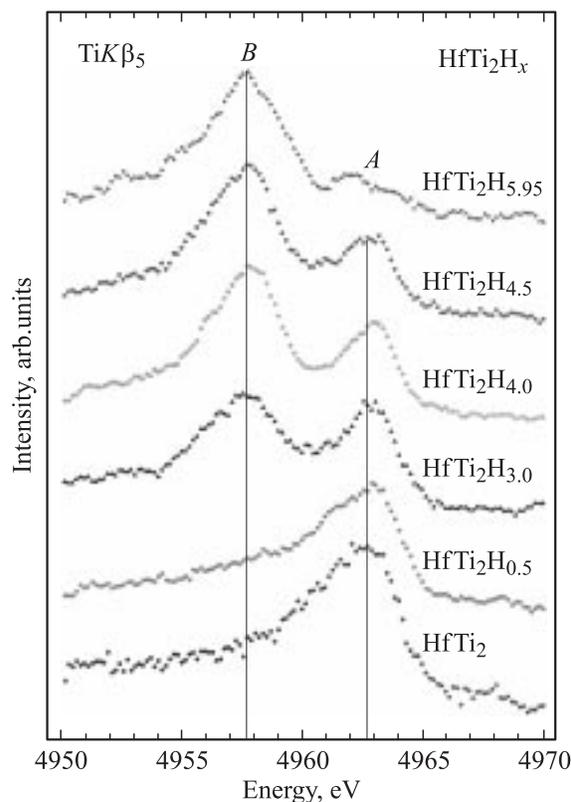


Рис. 1. $\text{TiK}\beta_5$ -полосы гидридов HfTi_2H_x ($x = 0, 0.5, 3.0, 4.0, 4.5, 5.95$).

и гидрированных соединений (HfTi_2H_x) аналогично наблюдаемому для исследованных ранее соединений со структурой $C15$ (ZrV_2 и ZrV_2D_x) [6], ($\text{Zr}_x\text{Hf}_{1-x}\text{V}_2$) [7], что позволяет провести следующую интерпретацию. Подполоса A в $\text{TiK}\beta_5$ -спектре имеет $3d$ -характер и формируется за счет $\text{Ti}4p-\text{Ti}3d$ -взаимодействия. При внедрении водорода в HfTi_2 в $\text{TiK}\beta_5$ -спектре на расстоянии ≈ 5.1 eV от подполосы A появляется новая подполоса B , интенсивность которой растет с увеличением концентрации растворенного водорода. Одновременно происходит уменьшение интенсивности подполосы A . Отметим, что на таком же расстоянии от d -подобной полосы дополнительный пик появляется и в спектрах простых гидридов Ti и V [8,9] и дейтеридов фаз Лавеса [6]. Появление этого пика связывалось с гибридизацией $4p$ -состояний излучающего атома и $1s$ -состояний водорода или дейтерия. Очевидно, и в нашем случае этот пик следует связать с $\text{Ti}4p-\text{H}1s$ -гибридизацией. Таким образом, введение водорода в решетку HfTi_2 приводит к образованию локализованной подполосы, связанной с распределением $1s$ -состояний водорода. Поскольку атом водорода вносит только один электрон, для заполнения этой полосы недостающий электрон приходит из высокоэнергетической d -подобной подполосы A . Это приводит к уменьшению заселенности этой подполосы и как следствие к уменьшению ее интенсивности в $\text{TiK}\beta_5$ -спектре. Следует, однако, отметить, что наблюдаемое уменьшение интенсивности подполосы A

Таблица 2. Положение линий $K\beta_1$, $K\beta_5(A)$, $K\beta_H(B)$ титана и относительная интенсивность полос $K\beta_H(B)$ и $K\beta_5(A)$

Образец	$K\beta_1$, eV	$K\beta_5(A)$, eV	$K\beta_H(B)$, eV	$\frac{I_{K\beta_H(B)}}{I_{K\beta_1^*}}$	$\frac{I_{K\beta_5(A)}}{I_{K\beta_1^*}}$
HfTi ₂	4931.78	4962.66		0.310	0.767
HfTi ₂ H _{0.5}	4931.94	4962.82		0.275	0.674
HfTi ₂ H _{3.0}	4931.62	4962.82	4957.54	0.623	0.577
HfTi ₂ D _{4.0}	4931.62	4962.98	4957.7	0.782	0.492
HfTi ₂ H _{4.5}	4931.62	4962.66	4957.7	0.797	0.414
HfTi ₂ H _{5.95}	4931.62	4962.02	4957.7	0.779	0.223

* Здесь используется интегральная интенсивность $TiK\beta_1$ -полосы.

нельзя полностью объяснить уменьшением заселенности d -подобной полосы.

В табл. 2 приведены энергетические положения подполос в $TiK\beta_5$ -спектре, а также значения спектральных интенсивностей подполос, нормированных на интегральную интенсивность внутренней $TiK\beta_1$ -линии. Как уже отмечалось, увеличение концентрации водорода приводит к увеличению интенсивности β -подполосы в $TiK\beta_5$ -спектре, связанной с $Ti4p-H1s$ -взаимодействием (далее в тексте интенсивность B -подполосы в $TiK\beta_5$ -спектре будем обозначать $K\beta_H$).

Однако интенсивность этой подполосы увеличивается нелинейно с концентрацией H. Это хорошо видно из табл. 2 и на рис. 2. В гидридах $AB_2H_x(D_x)$ со структурой $C15$ атом водорода может занимать два типа тетраэдрических междоузельных позиций (рис. 3): $32e(AB_3)$ и $96g(A_2B_2)$. Для $ZrTi_2H_x$ заняты преимущественно e -позиции [1,10]. Заполнение всех e -позиций соответствует $x = 4.0$ [10]. В работе [4] обнаружено, что для системы $HfTi_2H_x$ даже при $x = 4.5$ сохраняется однофазное состояние. Это означает, что существование λ -фазы в $HfTi_2H_x$ не подразумевает заполнения только e -позиций. Нарушение линейной зависимости интенсивности полосы B от концентрации атомов водорода может быть связано с изменением ближайшего окружения титана как за счет гидрирования, так и за счет фазового перехода при одной из этих концентраций (4.0, 4.5, 5.95). Интересно отметить, что параметр порядка решетчатой матрицы в λ -фазе, стабилизированной водородом, зависит от x . На рис. 4 показано отношение интенсивностей брэгговских пиков (220) и (222) I_{220}/I_{222} для λ -фазы в зависимости от общего содержания H. В соединениях AB_2 типа $C15$ это отношение должно быть чувствительным к атомному конфигурационному разупорядочению [15]. Для полностью упорядоченной решетки матрицы λ -фазы получено значение $I_{220}/I_{222} = 10.8$. Параметр порядка решетки металла-основы, оцененный из экспериментальных данных по I_{220}/I_{222} согласно [15], изменяется от 0.67 для $x = 2.0$ до 0.96 для $x = 5.5$. Понимая, что зависимость I_{220}/I_{222} определяется степенью дальнего порядка в металлической матрице и различием атомных факторов рассеяния, а зависимость $K\beta_H/K\beta_1$ — главным образом степенью заполнения междоузлий, мы

отмечаем сходство зависимостей I_{220}/I_{222} и $K\beta_H/K\beta_1$ от концентрации водорода.

Дополнительную информацию о причинах отклонения зависимости $K\beta_H/K\beta_1$ от линейной дает рис. 5, где приведены $TiK\beta_5$ -полосы для образцов с $x = 4.0, 4.5$ и 5.95 , нормированные на интегральную интенсивность внутренней $TiK\beta_1$ -линии. Интенсивность подполосы A

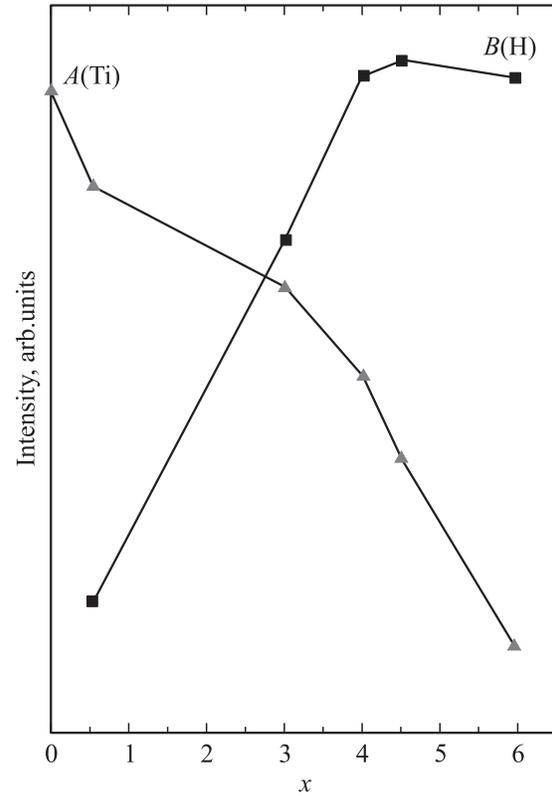


Рис. 2. Зависимость спектральных интенсивностей подполос A и B от содержания H (D) для состава с $x = 4.0$ в образцах.

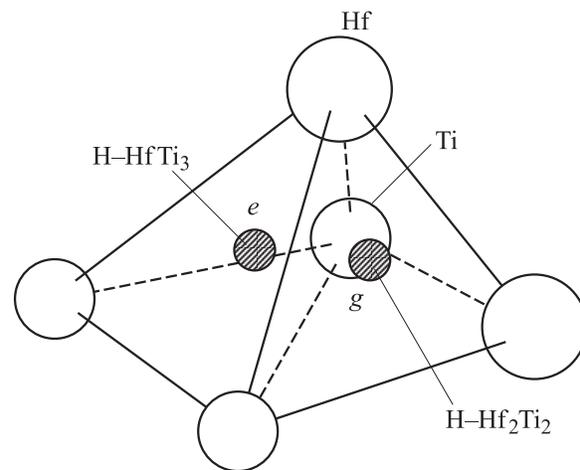


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры $HfTi_2H_x$. Атомы H могут занимать два типа междоузлий: e и g . Междоузлия e образуются одним атомом Hf и тремя атомами Ti ($HfTi_3$), а междоузлия g — двумя атомами Hf и двумя атомами Ti (Hf_2Ti_2).

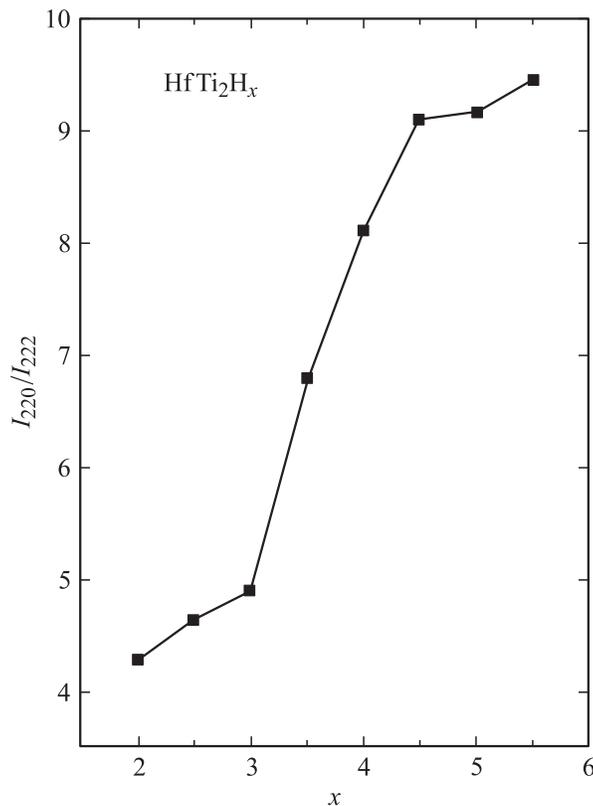


Рис. 4. Отношение интенсивностей брэгговских пиков (220) и (222) I_{220}/I_{222} .

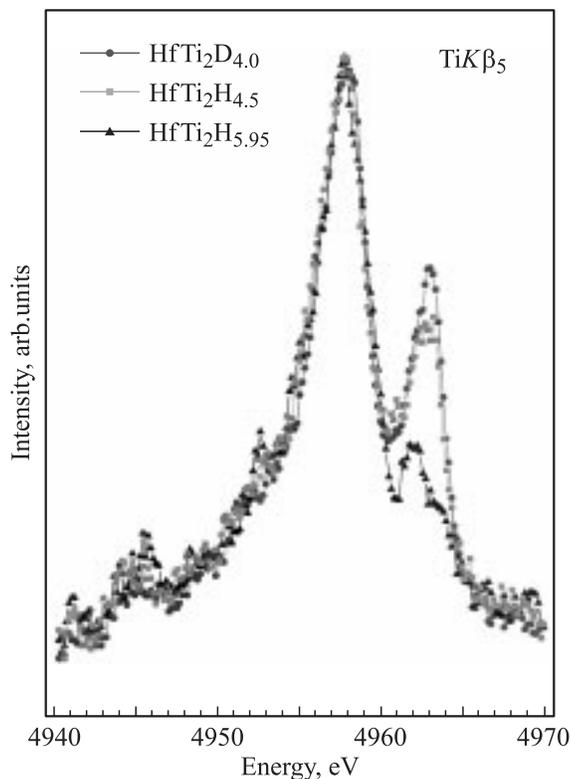


Рис. 5. $TiK\beta_5$ -полосы для образцов с $x = 4.0, 4.5, 5.95$, нормированные на интегральную интенсивность $TiK\beta_1$ -полосы.

Таблица 3. Межатомные расстояния Ti–H, число связей на один атом Ti, квадраты интегралов перекрытия S_{ps}^2 в e- и g-позициях и относительные интенсивности подполос B, A однофазных гидридов $HfTi_2H_x$

Образец	$d(Ti-H), \text{Å}$		Число связей		S_{ps}^2, eV^2		$\frac{I_B}{I_{K\beta_1}}$	$\frac{I_A}{I_{K\beta_1}}$
	e	g	e	g	e	g		
$HfTi_2H_{3.0}$	2.020	1.890	4.5	3.0	11.80	15.41	0.623	0.577
$HfTi_2D_{4.0}$	2.020	1.889	6.0	4.0	11.81	15.43	0.782	0.492
$HfTi_2H_{4.5}$	2.023	1.892	6.75	4.5	11.74	15.33	0.797	0.414
$HfTi_2H_{5.95}$	2.028	1.897	8.925	5.95	11.62	15.18	0.779	0.223

падает, а интенсивность подполосы B практически не изменяется. Не изменяются положение максимума полосы B и полуширина на половине высоты, что также свидетельствует о существовании перечисленных выше причин нелинейной зависимости интенсивности подполосы B. Уменьшение интенсивности d-подобной полосы с увеличением концентрации водорода в области $x = 4.0-5.5$ указывает на то, что часть электронов из этой зоны уходит на заполнение 1s-состояний водородоподобной полосы B. Поскольку интенсивность этой полосы (B) зависит от $Ti4p-H1s$ -гибридизации и числа связей Ti–H, неизменность ее интенсивности может свидетельствовать о том, что число связей Ti–H при этом не изменяется. При увеличении концентрации водорода такая ситуация может иметь место, если при этом происходит и изменение преимущественной локализации атомов водорода из позиций $HfTi_3$ в позиции Hf_2Ti_2 ; тогда каждый атом водорода будет создавать не три связи Ti–H, а только две.

Рассмотрим теперь характер изменения относительных интенсивностей подполос $TiK\beta_5$ -спектров и попробуем определить кристаллографические позиции, занимаемые атомами водорода. В работах [10–12] было показано, что в гидридах $HfTi_2H_x$ и $ZrTi_2H_x$ с $x \cong 4.0$ водород может занимать не только e-, но и g-позиции. Наше рассмотрение локализации атомов H основано на интерпретации $K\beta_5$ -спектров 3d-металлов в соединениях [16]. Согласно этой концепции, распределение интенсивности $K\beta_5$ -спектра определяется гибридизацией 4p-состояний излучающего атома с состояниями валентных электронов атомов ближайшего окружения. При этом интенсивность соответствующих подполос в $K\beta_5$ -спектре будет зависеть от числа атомов определенного сорта в ближайшем окружении и межатомных расстояний.

В табл. 3 приведены значения спектральных интенсивностей подполос, нормированные на интегральную интенсивность $TiK\beta_1$ -полосы. Следует также отметить, что для состава с $x = 5.95$ в таблице указаны расстояния Ti–H для λ -фазы, хотя это не совсем верно, так как основной фазой является δ -фаза с примесью λ -фазы. У этого состава уже иная структура с другими типами междоузлий и другими позициями для H.

Выше было отмечено, что увеличение концентрации водорода приводит к росту интенсивности B -подполосы в $TiK\beta_5$ -спектре и что интенсивность этой подполосы увеличивается нелинейно с концентрацией H . При концентрации водорода больше $x = 4.0$ наблюдается замедление роста интенсивности. Это отчетливо видно из рис. 2, где показаны изменения интенсивности B -подполосы относительно значения интенсивности $K\beta_1$ -спектра. В то же время при заполнении водородом междоузельных позиций только одного типа эта зависимость должна быть близка к линейной, так как в значительной степени определяется числом связей $Ti-H$, приходящихся на один атом Ti . Число связей n можно определить следующим образом:

$$n = zx/m, \quad (1)$$

где z — число ближайших к атому Ti атомов H , когда водородом полностью заняты те или иные позиции, m — максимальная концентрация водорода на формульную единицу. В случае e -позиций атомы Ti окружены октаэдром из атомов H ($z_e = 6$), а в случае g -позиций — двенадцатью атомами H ($z_g = 12$). Однако благодаря тому, что $m = 4$ для e -позиций и $m = 12$ для g -позиций, число связей $Ti-H$ в случае заполнения водородом e -позиций будет расти быстрее ($n_e = 1.5x$), чем в случае g -позиций ($n_g = x$). В первом приближении для интенсивности $K\beta_5$ -спектра можно записать

$$I \approx I_0 = nS_{ps}^2, \quad (2)$$

где S_{ps} — интеграл перекрытия $Ti4p-H1s$. Квадраты интегралов перекрытия для обеих позиций ($S_{ps} \approx 1.84h^2/md^2$), оцененные по [17], приведены в табл. 3. Как видно, эти величины больше в g -позициях, что несколько выравнивает наклон зависимости $I(x)$. На рис. 6 приведены рассчитанные по (2) значения I_0 в e - и g -позициях для составов с $x = 3.0, 4.0, 4.5, 5.95$.

Попытаемся определить количество H в этих позициях. Будем исходить из предположения, что при $x = 3.0$ занимают только e -позиции (это подтверждено и данными эксперимента [1]), а при дальнейшем увеличении содержания H происходит заполнение и e -, и g -позиций. Тогда интенсивность, получаемую из эксперимента, можно представить как

$$I_{\text{exp}} \approx kaI_e + kbI_g, \quad (3)$$

где I_e и I_g — интенсивности, рассчитанные по (2), k — нормировочный коэффициент (константа), a и b — вклады в интенсивность e - и g -позиций соответственно. Формулу (3) можно привести к виду

$$\frac{I_{\text{exp}}}{k} \approx aI_e + bI_g.$$

Вводя еще одно условие: $a + b = 1$, получаем систему из двух уравнений с двумя неизвестными, которая легко решается. Для состава с $x = 4.0$ получаем $a = 0.825$,

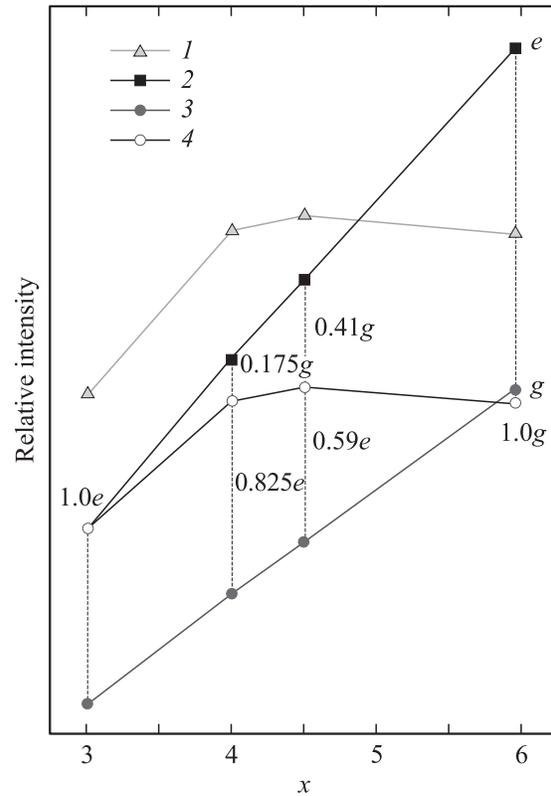


Рис. 6. Зависимость относительных интенсивностей подполос B и A от содержания водорода. 1 — эксперимент, 2, 3 — рассчитанные по формуле (2) значения I_0 в e - и g -позициях, 4 — полученные из решения уравнения (4) в предположении, что занимают и e -, и g -позиции для составов с $x = 3.0, 4.0, 4.5, 5.95$.

$b = 0.175$, для состава с $x = 4.5$ $a = 0.59$, $b = 0.41$, для состава с $x = 5.95$ $a = 0$, $b = 1.0$. Это хорошо видно из рис. 6. А поскольку интенсивность зависит прямо пропорционально от состава x (концентрации H), можно рассчитать вклад e - и g -позиций в состав, т.е. x_e и x_g . Для состава с $x = 4.0$ получаем $x_e = 3.3$ и $x_g = 0.7$, для состава с $x = 4.5$ находим $x_e = 2.7$ и $x_g = 1.8$. При расчете мы использовали элементарные пропорции, из которых получили выражения

$$x_e = xa, \quad x_g = xb. \quad (5)$$

Зная количество возможных e - (32) и g -позиций (96) на элементарную ячейку, можно определить, сколько e - и g -позиций занято для соответствующего состава. Для этого можно использовать другие элементарные соотношения, из которых получаем

$$c_e = 8x_e, \quad c_g = 8x_g, \quad (6)$$

где c_e и c_g — заполнение e - и g -позиций соответственно. Предыдущие соотношения можно привести к более простому виду

$$c_e = 8xa, \quad c_g = 8xb, \quad (7)$$

а также рассчитать процент заполнения тех или иных позиций (e или g) с помощью отношения $c_e/32$ и $c_g/96$.

Подставляя c_e и c_g из (7), получаем значения e и g , выраженные через величины a и b , найденные при решении (4) из отношений $xa/4$ и $xb/12$ соответственно.

В результате при расчете на элементарную ячейку получаем, что при $x = 4.0$ e -позиции заполнены на 82.5%, а g -позиции — только на 5.83%. При $x = 4.5$ e -позиции заполнены на 67.5%, а g -позиции — на 15%. Для состава с $x = 5.95$ заполняются уже только g -позиции. Последнее утверждение, хотя оно и подтверждается видом зависимости на рис. 6, не совсем верно, так как при $x = 5.95$ меняется структура решетки, и изложенные выше рассуждения должны претерпеть изменения, касающиеся учета z и m в формулах (1) и (2) (для этой структуры), а также вида соотношений при расчете процентов заполнения e - и g -позиций.

Таким образом, в заключение можно сделать вывод, что при увеличении содержания H в HfTi_2H_x свыше $x = 4.0$ не только „новые“ водородные атомы располагаются в g -позициях, но и происходит переход водорода из ранее занятых e -позиций в g -позиции.

Список литературы

- [1] Н.Ф. Мирон, В.И. Щербак, В.Н. Быков, В.А. Левдик. Кристаллография **16**, 2, 324 (1971).
- [2] T.B. Flanagan, A.P. Craft, T. Kuji, K. Baba, Y. Sugimoto. Scripta Met. **20**, 1745 (1986).
- [3] A.V. Irodova, V.P. Glazkov, V.A. Somenkov, V.E. Antonov, E.G. Ponyatovsky. Z. Phys. Chem. N.F. **163**, 53 (1989).
- [4] V.N. Kozhanov, A.V. Skripov, E.P. Romanov. J. Alloys Comp. **269**, 141 (1998).
- [5] A.V. Skripov, S.V. Rychkova, M.Yu. Belyaev, A.P. Stepanov. Solid State Commun. **71**, 1119 (1989).
- [6] Y.M. Yarmoshenko, V.N. Kozhanov, V.M. Cherkashenko, E.Z. Kurmaev, E.P. Romanov. Solid State Commun. **55**, 1, 19 (1985).
- [7] V.V. Nemoshkalenko, V.J. Nagorniy, M.T. Kogut, M.A. Mindlina, A.D. Shevchenko, I.E. Bulah. Металлофизика **3**, 29 (1981).
- [8] М.М. Киндрат. Канд. дис. Киев (1982). 117 с.
- [9] И.А. Брыгов, Э.З. Курмаев, К.И. Конашенков, М.М. Антонова. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **9**, 1, 137 (1973).
- [10] A.V. Skripov, T.J. Udovic, Q. Huang, J.C. Cook, V.N. Kozhanov. J. Alloys Comp. **311**, 234 (2000).
- [11] В.Н. Кожанов, А.В. Скрипов, А.П. Степанов, Е.П. Романов, А.Л. Бузлуков. ФММ **88**, 5, 58 (1999).
- [12] P. Fischer, F. Fauth, G. Böttger, A.V. Skripov, V.N. Kozhanov. J. Alloys Comp. **282**, 184 (1999).
- [13] С.Н. Немнонов, В.М. Черкашенко, Э.З. Курмаев, А.В. Скрипов. ФММ **78**, 78 (1994).
- [14] В.Е. Долгих, В.М. Черкашенко, Э.З. Курмаев, Д.А. Гоганов, Е.К. Овчинников, Ю.М. Ярмошенко, Т.П. Топоркова. ПТЭ **1**, 186 (1985).
- [15] В.А. Финкель, Е.А. Пушкарев. ЖЭТФ **73**, 2332 (1977).
- [16] В.И. Нефедов, Э.З. Курмаев, М.А. Порай-Кошиц, С.А. Немнонов, Г.В. Цинцадзе. ЖСХ **13**, 4, 637 (1972).
- [17] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 1. 322 с.