

Химическая связь и электронные свойства боридов металлов

Г.П.Швейкин, А.Л.Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620219 Екатеринбург, Первомайская, 91, факс: (3432)44–4495

Рассмотрены результаты теоретических и экспериментальных исследований электронного строения, природы межатомных взаимодействий и свойств двойных боридов металлов, тройных борсодержащих соединений и сплавов, а также аморфных двойных и многокомпонентных боридов. Обсуждена перспективность использования методов квантовой химии твердого тела при описании фундаментальных электронных свойств боридов металлов. Библиография — 255 ссылок.

Оглавление

I. Введение	751
II. Бориды металлов I, II групп и алюминия	752
III. Бориды переходных <i>d</i> -металлов	756
IV. Тройные системы металл–неметалл–бор	765
V. Тройные системы металл–металл–бор	768
VI. Аморфные бориды металлов	769

I. Введение

Бориды металлов относятся к одному из наиболее интересных классов твердофазных соединений и обладают комплексом важных физико-химических свойств (термомеханических, магнитных, электрофизических и других), позволяющих широко использовать их в качестве компонентов тугоплавких сплавов, при разработке керамик специального назначения, металлокерамик, защитных покрытий для высокотемпературных сплавов, основы композиционных материалов, твердых припоев, коррозионностойких, абразивных материалов.^{1–14}

По термическим, прочностным, пластическим, электро- и термопроводящим характеристикам бориды конкурируют с другими классами высокотемпературных соединений — карбидами, нитридами.^{15,16} Бориды обладают рядом специфических свойств, обусловленных, в частности, природой химической связи и электронным строением.

Известно, что бор образует с металлами соединения преимущественно ковалентного типа, при этом важную роль играют не только связи типа М–В, М–М (М — металл), но и прямые В–В-взаимодействия. Последние, очевидно, обуславливают большое разнообразие структурных типов

боридов,^{5,7,9,11,12} в которых атомы бора могут находиться как в окружении металлических центров, так и формировать линейные, плоские либо объемные структуры (рис. 1).

Хорошо известна способность многих металлов при взаимодействии с бором образовывать широкий набор фаз со значительной вариацией отношения М/В — от гемиборидов (М₂В) до додекаборидов (МВ₁₂), — а также аморфные сплавы.^{1–14} Поэтому крайне интересными для систем металл–бор оказываются зависимости типа состав–свойство.

На ранних этапах исследований было предложено несколько альтернативных феноменологических моделей для описания природы межатомных связей и зарядовых состояний в бориде. Так, в работах^{17,18} образование боридов, содержащих плоские сетки из атомов бора, связывают с образованием *sp*²-конфигураций атомов бора, а возникновение в высших бориде объемных группировок из атомов бора (октаэдров, кубооктаэдров и т.д.) — с образованием электронной конфигурации *sp*³. В статье¹⁹ существование графитоподобных мотивов атомов бора в решетке типа AlB₂ объясняется присутствием атомов металла в качестве доноров электронов, а атомов бора — в качестве акцепторов. Наоборот, в модели «сплавов внедрения»²⁰ постулируется перенос дополнительной электронной плотности к атомам металла.

Корреляция свойств со спецификой химической связи в бориде интерпретируется с позиции доминирующего характера В–В-связей в общей системе взаимодействий в кристаллах,^{19,21} тогда как в работах^{22,23} предпочтение отдается ковалентным связям металл–бор. В работе²⁰ определяющая роль в связывании (особенно для низших боридов) отводится связям М–М. Следует отметить, что, хотя каждая из упомянутых моделей с определенным успехом применялась к трактовке закономерностей изменения конкретного набора свойств отдельных групп боридов, все они оказались далеки от универсальности.

Г.П.Швейкин. Академик РАН, директор ИХТТ УрО РАН.

Область научных интересов: химия твердого тела, материаловедение.

А.Л.Ивановский. Доктор химических наук, заведующий лабораторией физических методов исследования твердого тела того же института.

Область научных интересов: квантовая химия твердого тела, компьютерное моделирование, физикохимия тугоплавких соединений переходных металлов.

Дата поступления 27 июня 1994 г.

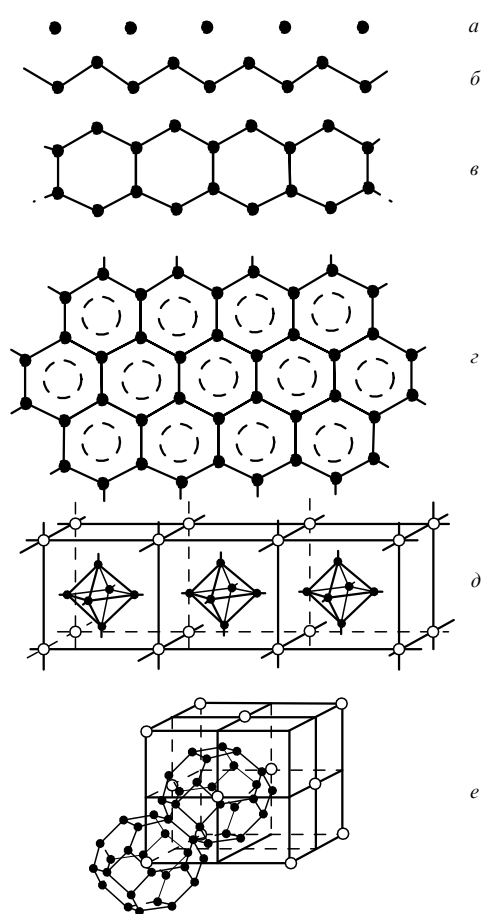


Рис. 1. Возможные конфигурации атомов бора в структурах боридов металлов состава M_2B (а), MB (б), M_3B_4 (в), MB_2 (г), MB_4 — MB_6 (д) и MB_{12} (е)

Целью настоящего обзора является попытка рассмотреть современное состояние теории электронной структуры, химической связи и важнейших физико-химических свойств основных групп боридов s , p и d -металлов на основе изучения их фундаментальных электронных свойств в рамках вычислительных методов квантовой химии твердого тела и наиболее корректных экспериментальных методик исследования электронной структуры кристаллов — рентгеновской эмиссионной, электронной, оптической спектроскопии, ряда других методов.

Бориды выделены в отдельные группы в соответствии с принятой классификацией:^{14, 24, 25} бинарные бориды металлов I, II групп рассмотрены в гл. II, бориды d -металлов — в гл. III; тройные системы металл–неметалл–бор — в гл. IV, металл–металл–бор — в гл. V; аморфные бориды металлов (металлические стекла) — в гл. VI.

II. Бориды металлов I, II групп и алюминия

1. Бориды натрия и калия

Изучение фазовых диаграмм систем щелочной металл–бор свидетельствует^{1–11} о наибольшей вероятности образования и стабильности боридов состава MB_6 . Зонная структура гипотетического гексаборида натрия (решетка типа CsCl с межатомными расстояниями, соответствующими найденным для CaB_6)⁷ рассчитывалась²⁶ методом сильной связи. Валентная полоса содержит десять частично занятых зон, дисперсия которых в сравнении с их дисперсией в изострук-

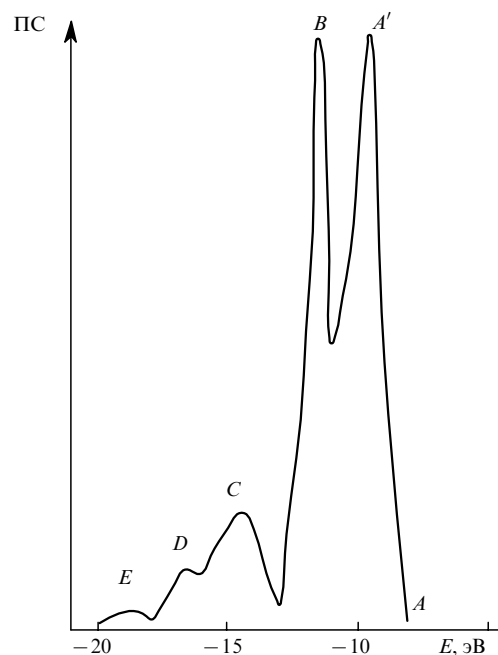


Рис. 2. Распределение плотности $B2p$ -состояний для KB_6 (см.²⁶)

турном гексабориде кальция (см. ниже) оказывается существенно меньшей, причем верхние заполненные уровни включают также $2s$ -состояния бора. $3s$ -Состояния натрия преимущественно располагаются в зоне проводимости.

Запрещенная щель в NaB_6 отсутствует. Концентрация валентных электронов на элементарную ячейку составляет $19e$, поэтому часть верхних связывающих зон (образующих плоский участок вблизи уровня Ферми) остается вакантной, что может служить причиной нестабильности фазы. Нижние виртуальные зоны NaB_6 отделены от системы валентных состояний, что делает вероятным для NaB_6 промежуточный тип проводимости между полупроводниковыми системами на основе металлов II группы и квазиметаллическими гексаборидами лантана.

Электронный спектр KB_6 рассчитан в работе²⁶ методом сильной связи. Отмечается большое сходство топологии зон NaB_6 и KB_6 . Введение при расчете в базис d -состояний калия уменьшает ширину запрещенной щели (ЗЩ) в точке X. Уровень Ферми (-8.1 эВ) расположен вблизи нижнего края ЗЩ в области высокой концентрации электронных состояний. Предполагается, что стабильность решетки KB_6 обусловлена прежде всего переходом части «металлических» электронов (эффективные заряды атомов-компонентов следующие: для K $+0.74$, для B -0.74 e) на связывающие состояния между атомами бора в октаэдрах B_6 и связи между данными группировками, которые на распределении плотности $2p$ -состояний бора проявляются в виде двух интенсивных максимумов (рис. 2). Отметим, что данная трактовка противоречит модели Лонге–Хиггинса и Робертса,²⁷ предполагающей существование в структуре стабильных гексаборидов двухзарядных анионов B^{2-} . Незначительная концентрация дырок в валентной зоне (ВЗ) может свидетельствовать о полупроводниковой природе борида.

2. Бориды бериллия

Согласно работам^{2, 7, 10}, в системе Be–B существуют по крайней мере шесть индивидуальных соединений (от Be_3B до Be_9B), резко различающихся кристаллическими структу-

рами и физико-химическими свойствами. Однако увеличение с ростом содержания бора температуры плавления, энтальпии атомизации фазы, а также изменение типа проводимости (от металлического к полупроводниковому) и т.д. до сих пор невозможно объяснить с точки зрения электронных свойств.

Первоначально трактовка электронных процессов, сопровождающих сплавление бора и бериллия, основывалась на представлениях конфигурационной теории,^{1,17} в которой предполагался первичный одноэлектронный переход $s \rightarrow p$ с образованием конфигурации $\text{Be}2s^12p^1$ и дальнейшим «захватом» электронов бора для формирования устойчивых sp^2 - или sp^3 -конфигураций.

В единственном известном нам расчете²⁸ рассмотрена кубическая фаза Be_2B (структура типа *анти*- CaF_2). Вычисления проводили самосогласованным методом линеаризованных маффин-тин (muffin-tin)-орбиталей (ЛМТО), анализ химического связывания выполнен в рамках метода самосогласованного поля X_α дискретного варьирования (ССП X_α -ДВ).

Данные расчетов²⁸ свидетельствуют, что валентная полоса бориды содержит две выделенные подзоны, разделенные минимумом плотности состояний (ПС), и составленные в основном s - и p -состояниями компонентов. Уровень Ферми расположен в области $(\text{B}, \text{Be})2p$ -подобной зоны. Как s -, так и p -состояния атомов-компонентов существенно перекрываются, что указывает на формирование ковалентных связей смешанного $s-s$ -, $s-p$ - и $p-p$ -типов.

Сравнительный анализ участия отдельных атомных орбиталей (АО) в таком ковалентном смешивании позволяет провести расчеты заселенностей связей по схеме Малликена.²⁸ Из них следует, что для Be_2B наибольший вклад в $\text{B}-\text{B}$ - и $\text{Be}-\text{Be}$ -связи вносит перекрывание $2p$ -функций; сравнимыми по величине оказываются и заселенности перекрывания $s-s$ -орбиталей. При формировании взаимодействий $\text{Be}-\text{B}$ наблюдается участие всех (s, p) валентных состояний, наибольшее перекрывание при этом испытывают внешние $2p$ -орбитали.

Из расчетов электронных конфигураций и эффективных зарядов атомов кластера $[\text{BBe}_4\text{B}_6]$ видно, что происходит значительное ($\sim 1e$) заселение вакантных (в атомарном состоянии) $2p$ -орбиталей бериллия с образованием конфигураций, близких к $\text{Be}2s^12p^1$. Оценка эффективных атомных зарядов указывает на частичный перенос зарядовой плотности к атомам бора, что обеспечивает наличие ионной составляющей связи.

Таким образом, расчеты²⁸ позволяют утверждать, что для Be_2B характерен ковалентно-ионный тип химической связи. При этом ковалентная составляющая образована за счет перекрывания внешних $2s, 2p$ -функций атомов-компонентов, формирующих взаимодействия $\text{Be}-\text{Be}$ -, $\text{Be}-\text{B}$ - и $\text{B}-\text{B}$ -типов. Вклад ионной составляющей обусловлен поляризацией электронной плотности в кристаллах с частичным переносом заряда в направлении $\text{Be} \rightarrow \text{B}$.

Представления об основных эффектах орбитальной гибридизации дают контурные карты волновых функций рассчитанного кластера $[\text{BBe}_4\text{B}_6]$ (рис. 3). Видно, что для Be_2B низшие валентные молекулярные орбитали (МО) $7a_1, 3b_2$ имеют несвязывающий характер и составлены в основном $\text{B}2s$ -состояниями с добавками $\text{Be}2s$ -орбиталей. Контурные МО симметрии $9a_1$ охватывают пары атомов $\text{Be}-\text{Be}$, иллюстрируя формирование направленных ковалентных связей $\sigma_{\text{Be}-\text{Be}}$, в образовании которых принимают участие $2s, 2p$ -состояния бериллия, тогда как состояния бора в данную МО вклада практически не вносят. Волновые функции (ВФ) $2a_1$ -МО (на $\sim 85\%$ состоят из $\text{Be}2s$ -состояний) имеют типично несвязывающий характер: контуры АО отдельных центров разделены линиями с нулевым значением ВФ. В молекулярную орбиталь $11a_1$ вносят вклады $\text{Be}2s, 2p$ - и $\text{B}2p$ -АО, причем конфигурация контуров ВФ свидетельствует о наличии в данном энергетическом интервале комбинированных ($\text{Be}-\text{B}$, $\text{B}-\text{B}$) взаимодействий. Наконец, контуры ВФ верхней занятой $12a_1$ -МО ($\text{B}2p$ -типа) деформированы в направлении «внешних» (в кластере) атомов бора, что можно трактовать как наличие $\text{B}-\text{B}$ -связей.

Суммируя сказанное, можно утверждать, что в Be_2B реализуются ковалентные взаимодействия как между отдельными компонентами ($\text{Be}-\text{Be}$, $\text{B}-\text{B}$), так и связи $\text{Be}-\text{B}$.

Несомненно, для получения полного представления об электронных свойствах боридов бериллия необходимы дальнейшие систематические исследования.

3. Бориды кальция, стронция и бария

Бориды кальция, стронция и бария имеют состав MB_6 (кубическая решетка типа NaCl). Простота их кристаллической структуры явилась причиной того, что именно гексаборид кальция стал одним из первых борсодержащих соединений, энергетическая структура которого была рассмотрена в рамках теоретических подходов.^{27, 29–31}

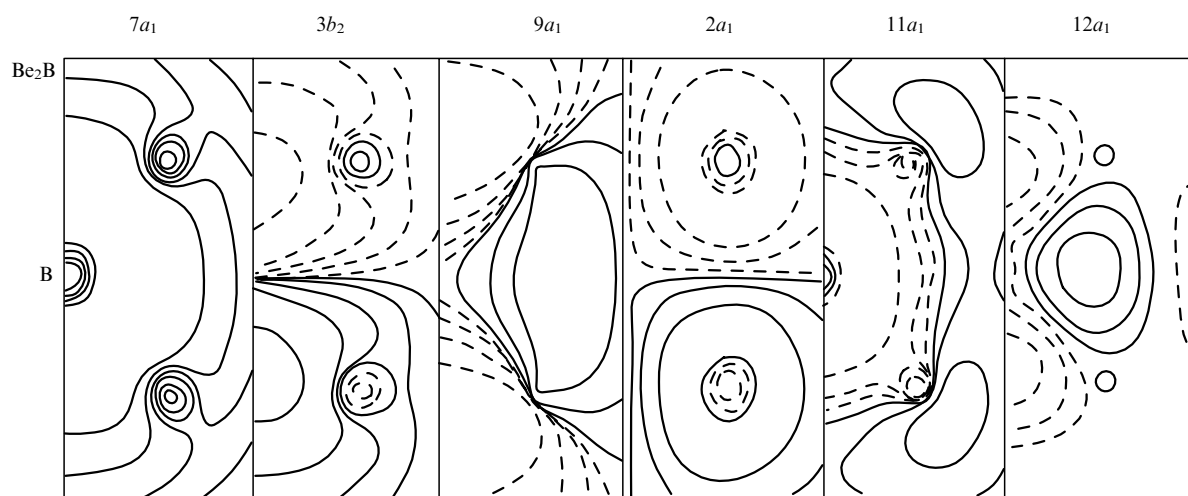


Рис. 3. Контурные карты волновых функций валентных орбиталей кластера BBe_4B_6 согласно X_α -ДВ-расчету²⁸

Расчет CaB_6 был проведен методом линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) с базисом, включающим лишь $2s, 2p$ -орбитали бора, без учета взаимодействий $\text{Ca}-\text{B}$.²⁷ Таким образом, в работе²⁷ рассмотрена, по существу, лишь структура зон, формируемых состояниями подрешетки бора, а наличие металла учитывалось при заполнении энергетических уровней в приближении жесткой полосы.

Решения секулярного уравнения для кристалла позволили построить качественную схему структуры энергетических зон CaB_6 ,²⁷ которая показала, что между связывающими и антисвязывающими орбиталями появляется запрещенная зона (~ 4.4 эВ). Поскольку CaB_6 обладает проводимостью,¹⁻⁴ возникающие противоречия авторы работы²⁷ объясняют как возможностью заселения нижних вакантных состояний электронами металла, так и вероятным переходом валентных электронов в зону проводимости при облучении кристалла.

В исследовании²⁹ при описании энергетических зон CaB_6 кроме B_s - и B_p -состояний были учтены также $\text{Ca}4s$ -состояния. Показано, что связывающие зоны гексаборида оказываются полностью занятыми, а антисвязывающие — пустыми. Этим объясняется устойчивость данного структурного типа боридов (в соответствии с феноменологическими представлениями³² гексабориды можно рассматривать как комплексы $\text{M}^{2+}\text{B}_6^{2-}$, содержащие двухзарядные катионы металла). Ширина запрещенной щели, по данным работы²⁹, составляет ~ 1.5 эВ.

В расчетах^{30,31} структура зон CaB_6 рассмотрена в зависимости от выбора экспоненты $z/3$ для d -орбиталей ($z = 1 \div 5$). Отмечается, что включение в базис M -оболочек оказывает весьма ошутимое воздействие на энергетическое положение валентных зон, приводя, в частности, к дальнейшему уменьшению величины ЗЩ.

Выводы работ^{27,29} о строении валентной полосы CaB_6 соответствуют результатам расчета, выполненного методом ЛКАО с учетом лишь функций бора,³³ а также полуэмпирическим методом ЛКАО в базисе гауссовых орбиталей

(ГО-ЛКАО)³⁴ с использованием базиса sp -функций бора и кальция.

Метод ЛКАО в приближении сильной связи использован³⁵ в расчетах CaB_6 , где учитывались $\text{B}2s, 2p$ и $\text{Ca}3s$ -состояния. Одновременно для выявления роли кальция в организации электронного спектра гексаборида проведен зонный расчет³⁵ гипотетического «борида» с параметрами решетки CaB_6 , в которой узлы металлической подрешетки оставались незанятыми.

При заполнении энергетических зон данного «борида», осуществляемом в предположении, что число валентных электронов системы (на формульную единицу) соответствует таковому для MB_6 (20 е), оказывается, что нижние 10 зон будут полностью занятыми. В этом случае минимальная «прямая» запрещенная щель отвечает расщеплению состояний в точке X и составляет 2.11 эВ, что несколько превышает значения, полученные в работе³⁶. Отмеченное несоответствие может быть устранено включением в базис высших (p и d) состояний металла.³⁵

Сопоставление зон « B_6 » и CaB_6 свидетельствует о заметной роли металлических состояний в связывании, что проявляется в росте дисперсии ряда зон (вдоль направлений A, Σ, A), а также в инициировании возникновения новых уровней в зоне проводимости.

Расчеты³⁵ показали, что перенос заряда $\text{Ca} \rightarrow \text{B}_6$ не превышает $0.9 \div 1.0$ е, хотя, согласно данным²⁷, для стабилизации структуры CaB_6 , для полного заполнения полосы связывающих состояний, требуется перенос двух электронов. Отмеченный дефицит электронов приведет в основном к ослаблению $p_\sigma p_\sigma$ - и $p_\pi p_\pi$ -связей между группировками B_6 , не оказывая существенного влияния на «внутрикластерные» взаимодействия, т.е., не приводя к критической дестабилизации структуры в целом. Данная ситуация аналогична таковой для гексаборидов щелочных металлов, где зарядовый транспорт $\text{M} \rightarrow \text{B}_6$ не превышает 1 е.³⁵

Зонная структура CaB_6 , рассчитанная методом присоединенных плоских волн (ППВ) с обменно-корреляционным вкладом по Слейтеру ($\alpha = 2/3$),³⁷ существенно отличается от

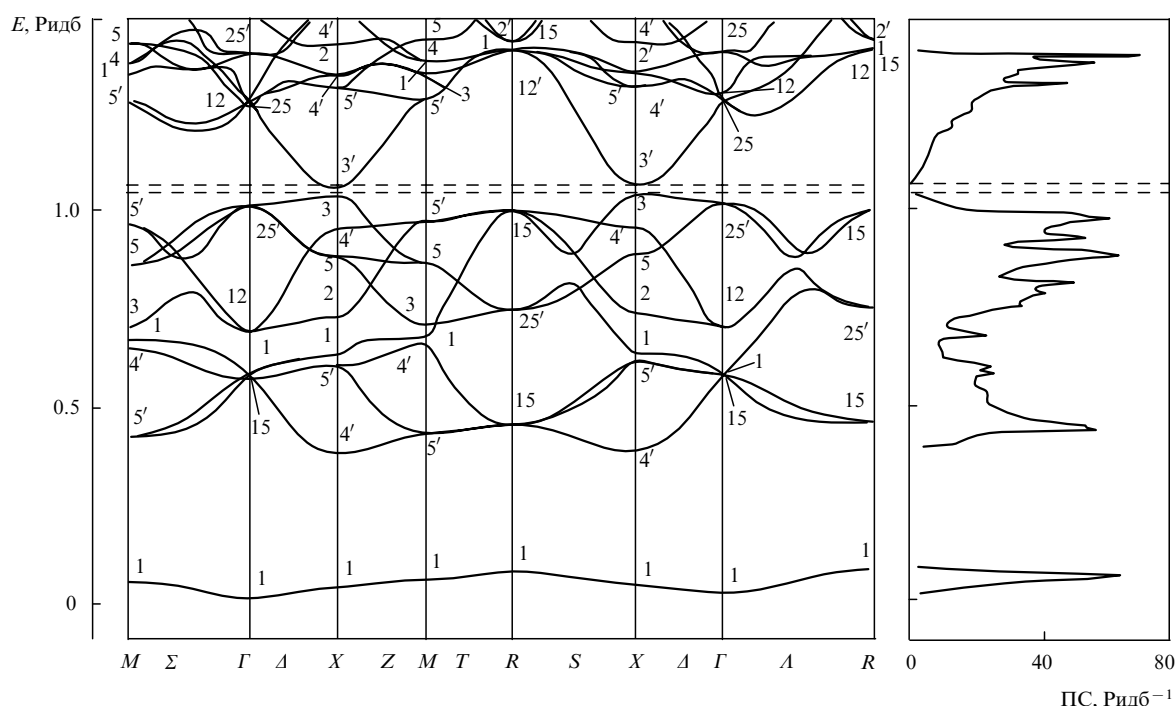


Рис. 4. Зонная структура и полная плотность состояний CaB_6 . Расчет ССП-ППВ с коррекцией на несферичность потенциала

представленной в работах^{27,29–31,35}. Привлекает внимание отсутствие запрещенной щели между валентной зоной и зоной проводимости, а также значительная концентрация прифермиевских состояний (в точке Γ), что противоречит данным рентгеноэлектронной спектроскопии. Отмеченные расхождения в статье³⁷ объясняются отсутствием самосогласования при расчете боридов.

Последовательное рассмотрение влияния металлических d -состояний на электронный спектр CaB_6 проведено в работе³⁸, где расчет проводился самосогласованным симметризованным методом ППВ. Релятивистские эффекты описывались по схеме, приведенной в исследовании³⁹. Вычисления проводились как в стандартном маффин-тин(МТ)-приближении, так и с коррекцией несферичности потенциала.

Оба расчета дают достаточно близкую структуру валентной полосы CaB_6 (рис. 4), содержащую низкоэнергетическую (на ~ 1.05 Ридб ниже E_F) $B2s$ -зону и систему занятых зон (заполнение которых осуществляется 18 электронами на элементарную ячейку) в интервале $E_F - 0.70$ Ридб. Низшая виртуальная зона характеризуется значительной дисперсией, обусловленной типичным для гексаборидов эффектом $p-d$ -гибридизации, причем в точке X весьма существенен вклад $\text{Ca}3d$ -функций. Разложение состояний в МТ-сферах на отдельные компоненты также свидетельствует об участии $\text{Ca}3d$ -орбиталей в формировании прифермиевского уровня X_3 .

Наиболее примечательным отличием результатов расчета с учетом несферичности потенциала является возрастание энергии X_3 -состояния с возникновением запрещенной щели [$\Delta E(X_3 - X_3') = \sim 0.02$ Ридб, см. рис. 4]. Наблюдаемые изменения тонкой структуры плотности состояний (ПС) обусловлены, в частности, возрастанием амплитуды $\text{Ca}d$ -состояний при уменьшении величины потенциала, когда данные функции приобретают форму плоских волн.

Поверхность уровня Ферми CaB_6 , согласно МТ-расчету³⁸, состоит из электронных и дырочных листов (рис. 5). Количество носителей равно $\sim 2 \cdot 10^3$ электронов и такое же число дырок в элементарной ячейке. Проанализирована роль спин-орбитальных взаимодействий в формировании прифер-

миевских зон.³⁸ Отмечено, что при незначительном (~ 0.01 Ридб) перекрытии валентных зон и зон проводимости (по расчетам с МТ-аппроксимацией) учет спин-орбитальных взаимодействий должен привести к возникновению ЗЩ с энергией непрямого перехода ~ 0.001 Ридб, что позволяет отнести CaB_6 к классу полупроводников.

Методами рентгеновской эмиссионной, абсорбционной и электронной спектроскопии изучены следующие бориды: CaB_6 (см.^{37,40}), BaB_6 (см.⁴¹), ScB_2 (см.^{44,46,78}), TiB_2 (см.^{42–46}), VB_2 (см.^{46–53}), Cr_2B , CrB , CrB_2 (см.^{44–46,49,51,54,56,79}), Mn_4B , Mn_2B , MnB , Mn_3B_4 , MnB_2 , MnB_4 (см.^{46,54,57,58}), Fe_2B , FeB (см.^{43–45,55,58–68}), Co_3B , Co_2B , CoB (см.^{44,54,60,65,67,69,70}), Ni_3B , Ni_2B , Ni_4B_3 , NiB (см.^{44,45,54,58,59,67,71,78,80–82}), YB_6 (см.⁴⁰), ZrB_2 (см.^{37,51,74–76}), Nb_2B , Nb_3B_2 , Nb_3B_4 , NbB , NbB_2 (см.^{51,72,73}), MoB (см.⁷⁷), HfB_2 (см.⁵¹), TaB_2 (см.^{51,74}).

В работах^{1–14} проводящие свойства гексаборида кальция трактуются либо как полуметаллические, либо как полупроводниковые. Очевидна зависимость ширины щели от способа синтеза образцов,⁸³ от наличия разнообразных примесных центров или кристаллических дефектов,⁸³ в частности, вакансий в металлической подрешетке. Возможность образования последних для CaB_6 отмечается, например, при изучении процесса плавления CaB_6 , когда диссоциация протекает с преимущественным испарением кальция.^{84,85} Данный факт легко объяснить спецификой энергетического строения CaB_6 , поскольку доминирующая роль в организации межчастичных взаимодействий принадлежит связям между атомами неметаллической подрешетки боридов.

Расчеты гексаборидов стронция и бария в рамках ЛКАО-формализма³⁵ свидетельствуют, что структуры их электронных спектров подобны таковой для CaB_6 , (см. рис. 4). Поэтому, не останавливаясь на их подробном рассмотрении, отметим лишь, что вид валентной ПС определяется прежде всего типом распределения состояний в группировках B_6 (рис. 6.) и характеризуется пятью основными максимумами $A-E$. Сопоставление с данными рентгеноэмиссионных BK_x -спектров BaB_6 показывает (с учетом использованных в расчете упрощений)⁴¹ достаточно разумное соответствие по энергетическому положению основных $B2p$ -максимумов, за исключением интенсивного пика A , проявляющегося на спектральной линии в виде слабого высокоэнергетического наплыва.

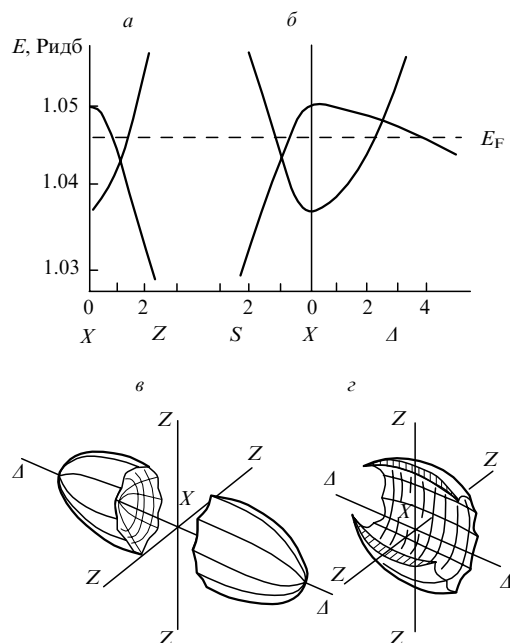


Рис. 5. Энергетические зоны вблизи дна зоны проводимости (а), верхнего края ВЗ (б) и схематические изображения дырочных (в) и электронных (г) листов поверхности Ферми в окрестности точки симметрии X для CaB_2 (см.³⁸)

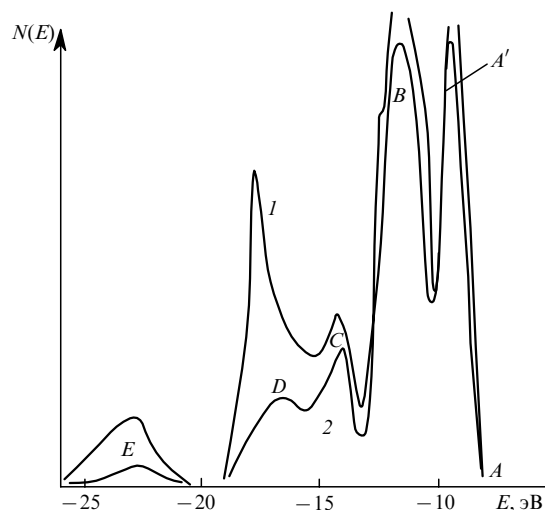


Рис. 6. Полная (1) и локальная (2) $B2p$ -плотности состояний BaB_6 (см.³⁵)

4. Бориды алюминия

Диаграммы состояний системы Al–B указывают^{86–95} на существование по крайней мере двух стабильных двойных фаз — диборида AlB_2 и додекаборида алюминия AlB_{12} . Для последней выделяют две возможные модификации — моноклинную и тетрагональную.¹⁰ Существование фазы AlB_{10} (см.^{90–92,95}) в исследовании¹¹ не нашло однозначного подтверждения.

Наиболее интересным в обсуждаемом аспекте является диборид AlB_2 — фаза, структурный тип которой (или родственный ей) характерен для большого числа двойных и более сложных боридов d -металлов (см. ниже). Диборид алюминия обладает одной из самых простых структур и содержит две чередующихся сетки атомов — металла и бора (см. рис. 1).

Общие представления о характере связи металл–бор для диборидов AlB_2 обсуждались в рамках модели Хюккеля.^{96,121} Утверждается, что основу системы химических связей в подобных кристаллах составляют взаимодействия $M-B$ и $B-B$, тогда как взаимодействия $M-M$ (в направлениях, перпендикулярных сеткам атомов B) носят антисвязывающий характер.

Зонная структура AlB_2 (расчет методом ЛКАО)⁹⁷ определяется наличием заполненных зон бора (структура которых оказывается подобной таковой для графита), расщепленных на состояния σ - и π -симметрии, причем на последние частично переходит зарядовая плотность от атома металла, при этом атомы приобретают эффективные заряды $+1.884$ (Al) и -0.942 e (B). Связи $B-B$ имеют стабилизирующую π -компоненту; к зоне данных состояний примешиваются $Alp_{x,y}$ -функции, обеспечивая связь $B-Al$. Отметим, однако, что в расчетах⁹⁷ базис не включал $Al3d$ -состояний, учет которых (см. выше) может существенным образом скорректировать тонкую структуру полос энергетического спектра кристаллов.

В целом, расчеты⁹⁷ находятся в удовлетворительном согласии с данными рентгеновской эмиссионной спектроскопии,⁹⁸ и использованы для интерпретации анизотропии электрических свойств AlB_2 (на основе анализа топологии поверхности Ферми и оценок различий эффективных масс носителей для разных направлений в k -пространстве).

В работе⁹⁹ методом ЛКАО в базисе гауссовых орбиталей (ГО ЛКАО) рассчитана схема молекулярных орбиталей для фрагмента, моделирующего AlB_{12} , которому предсказаны полупроводниковые свойства.

III. Бориды переходных d -металлов

Бориды переходных d -металлов составляют одну из наиболее многочисленных и хорошо изученных групп бинарных боридных фаз, кристаллохимии и физико-химическим свойствам которых посвящено большое число монографий и обзоров.^{1–14}

Анализ возможных подходов к описанию электронного строения и свойств данного класса соединений начнем с системы Ti–B.

1. Бориды титана

Изучению фазообразования в системе Ti–B посвящено большое число работ^{1–3,5,7,9,11–14}. Предполагается, что в системе Ti–B существует не менее пяти индивидуальных фаз.

Большинство работ по изучению электронных свойств боридных фаз титана относятся к моно- и дибориду титана. Однако, прежде чем обратиться к рассмотрению полученных данных, упомянем расчеты возмущений электронных состояний титана при внедрении в его междоузлия атомов бора (соответствующая область бинарных систем с малым содержанием неметалла на фазовых диаграммах обозначается как α -фаза).¹⁰⁰

В работе¹⁰⁰ методом ЛМТО–функции Грина (ЛМТО–ФГ) проведен расчет системы Ti–B, в которой атом неметалла помещали в центр октаэдрического междоузлия ГЦК-структуры титана. Из анализа формы распределения локальной плотности состояний (ЛПС) бора следует, что квази-остовые $B2s$ -функции образуют дискретный примесный пик вблизи нижнего края ВЗ матрицы, тогда как $B2p$ -функции перекрываются с нижней частью ВЗ титана, способствуя формированию связей Ti–B.

Рассмотрено также возмущающее действие примеси на электронные состояния матрицы (ΔN). Установлено, что в энергетической области локализации примесных состояний наблюдается два положительных пика $\Delta N(E)$. Первый пик соответствует состояниям титана, примешивающимся к $2s$ -, а второй — к $2p$ -орбиталям внедренного атома.¹⁰⁰ В прифермиевской области наблюдается характерная осциллирующая структура $\Delta N(E)$, отражающая перераспределение высоко-энергетических состояний атомов металла вблизи элемента внедрения. Отрицательные значения $\Delta N(E)$ соответствуют спектральным интервалам с более низкой электронной плотностью $N(E)$, чем для чистого титана, и наоборот. При этом $\Delta N(E_F) > 0$, т.е. легирование титана малыми добавками бора будет приводить к некоторому возрастанию $N(E_F)$ сплава, прежде всего, из-за нарушения системы связей в идеальном кристалле. В этом случае вблизи примесного p -центра образуются неэквивалентные связи Ti–B и Ti–Ti. Связям первого типа соответствует концентрация электронной плотности титана в энергетической области $B2s$ -, $B2p$ -функций, а вторым — положительные прифермиевские максимумы $\Delta N(E)$.

Следующим шагом стало изучение воздействия внедренных элементов на электронные состояния атомов титана в ГЦК-структуре, составляющих первую и вторую координационные сферы примесных атомов.¹⁰⁰ В качестве модели использована структура γ -Fe₄N.

Полная и локальные ПС гипотетического Ti₄B приводятся на рис. 7. В отличие от изолированной примеси, $B2s,2p$ -состояния уже образуют полосы конечной ширины. Особенно интересно подчеркнуть, что ЛПС атомов титана, находящихся в неэквивалентных (по отношению к центру внедрения) позициях, резко различны. Так, если атомы титана, принадлежащие к ближней сфере, дают заметные вклады в подполосы неметаллических $2p$ -состояний, то для атомов Ti следующей сферы такое примешивание значительно меньше, что указывает на локальный характер связи Ti–B. Это отражается также на зарядовом и энергетическом состояниях кристаллографически неэквивалентных атомов металла.

Анализ валентных подполос показал, что максимальный вклад в гибридную полосу Ti₄B дают d -состояния ближайших атомов, т.е. связи Ti–B организованы по типичному для тугоплавких фаз механизму $p-d$ -гибридизации.^{101–104} Нельзя пренебрегать также участием в данных взаимодействиях s - и p -функций титана. Так, у атомов титана, образующих вторую металлическую сферу, во взаимодействие с неметаллами вступают в основном Ti₄ s -функции. Иными словами, связи элементов внедрения с атомами титана первой и второй сфер будут различаться как по энергии, так и по природе.

Указанные различия в природе связей Ti–B отражаются на распределении состояний металлической зоны, т.е. приводят к анизотропии связей Ti–Ti.

Отметим, что данные расчетов¹⁰⁰ использованы для качественной трактовки (на примере систем Ti–B и Ni–B) фазовых соотношений, наблюдаемых на диаграммах состояний систем металл–бор.

Для этого использовали величины изменений полной энергии ГЦК-матрицы титана при внедрении в междоузлие атома неметалла (ΔE), полученные при решении однопримесной задачи по методу, предложенному в работе¹⁰⁵. Выясни-

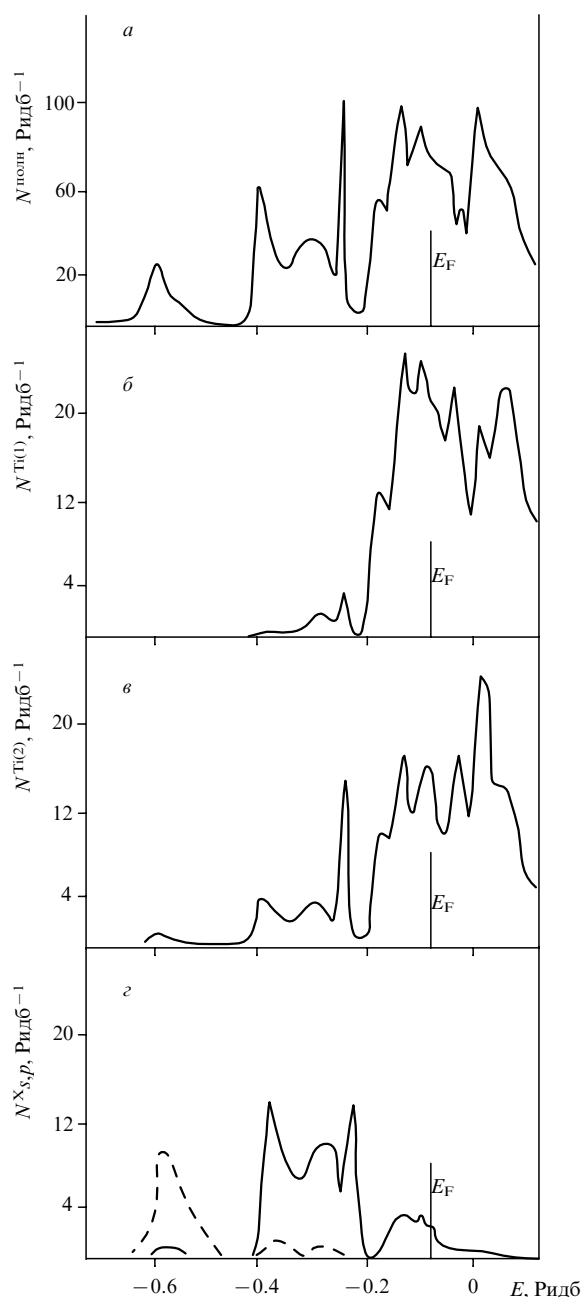


Рис. 7. Зонная структура Ti_4B (структурный тип $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$) согласно ЛМТО-вычислениям (см.¹⁰⁰).

a — полная ПС; $б, в$ — ЛПС атомов титана второй и первой (к неметаллу) сфер; $г$ — $\text{B}2s$ - (штрих) и $\text{B}2p$ - (сплошная) плотности состояний

лось, что для рассмотренных систем $\Delta E < 0$, т.е. введение в междоузлия ГЦК-структур титана и никеля атомов бора, вступающих в ковалентные взаимодействия с матрицей, энергетически выгодно. Однако

$$|\Delta E^{\text{Ti-B}} (-0.767 \text{ Ридб})| > |\Delta E^{\text{Ni-B}} (-0.673 \text{ Ридб})|$$

Иными словами, бор в октаэдрических позициях титана связан сильнее, чем в матрице никеля. Это согласуется с известным фактом образования в системе Ti-B соединений вплоть до диборидов, тогда как максимальное содержание бора в соединениях никеля не превышает $\text{Ni/B} \approx 1$. Конечно, при анализе результатов работы¹⁰⁰ нельзя не учитывать

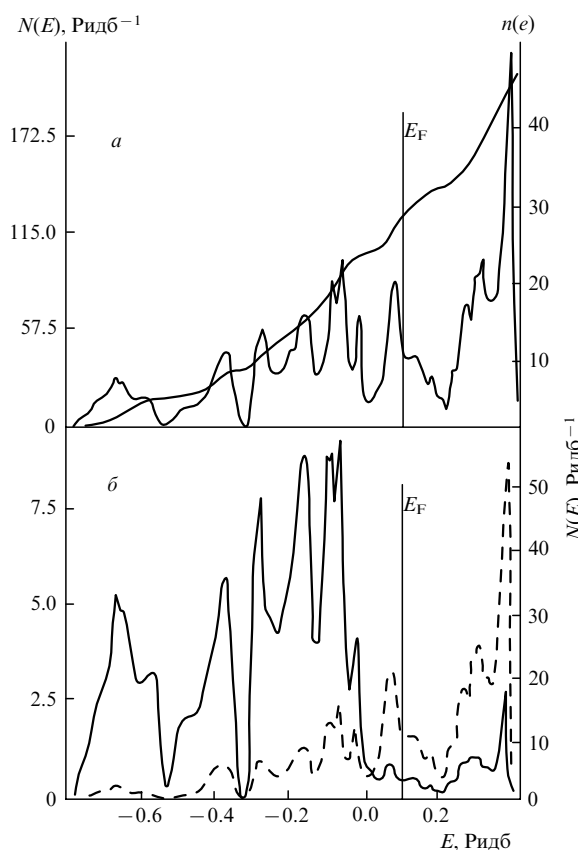


Рис. 8. Полные (a) и локальные ($б$) плотности состояний TiB (структурный тип FeB). Расчет методом ЛМТО (см.¹⁰⁹)

возникающих в боридных фазах прямых B-B -взаимодействий, которые должны вносить существенные коррективы в общую энергетику обсуждаемых систем. Однако данные работы¹⁰⁰ позволяют составить общее представление о роли взаимодействий металл-неметалл в рассматриваемых боридных фазах.

С увеличением содержания бора на фазовой диаграмме Ti-B обнаружено соединение Ti_2B (орторомбическая структура типа Al_2Cu), в структуре которого все атомы бора имеют окружение из атомов металла.^{5,11} Рост отношения B/M сопровождается дальнейшей трансформацией электронных энергетических спектров (ЭЭС) матрицы (расчет методом присоединенных сферических волн (ПСВ)).¹⁰⁶ При этом состояния $\text{B}2p$ примешиваются по всей ширине занятой части валентной полосы преимущественно $\text{Ti}3d,s$ -типа. Кроме того, $\text{B}3$ вблизи своего нижнего края содержит отделенные незначительной энергетической щелью две подзоны $\text{B}2s$ -типа. Связи образуются за счет двух типов взаимодействий — Ti-Ti и Ti-B ; прямых связей B-B не обнаружено. Уровень Ферми расположен на высокоэнергетическом склоне интенсивного пика ПС $\text{Ti}d$ -типа.

Дальнейший генезис зонной структуры боридов титана с ростом содержания бора будем рассматривать, сопоставляя ЭЭС высших боридов — TiB и TiB_2 .

Моноборид титана кристаллизуется в структурном типе FeB .¹¹ Существуют также данные о моноборидах, кристаллизующихся в структурных типах NaCl и ZnS .⁷⁻¹⁰ Предполагается также,¹¹ что кубический (структурный тип NaCl) моноборид может быть получен либо в виде высокотемпературной фазы, либо в виде фазы, стабилизированной добавками углерода.

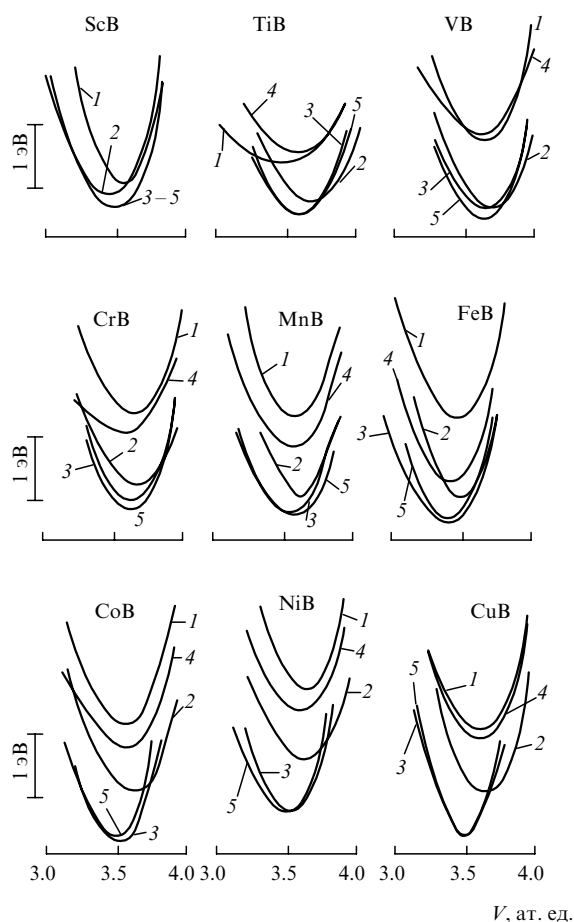


Рис. 9. Изменения полной одноэлектронной энергии моноборидов 3d-металлов в зависимости от типа кристаллической структуры фазы и объема ячейки (расчет по методу ПСВ)¹⁰⁸
Тип структуры: 1 — CuAu; 2 — NaCl; 3 — FeB; 4 — CsCl; 5 — CrB

Расчеты орторомбического TiB проведены в работах^{107–109}. Дисперсия зон и полная плотность состояний TiB исследованы¹⁰⁷ несамосогласованным методом ЛКАО в приближении сильной связи.^{35, 110} Отмечается уширение дисперсии в направлении k_z ($\Gamma-Z$, $T-Y$, $R-S$, $U-X$) по сравнению с k_x и k_y . Это должно свидетельствовать о доминировании эффектов связывания по оси c кристалла, вдоль которой ориентированы цепи атомов бора, т.е. о ярко выраженной анизотропии когезии. Полная плотность состояний TiB образована (в последовательности уменьшения энергии связи) $B2s$ -, $B2p$ -, $Ti d, s$ -состояниями (рис. 8). Уровень Ферми располагается в минимуме ПС вблизи интенсивного виртуального резонанса d -типа. Расчеты заселенностей атомных орбиталей позволили оценить зарядовые состояния титана ($-1.31e$) и бора ($+1.31e$).

В работе¹⁰⁷ рассчитаны индексы связи (ИС) различных атомов, составляющих слои в кристалле TiB, по методике, предложенной в работе¹¹¹, в кластерном приближении. Расчет проводили с учетом всех взаимодействующих соседей по принципу Борна – Кармана.

Полученные результаты показывают, что наиболее заселенными оказываются ковалентные связи B–B.¹⁰⁷ При расчетах ИС в других похожих TiB-кластерах, где заполнялись нижние свободные уровни, лежащие на 0.01 и 0.1 эВ выше E_F (что имитировало термическое возбуждение боридов), ИС типа B–B и Ti–B оставались практически неизменными, однако существенно уменьшались ИС типа Ti–Ti. Следовательно, нагрев образцов прежде всего сказывается на системе

Таблица 1. Теоретические (I)¹⁰⁸ и экспериментальные (II)^{114–116} значения объемов элементарных ячеек v , атомных магнитных моментов μ и объемных модулей b моноборида титана

Соединение	$v, \text{\AA}^3$		μ, μ_B		$b, \text{кбар}$
	I	II	I	II	
ScB	25.6	—	0	—	3100
TiB	22.6	21.3	0	0	2400
VB	19.5	18.8	0	0	2800
CrB	18.0	17.1	0	0	3400
MnB	17.3	17.2	2.00	1.83	2600
FeB	16.8	16.4	1.25	1.12	2500

связей в металлической подрешетке боридов.

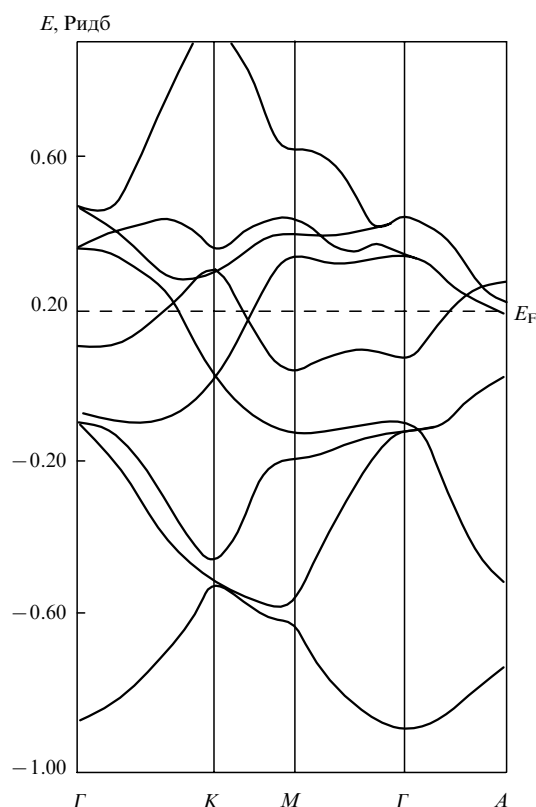
Расчеты TiB с использованием более точного самосогласованного метода ПСВ^{112, 113} проведены в работе¹⁰⁸. В ней исследовалась структурная устойчивость моноборидов 3d-металлов для пяти возможных кристаллографических модификаций (структуры типа FeB, CrB, NaCl, CsCl и CuAu). С этой целью для всех перечисленных структур рассчитывалась полная энергия кристаллической решетки для шести значений объемов ячейки, отличающихся на $\pm 15\%$ от равновесного значения (рис. 9). Видно, что в соответствии с экспериментом для обсуждаемого боридов наиболее энергетически выгодной является ромбическая модификация, а наименее вероятными будут структурные типы CsCl, CuAu; для типа NaCl получено промежуточное значение. Достаточно разумно воспроизведен равновесный объем элементарной ячейки TiB, а также рассчитан объемный модуль упругости (табл. 1).

Несколько иной подход к обсуждению относительной стабильности структурных модификаций TiB, базирующийся на расчетах зонного спектра кристаллов, использован в работе¹⁰⁹, где в рамках формализма¹¹⁷ методом ЛМТО в приближении атомных сфер (ЛМТО ПАС) проведен расчет TiB со структурами типа NaCl и FeB.

Для ромбического моноборида TiB (структурный тип FeB) (см. рис. 8), получена многопиковая структура полной плотности состояний (ППС). С учетом декомпозиции ППС на атомные составляющие, можно условно выделить две низкоэнергетические полосы преимущественно Bs- и Vr-типа, отделенные узкой запрещенной щелью от зоны с энергией примерно на $-3.14 \div -0.1$ Ридб ниже E_F , имеющей смешанный $p-d$ -характер. Обращает внимание также интенсивный резонанс $Ti d$ - и $Ti s$ -состояний вблизи уровня Ферми. Существенным отличием результатов расчета методом самосогласованного ЛМТО¹⁰⁹ от данных работы¹⁰⁷ является положение нижней незаполненной d -полосы, которая, согласно¹⁰⁹, отделена от E_F глубоким минимумом ПС (см. рис. 8).

Плотность состояний кубического моноборида (структурный тип NaCl)^{117–119} существенно отличается от рассмотренной выше для ромбического TiB (FeB). Она имеет характерный^{101–104} для фаз, подобных NaCl (карбиды, нитриды и т.д.), двухполосный вид с четким разделением подполос $B2s$ - и $B2p$ -состояний. При этом самосогласование¹¹⁹ приводит к появлению запрещенной щели между данными зонами, тогда как в отсутствие самосогласования наблюдается их перекрытие.¹¹⁸

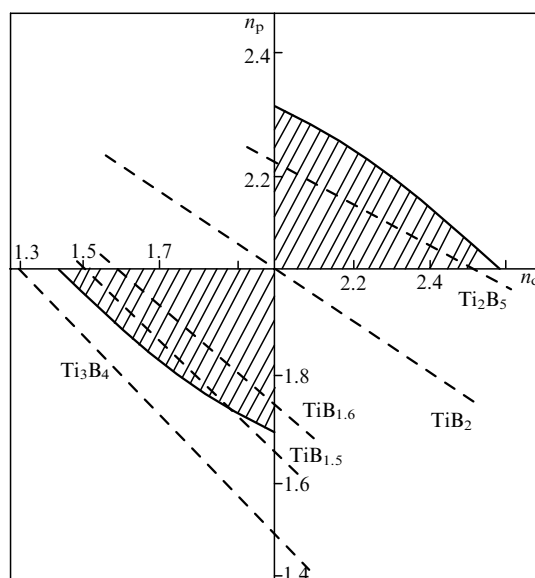
Проанализируем энергетику парных связей (E_b) в TiB (со структурами типа FeB и NaCl), используя методику, изложенную в работе¹¹⁷. Для ромбического боридов величины E_b приведены в табл. 2. Видно, что в энергию ковалентных связей наиболее существенный вклад вносят взаимодействия между атомами бора, расположенными в ближайших слоях кристалла. Данный результат принципиально отличается от выводов, сделанных в работе¹⁰⁷ и предполагающих доминирующее взаимодействие атомов бора, лежащих в одном слое.

Рис. 10. Зонная структура TiB_2 (см. ¹⁰⁹)

Очевидно, что анализ когезионных свойств кристаллов, основывающийся лишь на расчетах параметров перекрытия волновых функций,¹⁰⁷ не всегда может оказаться корректным.

В заключение отметим, что общая энергия ковалентного взаимодействия для кубического борида составила 1887.9 мРидб, а для орторомбического — 1907.1 мРидб (см.¹⁰⁹), что однозначно указывает на большую стабильность ромбической фазы и полностью согласуется с выводами работы ¹⁰⁸.

Переходя к рассмотрению энергетического спектра высшего борида титана TiB_2 (структурный тип AlB_2), упомянем в

Рис. 11. Фазовая диаграмма соединения TiB_x . Заштрихованы области возможной сверхпроводимости

качестве одного из первых приближенный расчет диборида,¹²⁰ выполненный кластерным методом ЛКАО в приближении сильной связи.¹⁸ Вычисления проведены для фрагмента решетки (симметрия D_{3h}) с учетом соседей четвертого и пятого порядков в базисе орбиталей $\text{B}s, p$ и $\text{Ti}s, p, d$. Разложение полученных МО на атомные вклады позволяет оценить ширину валентной зоны TiB_2 (~13.56 эВ), нижний край которой составлен в основном s, p -состояниями бора, с прогрессирующим ростом вкладов $\text{Ti}s$ -орбиталей при уменьшении энергии молекулярного уровня. Анализ параметров электронной структуры TiB_2 , вычисленных в работе ¹²⁰, указывает на зарядовый перенос $\text{Ti} \rightarrow \text{B}$ с заполнением дополнительных p_x -состояний бора. Последние формируют связи $\text{B}-\text{B}$ как в плоскостях (π -связи), так и между слоями (σ -связи), причем максимальное заполнение p_x -состояний (в ряду $\text{TiB}_2-\text{VB}_2-\text{CrB}_2$) обуславливает, по мнению авторов работы ¹²⁰, экстремальные значения температуры плавления, коэффициента термического расширения, микротвердости, фоновой составляющей теплопроводности.

Зонные расчеты TiB_2 проводились по методам ЛКАО (см.²⁶), в рамках формализма Хюккеля (см.¹²¹), ППВ (см.³⁷) и ЛМТО (см.^{109, 122}). Электронный энергетический спектр диборида изучался с использованием спектроскопических методов.⁴²⁻⁴⁶ Дисперсионные зависимости $E(\vec{k})$ для TiB_2 имеют ряд особенностей в сравнении с моноборидами (рис. 10). Отсутствует запрещенная щель между $\text{B}2s$ - и гибридной $\text{B}2s, 2p-\text{Ti}d, s$ -полосами, вблизи E_F по направлениям $\Gamma-K$, $K-M$, $\Gamma-A$ существуют точки случайного вырождения. В валентной зоне TiB_2 выделяются три основные подполосы, образуемые соответственно $\text{B}2s$ -, $\text{B}2s, 2p-\text{Ti}d, s$ - и $\text{Ti}d, s$ -состояниями. Уровень Ферми расположен в глубоком минимуме ПС, разделяющем валентную зону и зону проводимости, что хорошо согласуется с данными рентгеновского эмиссионного анализа.⁴¹

Анализ энергетике парных связей (см. табл.2) указывает, что наиболее существенным является взаимодействие между атомами бора, лежащими в одной плоскости (сетке), тогда как связей между сетками не обнаружено. Следующим по величине является взаимодействие типа $\text{Ti}-\text{B}$, а энергия связей $\text{Ti}-\text{Ti}$ на порядок меньше. Несколько неожиданными оказались результаты расчетов парциальных энергий парных

Таблица 2. Парные энергии ковалентной связи в бориде титана ¹⁰²

Пары	Энергия ковалентной связи, мРидб	Пары	Энергия ковалентной связи, мРидб
TiB (NaCl)		TiB (FeB)	
$\text{Ti}(1)-\text{Ti}(1)^a$	-56.16	$\text{Ti}(3)-\text{Ti}(2)$	-33.18
$\text{Ti}(1)-\text{B}(2)$	-674.04	$\text{Ti}(3)-\text{Ti}(3)^a$	-15.06
$\text{B}(2)-\text{B}(2)^a$	8.12	$\text{Ti}(3)-\text{Ti}(3)^b$	-98.92
TiB₂		$\text{Ti}(3)-\text{Ti}(1)$	-210.14
$\text{Ti}(1)-\text{B}(2)$	-350.40	$\text{B}(7)-\text{Ti}(1)$	-341.74
$\text{Ti}(1)-\text{Ti}(1)^a$	-21.14	$\text{B}(7)-\text{Ti}(2)$	-246.22
$\text{Ti}(1)-\text{Ti}(1)^b$	-95.02	$\text{B}(7)-\text{Ti}(4)^a$	-48.70
$\text{B}(2)-\text{B}(3)$	-975.42	$\text{B}(7)-\text{Ti}(3)$	-212.00
		$\text{B}(7)-\text{B}(8)$	-705.40

^a Атом из ячейки, сдвинутой на один вектор трансляций по оси a .^b Атом из ячейки, сдвинутой на один вектор трансляций по оси c .

взаимодействий.¹⁰⁹ Согласно этим расчетам, энергии связей $Ti4p-B2p$ (72 мРидб) и $Ti4p-B3s$ (66 мРидб) сравнимы с $Ti3d-B2p$ (92 мРидб).

Оценки зарядовой поляризации^{120, 122} указывающие на смещение электронной плотности к неметаллическим атомам, соответствуют экспериментальным данным по рентгеновской дифракции.¹²³

В работе¹²⁴ на основе обобщенной модели Хаббарда–Эмери^{125, 126} (с учетом различия интегралов перескоков между ближайшими ионами) рассмотрена возможность возникновения высокотемпературной сверхпроводимости в слоистых бориды титана. В последних предполагается наличие отщепленных $d_{xz,yz}$ -состояний, туннелирующих через ионы бора, которые находятся в вырожденных $p_{x,y}$ -состояниях. Расчеты амплитуды кинематического взаимодействия (по методу Дайсона) с учетом возможного заполнения зон для гексагональных фаз TiB_x показали, что сверхпроводимость может существовать в области составов $TiB_{26/17}-TiB_2$ (рис. 11). Выводы работы¹²⁴ качественно согласуются с данными исследований^{127, 128}, в которых указывается на возможность сверхпроводимости у фаз $TiB_{1.5-1.6}$ и ее отсутствие у TiB_2 и Ti_3B_4 .

Количественное микроскопическое описание параметров сверхпроводящего состояния боридов, несомненно, требует специального рассмотрения.

2. Бориды 3d-металлов

Переходя к обсуждению электронных свойств боридов других 3d металлов, отметим, что степень изученности боридных фаз, образуемых конкретными 3d-металлами, существенно различна. Систематические расчеты выполнены лишь для геми-¹⁰⁶ и моноборидов¹⁰⁸. Из них следует, что дисперсионные зависимости и энергетические распределения для данных фаз подобны таковым для Ti_2B и TiB (см. выше), если учтены рост заполнения d -зон в зависимости от концентрации валентных электронов (КВЭ) и закономерный низкоэнергетический сдвиг металлических подполос с ростом порядкового номера ПМ по периоду.

Наибольшее число работ, выполненных к настоящему времени, посвящено описанию особенностей электронной структуры боридов железа и никеля. Рассмотрим более подробно их основные результаты.

В системе $Fe-B$ в качестве равновесных фаз выделяют гемиборид Fe_2B и моноборид FeB .^{1, 2, 9, 11}

Гемиборид обладает объемно-центрированной тетрагональной структурой типа Al_2Cu ($a = b = 4.249 \text{ \AA}$, $c = 5.110 \text{ \AA}$, пространственная группа $I4/mcm$), где атомы бора расположены между слоями атомов железа.¹¹ Моноборид железа кристаллизуется с образованием орторомбической структуры с четырьмя молекулами в элементарной ячейке.¹

Спектральные свойства боридов железа приведены изучены в работах^{43–45, 54}. Результаты численных квантовохимических расчетов Fe_2B и FeB представлены в статьях^{106, 108, 129–131}.

Один из наиболее полных расчетов электронного энергетического спектра Fe_2B проведен в статье¹³¹ линеаризованным методом ППВ (ЛППВ), в которой энергии основных электронов рассчитаны по полному релятивистскому варианту Дирака–Слейтера. Для расчета энергии валентных электронов использовался полурелятивистский подход с учетом вкладов в уравнение Дирака дарвиновского члена и члена масса–скорость. При решении принимались во внимание плоские волны (~ 270) с энергиями до 6.15 Ридб и угловыми моментами $l \leq 8$. Самосоогласование (по энергиям) проводилось до достижения условия $\Delta E \leq 4 \text{ мРидб}$.

Анализ дисперсионных кривых, полных и парциальных плотностей состояний Fe_2B свидетельствует, что полосы $B2s$ - и $B2p$ -состояний лежат ниже частично заполненных $Fe2s$ -состояний. Две нижние зоны составлены $2s$ -состояниями

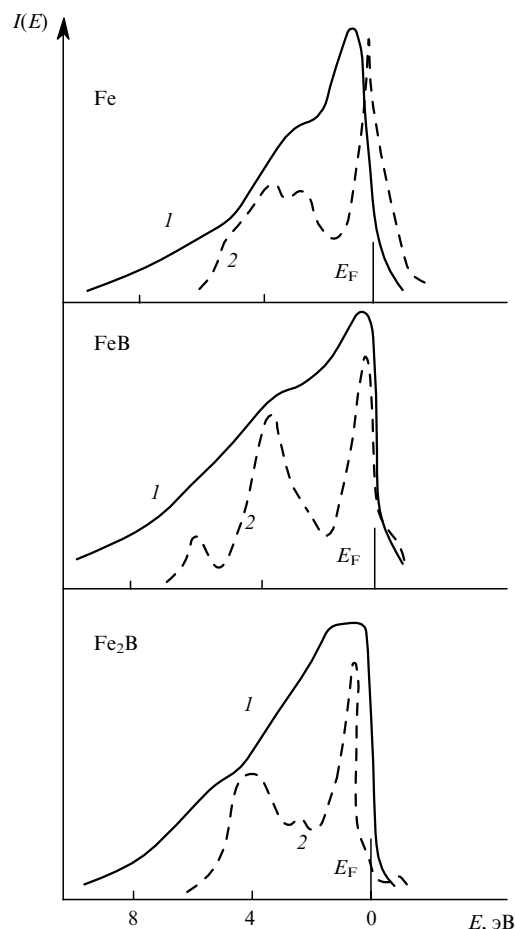


Рис. 12. Электронные $Fe3d$ -спектры (1) и плотности $Fe3d$ -состояний (2) Fe , Fe_2B и FeB

двух атомов бора, входящих в элементарную ячейку. В области $-0.6 \div 0.2$ Ридб расположены вырожденные $Вр$ -состояния. Выше по шкале энергий происходит заметное наложение состояний железа и бора. Наконец, наиболее высокоэнергетический пик отражает концентрацию связывающих $Fe3d$ -орбиталей, а в непосредственной близости от E_F наблюдаются еще два резонанса, отвечающие несвязывающим $Fe3d$ -состояниям.

Сопоставление плотности состояний и фотоэлектронных спектров Fe_2B (рис. 12) показывает их приемлемое соответствие.¹³¹ Видно, что уровень Ферми совпадает с полосой локального $Fe3d$ -резонанса, где ПС (в пересчете на атом железа) достигает $\sim 1 \text{ Ридб}^{-1}$. Если принять во внимание, что величина параметра Стонера I составляет (для чистого железа) ~ 0.92 , то становится очевидным,¹³¹ что, поскольку

Таблица 3. Распределение валентных электронов по МТ-сферам Fe_2B и FeB (расчет методом ЛППВ)¹³¹

Соединение	Тип сферы	Число электронов		
		<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>
Fe_2B	Fe	0.3205	0.3907	6.0726
	B	0.3654	0.6329	0.0161
FeB	Fe	0.2973	0.4027	6.1631
	B	0.3667	0.6785	0.0171

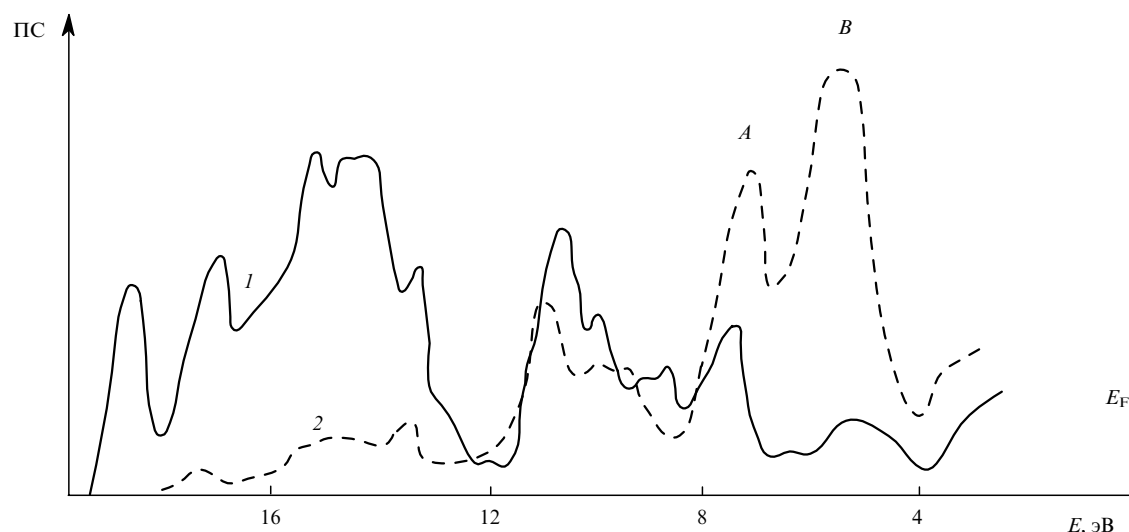


Рис. 13. Локальные B2s (1) и B2p (2) плотности состояний FeB (см. ¹³¹)

$IN(E_F) \gg 1$, для Fe₂B следует ожидать проявления ферромагнитных свойств. К сожалению, расчеты ¹³¹ проведены лишь в спин-ограниченном варианте, что не позволило авторам оценить величины атомных магнитных моментов.

Анализ межатомных связей в Fe₂B, основанный на расчетах распределения состояний в МТ-сферах (табл. 3), и карт зарядовой плотности (в плоскости (120)) борида приводит к выводу о существенной B2p–Fe3d-гибридизации между атомами бора и восемью ближайшими атомами железа. Так, контуры зарядовой плотности показывают концентрацию зарядовой плотности вдоль линий B–Fe, а также между неметаллическими центрами, что указывает на наличие прямых связей B–B.

Отметим также, что зарядового переноса между атомами железа в гемибориде не обнаружено. ¹³¹ Образование прямых ковалентных связей Fe–B и B–B повышает когезионные свойства Fe₂B в сравнении с Fe. ¹³¹

Интересными представляются прямые расчеты энергий основных орбиталей Fe₂B (табл. 4), и электронных плотностей на ядрах железа, значения которых использованы для вычисления изомерных сдвигов, измеренных методом мёсбауэровской спектроскопии.

Спин-ограниченный ЛППВ-расчет FeB выполнен по описанной выше методике. 2s-Состояния бора концентрируются вблизи дна валентной полосы. Более высокоэнергетические максимумы A, B соответствуют гибридованным Fe3d–B2s-состояниям, тогда как вблизи уровня Ферми основной вклад в ПС вносят преимущественно Fe3d-функции (рис. 13).

Сопоставление результатов расчета и данных эмиссионной спектроскопии ^{61–63} указывает на их соответствие.

Для моноборида железа, как и для Fe₂B, характерно образование ковалентных (в результате sp–sp-гибридизации) связей между атомами бора, составляющими линейные цепи. Переноса заряда между атомами железа и бора в FeB не обнаружено (см. табл. 3). Из данных, приведенных в табл. 4, видно, что расчет в работе ¹³¹ верно воспроизводит последовательность энергий основных уровней FeB, которые оказываются несколько сдвинуты по направлению к E_F относительно результатов эксперимента. ^{62, 63} Отметим, что при переходе Fe₂B → FeB энергетика этих уровней остается практически неизменной (в пределах ± 0.1 эВ), что также соответствует эксперименту. Схемы валентных зон Fe₂B и FeB приведены на рис. 14.

Энергетическая структура моноборида никеля (структура типа CrB) ¹¹ рассчитана в работе ¹⁰⁶ методом ПСВ (рис. 15). Взаимные положения полной и локальных ПС позволяют выделить участки спектра электронных состояний, отвечающих p–p-связям в цепях металлоидных атомов (пик A), взаимодействиям Ni–B (пики B, B') и несвязывающим d–d-состояниям (пик C). Рассчитанные значения объемного модуля и объема элементарной ячейки приведены в табл. 2.

В работе ¹⁰⁶ не приводятся значения $N(E_F)$ для кристаллического NiB, хотя из рис. 15 видно, что эта величина незначительна и много меньше, чем для моноборидов марганца и железа. Измерения магнитной восприимчивости позволили отнести NiB к классу слабых парамагнетиков и оценить

Таблица 4. Энергии (Ридб) основных уровней Fe₂B и FeB

Соединение	Fe2s ^a	Fe2p _{1/2}	Fe2p _{3/2}	Fe3s	Fe3p _{1/2}	Fe3p _{3/2}	B1s
Расчетные данные ¹³¹							
Fe ₂ B	–59.588	–51.385	–50.471	–6.348	–3.951	–3.837	–12.432
FeB	–59.584	–51.384	–50.469	–6.338	–3.960	–3.846	–12.352
Экспериментальные данные ^{61, 63, 66}							
Fe	–62.14	–52.94	–51.98	–6.71	–3.90	—	–13.83
Fe ₂ B	–62.11	–52.96	–51.99	–6.74	–3.90	—	–13.82
FeB	–62.14	–52.96	–52.00	–6.74	–3.92	—	–13.82
B	—	—	—	—	—	—	—

^a Энергии приведены относительно уровня Ферми.

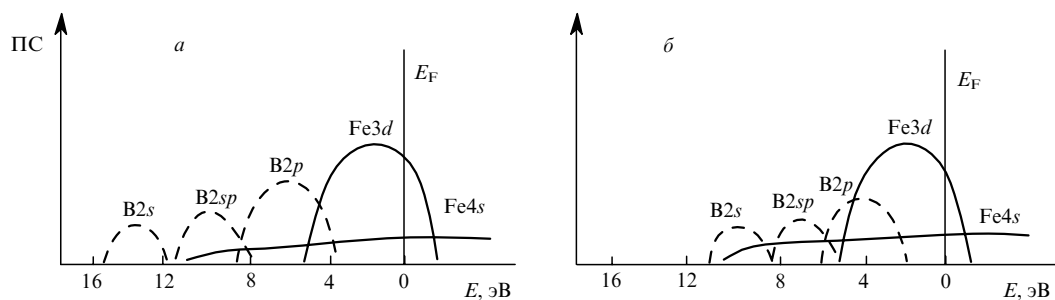


Рис. 14. Схемы строения валентных полос FeB (а) и Fe₂B (б)

$N(E_F) \approx 0.18$ состояние $\cdot \text{эВ}^{-1} \cdot \text{атом}^{-1}$ (см.^{132, 133}) с определяющими вкладами s, p -состояний.

Параметризованный метод ЛКАО в приближении сильной связи Слейтера – Костера (СК) использован в работе¹³⁴ для расчетов низшего бориды никеля Ni₃B (структурный тип Fe₃C). В базис включались B2s, B2p- и Ni3d-функции, учитывалось взаимодействие лишь ближайших соседей. Параметры СК для связи Ni – Ni заимствованы из расчетов, проведенных для металлического никеля,^{135, 136} а параметры

связи В – В получены экстраполяцией параметров СК для углерода.¹³⁴

Энергетический спектр валентных электронов Ni₃B типичен для бинарных боридов и содержит две нижние зоны ($E = 0.0315$ и 0.0607 Ридб), образованные B2s-состояниями. Следующие двенадцать зон ($0.433 - 0.569$ Ридб) отражают гибридные Ni3d – B2p-состояния, причем верхние зоны имеют преимущественно d -характер. Более высокоэнергетические свободные зоны ($E \geq 1.135$ Ридб) также имеют смешанный B2p – Ni3d-характер.

Структура зон вблизи E_F позволяет отнести Ni₃B к парамагнетикам, что соответствует имеющимся экспериментальным данным.^{138, 139}

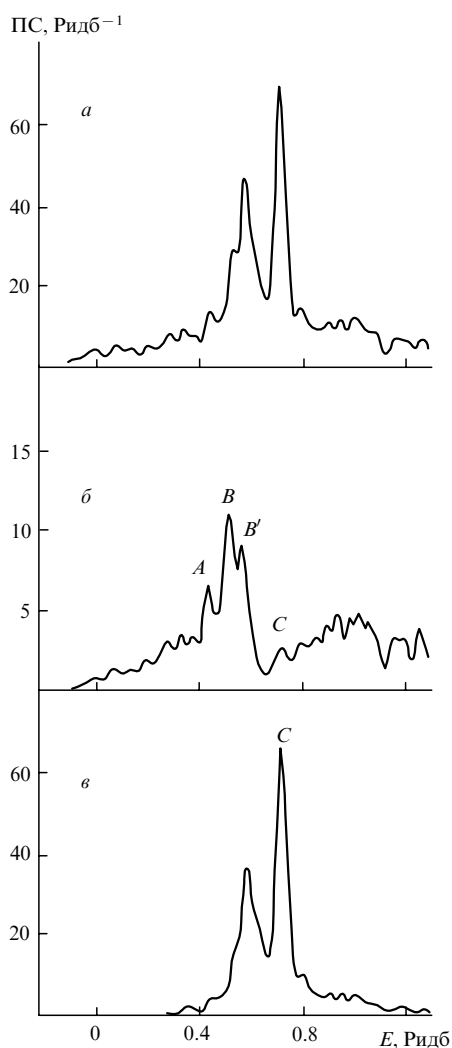


Рис. 15. Полная (а) и парциальные B2p (б), Ni3d (в) плотности состояний NiB

3. Бориды 4d-металлов

Переходя к обсуждению боридов 4d-металлов, отметим, что энергетическая структура этих соединений исследована гораздо менее подробно, чем их 3d-аналогов. Наибольшее внимание до настоящего времени привлекает диборид циркония, который обладает рядом ценных физико-химических свойств: высокой температурой плавления, электро- и теплопроводностью, твердостью.^{1-4, 8-11} Это позволяет использовать его в качестве катодных материалов, абразивов, компонентов жаропрочных сплавов, композитов и т.д.

Несамосогласованный расчет ZrB₂ методом ППВ с использованием обменного потенциала по Слейтеру и Кону – Шему (см.¹⁴⁰) показал, что плотность состояний ZrB₂ определена тремя характерными максимумами. Первый генетически связан с зонами B2s-состояний, следующие два соответствуют 2p-состояниям неметалла.

Зонная структура ZrB₂ исследована в работе¹⁴¹ самосогласованным методом Корринги – Кона – Ростокера (ККР) в приближении МТ-сфер. Стартовый потенциал определялся по методу Маттейса¹⁴² для исходных атомных конфигураций Zr4d^{2, 5}5s^{1, 5} и B2s²2p¹. Обменно-корреляционные параметры α взяты из работы¹⁴³, остальные параметры — из работ^{144, 145}. Учет самосогласования оказался наиболее критичен по отношению к энергетическому положению ряда виртуальных пиков ПС и распределению Zr4d-электронов. Их число в МТ-сфере металла (в сравнении с несамосогласованным расчетом) возросло на ~ 0.667 e.

Дисперсия $E(k)$ оказывается весьма сложной, что затрудняет наглядную интерпретацию природы межатомного связывания. Авторы работы¹⁴¹ при описании структуры энергетических зон ограничиваются лишь некоторыми предварительными замечаниями. В частности, отмечается, что низшие зоны (T_1 , T_4 , Z_1 , Z_4) подобны sp^2 – σ -связывающим состояниям в графите¹⁴⁶ и могут быть составлены связывающими состояниями бора (s , p_x , p_y). Тем не менее нельзя не учитывать примешивание в данную область функций металла.

По аналогии с «двумерным» графитом предполагается, что зона, пересекающая уровень Ферми (T_1), связана с π -зоной бора, а нижний вакантный уровень Σ_3 и все s_4 -зоны

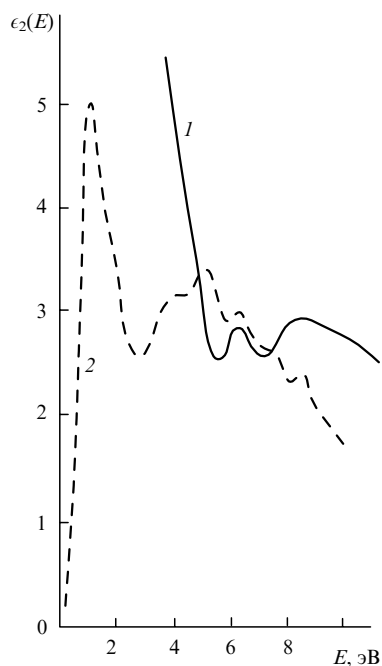


Рис. 16. Энергетическая зависимость диэлектрической функции для ZrB_2 .¹⁴¹

1 — эксперимент, 2 — расчет

составлены антисвязывающими Вл-состояниями, существенно гибридованными с $Zr4d$ -орбиталями. Детальный анализ остальных состояний выполнен в работе¹⁴¹, в которой рассмотрены также основные отличия энергетической структуры ZrB_2 от интеркалированных слоистых фаз типа KC_8 и LiC_8 (см.^{147,148}). Здесь же дан анализ состава орбиталей, формирующих прифермиевскую область — отмечено доминирование $Zr4d$ -состояний.

Результаты расчета¹⁴¹ использованы также для теоретической интерпретации оптических свойств диборида циркония. На рис. 16 приведены мнимая часть диэлектрической проницаемости пленки ZrB_2 (см.¹⁴⁹) и расчетная кривая (в предположении постоянных матричных элементов). Видно, что в рамках принятых приближений наиболее разумное описание диэлектрической функции достигается в области $6 \div 7$ эВ. Ее изменение в данном энергетическом интервале

может быть соотнесено с переходами между наборами одноэлектронных зонных состояний, расположенных непосредственно над и под уровнем Ферми.

В работе¹⁴¹ оценена (исходя из уравнения Линдемманна)¹⁵⁰ температура плавления ZrB_2 . Отмечено, что высокое значение $T_{пл}$ ($\sim 3000^\circ C$) обусловлено прежде всего существенными ковалентными взаимодействиями $Zr-B$.

Обнаружено также неплохое согласие между значением величины $N(E_F) = 0.20$, вычисленной с использованием данных низкотемпературной теплоемкости γ , и значениями, полученными в расчетах¹⁴¹: 0.31 (несамосогласованный) и 0.26 эВ на элементарную ячейку (самосогласованный). В заключение упомянем, что результаты работы¹⁴¹ использованы также для качественной интерпретации рентгеновских электронных спектров, эффекта Холла, проводимости и спектров ЯМР ^{11}B в дибориде. Что касается проблемы зарядового переноса в ZrB_2 , то полученные данные позволяют утверждать, что имеется частичная зарядовая поляризация в кристалле в направлении $B \rightarrow Zr$.

Остальные бориды $4d$ -металлов исследованы значительно хуже или не изучены вообще.

Среди имеющихся результатов отметим ЛМТО-расчеты гипотетического кубического ZrB ,^{118,119} на примере которого рассмотрен вопрос о воздействии точечных дефектов — вакансий циркония и бора — на спектр моноборида (расчеты по методу ЛМТО-ФГ). Установлено наличие на кривой распределения ЛПС В-дефекта выраженного резонанса s -типа в области минимума ПС матрицы между p - d - и d -подобными полосами, и двух дополнительных низкоэнергетических пиков (в области s - и p - d -зон бориды).¹⁵¹ Их генезис может быть объяснен (по аналогии с подобными эффектами в нестехиометрических карбидах и нитридах)¹⁰³ повышением энергетики ряда $Zr4d$ -состояний (при разрыве части связей $Zr-B$) с образованием «боковых» взаимодействий $Zr-Zr$, что проявляется в спектре ZrB_x в виде упомянутых «вакансионных» резонансов.

Изменение электронных состояний матрицы под действием вакансий $\Delta N(E)$ (рис. 17) иллюстрирует электронные процессы, сопровождающие удаление атома бора: в области p - d -полосы ВЗ преобладают отрицательные значения $\Delta N(E)$. Иными словами, общая ПС неметаллической зоны некомплектной по неметаллу фазы будет уменьшаться как за счет вычитания p -состояний удаляемых атомов бора, так и в результате перехода части d -состояний металла в более высокэнергетическое состояние. Об этом свидетельствуют положительные резонансы $\Delta N(E)$ в прифермиевской области (зоне связей $Zr-Zr$).

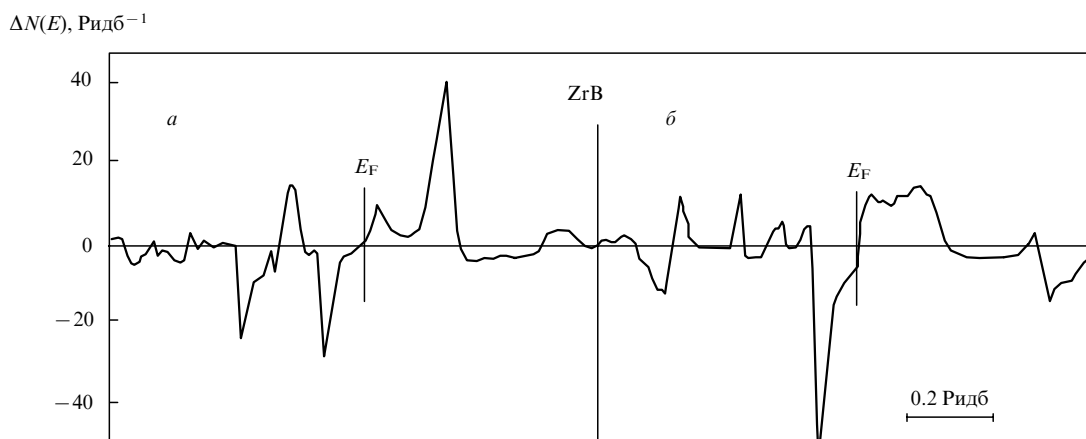


Рис. 17. Изменение плотности состояний ZrB при введении вакансий В (а) и Zr (б) (см.¹⁵¹)

Таблица 5. Малликовские заселенности (в %) занятых уровней ТсВ (см. ¹⁵²)

Уровень	E , эВ	V_s	Vp_σ	Vp_π	T_{cs}	T_{cp}	Tcd_σ	Tcd_π
1	–18.68	54	39	3	1	0	1	2
2	–18.58	57	34	0	4	0	2	2
3	–14.20	26	62	0	2	0	8	2
4	–13.84	21	62	2	1	0	2	12
5	–12.16	18	7	40	8	0	23	4
6	–11.70	5	60	3	0	0	14	19
7	–11.50	2	65	10	3	0	17	14
8	–10.65	0	15	40	1	0	43	2
9	–10.32	1	10	35	2	0	8	44
10	–9.85	0	8	26	0	0	10	56
11	–8.63	0	5	4	0	1	38	51
12	–8.30	1	3	6	2	5	80	2
13	–7.61	0	14	2	2	1	49	32

В целом аналогичной оказывается и природа состояний вакансий в металлической подрешетке.¹⁵¹ «Вакансионные пики» здесь обусловлены вычитанием части Vs, p -состояний («оборванные связи» $B-Zr$), увеличением их энергии и переходом в несвязывающее состояние. В этом интервале (вблизи E_F) наблюдается концентрация дополнительной электронной плотности.

При оценках изменения одноэлектронной энергии системы ΔE при наличии вакансий бора или циркония (по методу, развитому в работе ¹⁰³) было получено, что $\Delta E(Zr) = 0.459$, $\Delta E(B) = 0.508$ Ридб,¹⁵¹ т.е. $\Delta E(Zr) < \Delta E(B)$, что отражает специфику связи в боридах. Действительно, формирование Zr -вакансии требует разрыва лишь шести ближайших связей $Zr-B$, в то время как формирование вакансии по бору предполагает разрыв еще 12 следующих связей $B-B$. Это определяет относительную энергетическую выгодность образования металлических дефектов и в общем случае обеспечивает возможность существования в системе богатых бором (вплоть до додекаборидов)¹¹ фаз.

С ростом порядкового номера $4d$ -металла отношение $x = B/M$ резко уменьшается и не превышает, например, для Pd , значения $x = 1/3$. Качественно этот факт можно связать с дестабилизацией структур высших боридов металлов конца $4d$ -ряда, когда рост КВЭ приводит к прогрессирующему заполнению полосы разрыхляющих s, d -функций металла. Наглядно это можно проследить, сравнивая структуру зон ZrB_2 (см. выше) и TsB_2 .¹⁵²

Энергетическая структура гексагонального TsB_2 (пространственная группа $P4/mnc$, $a = 2.892$ и $c = 7.453$ Å)^{153, 154} рассчитана¹⁵² в приближенной схеме Хоффмана¹⁵⁵ в базисе блоховских функций, включающих $B2s, 2p$ - и $Ts4d, 5s, 5p$ -орбитали. Число элементарных ячеек, для которых учитывалось взаимодействие с «центральной», составляло 2024.

При анализе дисперсии зон TsB_2 вдоль некоторых симметричных направлений зоны Бриллюэна обращает на себя внимание компактная группировка в интервале $-5 \div 10$ эВ зон, образованных $Ts4d$ -состояниями. Это, согласно работе ¹⁵², определяет проводящие свойства фазы. Одновременно $k_{x,y}$ -компоненты волновых векторов образуют достаточно широкие (по энергии) зоны $\Gamma-M$, $\Gamma-K$, $A-H$, $A-L$.

Уровень Ферми имеет энергию около -7.5 эВ и локализован в области d -резонанса. Наиболее четко выраженные прифермиевские максимумы $V3$ с энергиями -8.0 , -8.6 и -10.3 эВ также сформированы d -функциями металла. Перенос заряда происходит в направлении $Ts \rightarrow B$ и достигает $0.87e$, электронная конфигурация последнего принимает вид $s^{1.30}p_\sigma^{1.61}p_\pi^{0.96}$.

О характере связей $Ts-B$ можно судить по составу занятых уровней, распад которых на орбитальные вклады

рассмотрен для точки k с координатами $1/3, 3/9, 1/4$ (табл. 5). Так, если четыре нижних уровня в основном включают функции бора, а три верхних — технеция, то средние ($5 \div 10$) имеют смешанный тип и указывают на гибридизацию соответствующих состояний.

Наконец, качественный вывод об энергии связей $Ts-B$ можно сделать, сравнивая полные энергии бориды и исходных компонентов.¹⁵² Судя по приведенным данным, именно отмеченным связям можно приписать стабилизирующую роль в формировании дибориды технеция.

4. Бориды $5d$ -металлов

Сведения об электронной структуре двойных боридов $5d$ -металлов крайне ограничены. В работе ¹¹⁹ проведен ЛМТО-расчет кубического (структурный тип $NaCl$) гипотетического HfB ; анализ зарядов МТ-сфер проведен с целью качественного описания природы межатомных связей.

Зоны гексагонального ReB_2 ($a = 2.900$, $c = 7.478$ Å) рассчитывались в работе ¹⁵² по методике, изложенной в статье ¹⁵⁵. Зависимость $E(k)$ в целом повторяет таковую для изоструктурного и изоэлектронного TsB_2 , принципиальных различий не наблюдается и для ППС. Можно отметить лишь более близкое энергетическое расположение основных $Re5d$ -подобных максимумов (-9.0 , -9.8 , -10.3 эВ), меньший перенос заряда от Re к B ($0.44e$) и некоторые различия в атомных конфигурациях бора ($Bs^{1.26}p_\sigma^{1.38}p_\pi^{0.79}$).

Для анализа роли отдельных компонентов (B и Re) в формировании общей зонной структуры проведены расчеты гипотетических кристаллов « Re » и « B » со структурой ReB_2 .¹⁵² Для « Re » получена система зон, концентрирующаяся в узком интервале энергий. Дисперсия же зон « Re » и « B » с энергетической структурой реального бориды указывает на большую дисперсию состояний последнего, что связано с «включением» прямого взаимодействия $Re-B$.

Проведенный в работе ¹⁵² (по аналогии с описанным ранее) анализ состава занятых уровней Re_2B и расчет полной энергии бориды позволяют постулировать важность взаимодействия $Re-B$ в стабилизации решетки ReB_2 .

Сведения об электронной структуре боридов осмия и иридия ограничены к настоящему времени данными работы ¹⁵⁶, в которой в рамках несамосогласованного кластерного метода X_α -ДВ для расчета фазы $OsB_{1.2}$ (гексагональная сингония, структурный тип WC) использован фрагмент Os_3B_{14} . Кластер аналогичного состава рассчитан для гипотетического гексагонального бориды иридия. Установлено, что в отличие от изоструктурных карбидов молибдена и вольфрама, где доминируют связи $M-C$, взаимодействие (Os, Ir)- B носит антисвязывающий харак-

тер, а основной межатомных взаимодействий становятся связи В–В, заселенности которых для «IrВ» (~9.04) меньше, чем для «OsВ» (~11.63). С данным фактом в работе¹⁵⁶ соотносится стабильность структуры боридов: в отличие от борида осмия борид иридия со структурой WC был получен лишь в виде высокотемпературной модификации.⁹

IV. Тройные системы металл–неметалл–бор

Обширную группу борсодержащих фаз наряду с бинарными системами составляют тройные и более сложные соединения и твердые растворы. Кристаллографические и некоторые физико-химические свойства данных объектов изучены достаточно подробно.^{1, 2, 5–11} Однако общие микроскопические модели условий их образования, стабильности, природы химической связи и свойств, основанные на данных квантовохимических расчетов, к настоящему времени отсутствуют. Ниже будут рассмотрены основные результаты исследований электронных свойств тернарных боридов в рамках теоретических и экспериментальных подходов.

1. Системы М–В–С

Исследования взаимодействий боридов металлов с углеродом показали, что в системах М–В–С (где М — металл) непрерывные твердые растворы (ТР), как правило, не образуются.^{157–166} Причины этого — в существенных различиях величин атомных радиусов бора и углерода, а также их энергетических характеристик.^{157, 158} Так, продуктами реакций металлов IV и V групп с бором и углеродом, как правило, являются смеси боридных, карбидных и борокарбидных фаз. Их структура, состав и соотношение обусловлены многими факторами (температурой отжига, его продолжительностью, режимом прессования и т.д.).^{162–166}

С целью поиска материалов инструментального и конструкционного назначения в работах^{157–166} исследовалась система Ti–C–B. Для разреза TiB₂–TiC_x отмечена заметная растворимость диборида в TiC, повышение микротвердости фазы на основе TiC_x и некоторый рост периода решетки карбида.^{157, 158}

Сделанный первоначально в работе¹⁵⁸ вывод о неограниченной растворимости компонентов TiB и TiC_x впоследствии, при рассмотрении участка фазовой диаграммы Ti–C–B, ограниченного прямыми TiB и TiC_x ($x = 0.48 \div 1.00$), не подтвердился. В полученных образцах идентифицированы три фазы: TiB₂, TiC_xB₄ и TiB (структурный тип FeB).

Процесс фазообразования в псевдобинарной системе TiB–TiC_{0.93} в температурном интервале 1670–2070 К, как следует из данных рентгеновской дифрактометрии и растровой электронной микроскопии, может быть разделен на две составляющие. Последнее обусловлено различной природой взаимодействия TiC_x с кубической и ромбической модификациями моноборида.^{165, 166} Высказано предположение о преобладающем участии ромбического TiB в реакциях с образованием высших боридов Ti₃B₄ и TiB₂.

Квантовохимическое описание гетерофазных систем представляет собой крайне сложную, не решенную до настоящего времени задачу. Известны лишь немногочисленные попытки^{167–169} расчетов энергетических состояний одной из составляющих данных поликристаллов — борокарбидной фазы (твердого раствора типа MC_xB_{1–x}).

В работе¹⁶⁷ рассмотрено локальное возмущение электронной плотности гипотетического TiB при введении в подрешетку бора единичного атома углерода, что имитировало начальную стадию формирования твердого раствора TiB_{1–x}C_x. Вычисления выполнены методом ЛМТО-ФГ. Полученные результаты свидетельствуют, что валентные *s*, *p*-функции примеси углерода расположены в областях подзон B2*s* и Ti*d*, *s*–B2*p* бориды, поэтому нельзя исключать

формирование в сплаве гибридного C–Ti–B-взаимодействия. Оценка возмущения ЛПС атомов титана (по методике, изложенной в статье¹⁰⁵), однако, свидетельствует, что наиболее выраженным эффектом при замене атома бора на углерод будет возникновение локализованных связей $\sigma(\text{Ti}–\text{C})$ в октаэдре CTi₆, как это имеет место в тугоплавких монокарбидах.¹⁰³

Обратная задача — единичная примесь бора в C-узле TiC_{1.0} — решалась в работе¹⁶⁸. Отмечается, что примесные состояния формируют две подполосы. Нижняя подполоса имеет выраженный псевдоатомный вид и соответствует локализации B2*s*-функций в энергетическом интервале между C2*s*- и C2*p*-Ti3*d*-зонами. Состояния же B2*p* образуют широкую подзону, практически полностью перекрывающуюся с *p*–*d*-гибридной полосой TiC, что указывает на формирование в TiC–B связей типа Ti–B.

Сходная задача для системы VC–B решалась методом ЛМТО-ФГ (см.¹⁶⁹). Учитывая неоднозначность сведений о процессах формирования межзеренных границ в системе V–C–B, проводили расчет для случая замещения бором как углеродного, так и металлического центров в VC_{1.0}. Если для первого типа замещения ЛПС примеси подобна таковой для TiC–B, то при замене V на B (образование «микрокластеров» типа BC₆) валентные состояния бора существенно сдвигаются в область меньших энергий связи, частично налагаясь на C2*s*-состояния. Оценки изменения общей одноэлектронной энергии системы свидетельствуют, что ΔE в последнем случае положительна (~0.09 Ридб). Это, очевидно, можно связать с неполной энергетической компенсацией «разрыва» прочных связей V–C за счет образования новых, менее прочных В–С. Следовательно, согласно¹⁶⁹, при твердофазном взаимодействии VC_x и бора (боридов) образование карбидов бора будет менее вероятным, чем боридов ванадия.

В работе¹⁶⁸ проведен кластерный анализ природы связи в системе Ti–C–B, где за основу принят монокарбид титана, углеродную подрешетку которого допировали атомами бора (фрагменты TiC₆Ti₁₂, TiC₅BTi₁₂, TiC₄B₂Ti₁₂ и TiC₃B₃Ti₁₂). Расчеты выполнены в приближении расширенного метода Хьюккеля (PMX). Установлено, что при замене атома углерода на бор система парных связей Ti–X (X = C, B) существенно трансформируется. Так, если принять, что во взаимодействии Ti–C участвуют $\sigma_{2p}(\text{Ti}–\text{C})$ и $\pi_{2p}(\text{Ti}–\text{C})$, то взаимодействие Ti–B включает связи $\sigma_{2s}(\text{Ti}–\text{B})$, $\sigma_{2p}(\text{Ti}–\text{B})$ и $\pi_{2p}(\text{Ti}–\text{B})$, заселенности которых (оцененные по схеме Малликена) оказываются сравнимыми. Кроме того, установлено существенное взаимодействие В–В.

Отсюда, с учетом известных критериев образования гомогенных твердых растворов^{169–179}, можно заключить, что отсутствие непрерывных рядов борокарбидных ТР, помимо размерных факторов, связано со спецификой химической связи, реализующейся в системах М–В–С.

Наряду с твердыми растворами М–С–В переменного состава в настоящее время синтезирован довольно многочисленный класс кристаллических борокарбидов *p*- и *d*-металлов, определена их структура и некоторые свойства.^{9, 11} Однако систематические исследования их микроскопических свойств отсутствуют, а имеющиеся в литературе данные относятся лишь к отдельным представителям этих соединений.

Ряд борокарбидных фаз иттрия, образующихся в системе Y–B–C и включающих соединения YBC, YB₂C₂ и YB₂C, изучен в работе¹⁶⁹ в рамках метода PMX. Отмечено, что происходит существенное наложение (B,C)*s*, *p*- и *Ys*, *p*, *d*-состояний, причем форма ЛПС отдельных центров критическим образом зависит от типа их координации в кристалле. Данная ситуация приводит к возникновению сложной системы межатомных связей, весьма различных по своей природе и заселенности. Результаты, представленные в табл. 6, свидетельствуют, что если в YC₂ доминируют взаи-

Таблица 6. Электронная заселенность связей (е) в борокарбидах иттрия

Связь	YC ₂	YBC	YB ₂ C ₂	YB ₂ C	YB ₄
Y—Y	0.351	0.165	0.235	0.302	0.121
Y—C	0.254	0.582	0.011	0.053	—
Y—B	—	0.196	0.372	0.400	0.827
C—C	1.785	0.012	1.236	0.012	—
C—B	—	1.339	0.976	1.321	—
B—B	—	1.457	1.245	2.132	2.736

модействия C—C между парами ближайших атомов углерода, то в YBC имеет место конкуренция между связями B—B и C—B, причем по мере роста отношения B/C роль связей B—B усиливается, вследствие чего формируются упорядоченные структурные мотивы, образованные данными атомами. Отмечается,¹⁶⁹ что связи B—B и B—C возникают вследствие гибридизации B2s,2p—C2p-орбиталей, тогда как участие атомов металла носит вторичный характер.

Еще одним представителем борокарбидов, электронная структура которого рассчитана в рамках расширенного метода Хюккеля и сильной связи, является сплав Sc₂BC₂.¹⁷⁰ Данная фаза (пространственная группа *I4/mmm*, параметры решетки $a = 3.300$ и $c = 10.691$ Å)¹⁷¹ отличается от большинства известных борокарбидов редкоземельных элементов, имеющих слоистую структуру¹⁷² тем, что содержит в объеме группировки BC₂, подобные присутствующим в карбиде бора B₁₃C₂.¹⁷³

Расчеты методом PMX «молекулы» BC₂ указывают на значительное разделение несвязывающих π_u^* - и антисвязывающих π_g^* -уровней. Молекулярный заряд оценен примерно в $-5e$, т.е. данный борокарбид можно рассматривать как кристалл, содержащий анионы BC₂⁵⁻. Учет вклада АО металла приводит к несколько меньшему суммарному

заряду ($-2.48e$). Расщепление электронных уровней атома металла в поле лигандов рассмотрено на примере расчетов фрагментов [ScB₅C₁₀]²²⁻, [Sc₂B₆C₁₂]²⁵⁻ и [Sc₂B₈C₁₆]³⁵⁻ с различной конфигурацией группировок BC₂.

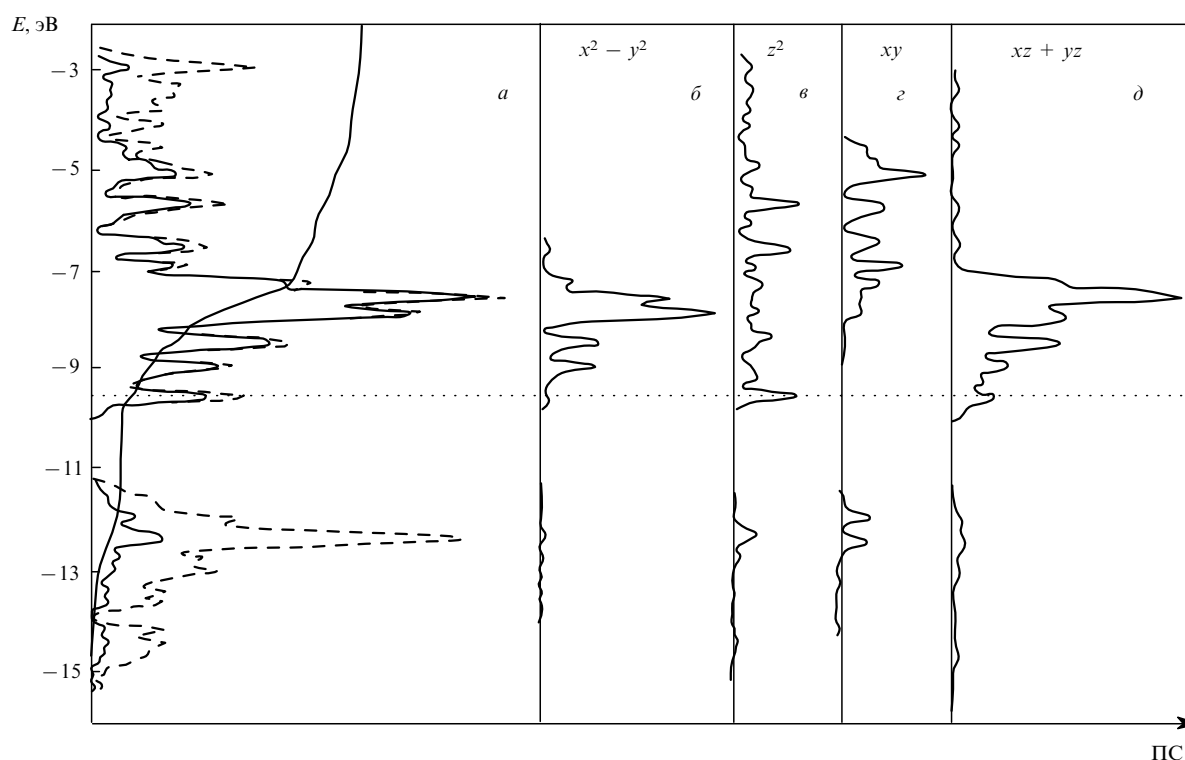
Энергетический спектр Sc₂BC₂, полученный с помощью метода сильной связи, представлен на рис. 18. Видно, что низкоэнергетические зоны составлены в основном (B,C)2p-функциями с примесью Sc3d-орбиталей и отделены от несвязывающих частично занятых зон энергетической щелью. Уровень Ферми ($E_F \approx -9.5$ эВ) расположен в области пика, отвечающего Sc3d-состояниям, что определяет металлический тип проводимости борокарбида.¹⁷¹

Энергетическая дисперсия зон в прифермиевской области позволяет предположить наличие у Sc₂BC₂ анизотропии проводимости, когда уровень Ферми пересекает зоны вдоль линий $\Sigma(M \rightarrow \Gamma)$ и $\Delta(\Gamma \rightarrow X)$, что соответствует направлениям [010], [100] и [110] в кристалле. Данные зоны на 80–100% сформированы Sc_{3d}-состояниями. Таким образом проводимость осуществляется в основном за счет атомов Sc, расположенных на расстоянии 3.144 Å в плоскостях (110).

2. Системы M—B—N

Как и для борокарбидов, сведения о фазовых соотношениях в системах M—B—N остаются до настоящего времени весьма эпизодичными и относятся в основном к системам с участием 3d- и 4d-металлов IVa и Va подгрупп. Основные усилия исследователей сосредоточены на двух направлениях: создание боронитридных композиций типа TiB₂—TiN, ZrB₂—ZrN и подобных им^{180–182} с целью улучшения параметров исходных фаз и исследование образования границы области гомогенности боронитридных фаз переменного состава.^{183–187}

С точки зрения электронной теории, описание боронитридных систем повторяет описание рассмотренных ранее борокарбидных, и возникающие трудности обусловлены отсутствием корректных методов теоретических расчетов гетерофазных систем. Имеющиеся в настоящее время рас-

**Рис. 18.** Плотности состояний Sc₂BC₂.¹⁷⁰

Приводятся (а) полная (штрих) и Sc3d (сплошная линия) ПС, а также парциальные вклады d-состояний скандия (б—д)

четы энергетических состояний в системах $M-N-B$ либо рассматривают задачу единичной примеси бора в нитриде,^{167,168} либо привлекают фрагментарные подходы для описания трансформации электронных состояний на границах зерен в боронитридных композитах.^{187,188}

В первой группе расчетов, проведенных методом ЛМТО-ФГ для примесных (по бору) систем $TiN:B$, $ZrN:B$, $VN:B$ и $NbN:B$, рассмотрена форма ЛПС бора в зависимости от ЭЭС матрицы.^{167,168} Как и в случае примеси бора в карбидах, ЛПС примеси бора в нитридах представляет собой двухпиковую структуру $B2s$ - и $B2p$ -состояний, степень локализации которых (с учетом их положения относительно валентных зон TiC и TiN) оказывается существенно больше.

Перестройка зарядовых состояний и система орбитальных функций, возникающие при внедрении атома бора в кубический нитрид титана, рассмотрены в рамках кластерных методов Малликена–Вольфсберга–Гельмгольца (МВГ)^{186,187} и X_σ -ДВ.¹⁶⁸

Заметим, что согласно данным работы¹⁸⁵, область существования гомогенного боронитрида TiN_zB_y весьма узка: $z + y = 0.62 \div 0.94$, $y \leq 0.03$. Из данных работ^{186,187} следует, что электронный энергетический спектр TiN_zB_y становится резко отличным от спектра TiN . Нижняя группа орбиталей, соответствующая зоне квазиостовных $N2s$ -состояний, сужается. Особенно интересен вид перестройки основной валентно-связывающей полосы. Если в TiN данная полоса составлена преимущественно $N2p$ -состояниями, существенно гибридизированными с металлическими e_g -подобными орбиталями, то в TiN_zB_y в этой энергетической области появляется значительная примесь $B2s$ - и малая — $B2p$ -состояний. В области энергий вблизи края заполненной части спектра наряду с $Ti3d$ -АО типа t_{2g} значительна примесь $2p$ -состояний бора.

Следовательно, в TiN_zB_y наряду с взаимодействием $Ti d-N2p$ существенную роль играют взаимодействия $Ti d-B2s$ и $Ti d-B2p$. Это становится очевидным из анализа заселенности связи и электронных конфигураций рассчитанных фрагментов.^{186,187} Заряд на атоме металла при введении в его ближнюю сферу атомов бора уменьшается. Последний факт коррелирует с данными работы¹⁸⁸, где методом электронной микроскопии изучены химические сдвиги внутренних уровней атомов-компонентов ряда гомогенных твердых растворов TiN_xB_{1-x} .

Проведены расчеты простых октаэдрических кластеров¹⁸⁶ в системе $Ti-N-B$ при увеличивающемся отношении B/N (фрагменты $Ti_4B_2 - Ti_2B_4$). Данные группировки могут возникать на межзеренных границах поликристаллических боронитридов. Отмечено,¹⁸⁶ что с закономерным ростом числа состояний Bs,p -типа резко меняется механизм межатомного связывания, где доминирующими оказываются связи $Ti-B$ типов π_{2p} и σ_{2s} . Наоборот, парные связи $Ti-N$ пренебрежимо слабы, что может влиять на взаимную диффузионную подвижность атомов азота и бора, определяя процессы взаимной растворимости боридных и нитридных фаз.

3. Системы $M-B-O$

Цикл работ^{167-169,187} посвящен изучению возможности частичного замещения атомов кислорода на бор (в структуре TiO , VO , ZrO) и образованию тройных ТР типа MB_xO_{1-x} . Расчеты методом ЛКАО системы $VO:B$ показывают, в частности, возникновение резкой анизотропии связей $V-O$ и $V-B$, а также существенных взаимодействий $B-B$, что может привести к «кластеризации» примесей бора в объеме оксида.

Расчеты методом ЛМТО использованы в работе¹⁸⁹ для прогнозирования состава возможных стабильных кубических фаз в системе $Ti-O-B$. Оценка энергии замещения атомов B на O , а также зависимость полного давления, связывающего и антисвязывающего давлений от числа

валентных электронов (в интервале $6.5 \div 9e$) свидетельствуют о вероятности существования устойчивой фазы состава $TiB_{0.75}O_{0.25}$.

Ряд фаз систем $M-B-O$, обладающих индивидуальными структурными типами, рассмотрен в работах^{190,191}. Электронный спектр $Li_2B_4O_7$ — перспективного материала для акустоэлектроники — рассчитан в статье¹⁹⁰. С учетом особенностей кристаллической структуры $Li_2B_4O_7$ (см.¹⁹²) и на основании фоновых спектров¹⁹³ в данном кристалле был выделен ряд структурных фрагментов (BO_3 , BO_4 , LiO_4 , LiO_6), для каждого из которых составлялось секулярное уравнение, а воздействие окружения учитывалось в рамках теории возмущения. Межзонные интервалы корректировались по максимумам мнимой части диэлектрической проницаемости.

Полученная таким образом зонная структура $Li_2B_4O_7$ представляет собой, по существу, суперпозицию электронных состояний включенных в рассмотрение структурообразующих элементов фазы, расположенных в определенной энергетической последовательности.¹⁹⁰ Отмечено, что наиболее существенны ковалентные связи в бор-кислородных группировках (степень ковалентности ~ 0.94 , данные работы¹⁹⁴), тогда как максимум ионности (~ 0.17) найден во фрагментах LiO_4-6 .

Вопросы химического связывания в $LiBO_2$, образующемся в системе $Li-B-O$, рассмотрены в статье¹⁹¹ с использованием метода рентгеновской дифракции и карт динамической деформационной электронной плотности (ДЭП).¹⁹⁵⁻¹⁹⁷ Кристаллическая структура $LiBO_2$ может быть представлена в виде совокупности составляющих цепи «треугольников» BO_3 , ориентированных в плоскости $(10\bar{5})$, вблизи которых расположены атомы лития.¹⁹⁸ Расстояния $B-O$ в группировках BO_3 различны и варьируют в пределах от 1.324 до 1.409 Å. Весьма существенны различия расстояний от лития до атомов кислорода, составляющих его ближнюю сферу (1.955–2.473 Å).

Приведенные в работе¹⁹¹ карты ДЭП свидетельствуют об образовании ковалентных связей $B-O$ в группировках BO_3 . Оценка степени ионности связи указывает на зарядовый перенос $B \rightarrow O$. Величины зарядов составляют (при принятом значении $1+$ для Li) $B(2.6+)$, $O^1(1.8-)$ и $O^2(1.9-)$. Карты ДЭП для плоскостей, включающих литий, демонстрируют малое перекрытие катионных состояний и состояний кислорода. Поэтому взаимодействие лития с его окружением в метабориде будет иметь в основном электростатическую природу.

4. Системы $M-B-P$

В работе¹⁹⁹ сообщается о получении кристаллического борофосфида $Fe_3(P_xB_{1-x})$. Первичная интерпретация его свойств основывалась на упрощенной модели, предполагающей перенос заряда от атомов неметаллов к атому железа.^{200,201}

Тройной сплав состава $Fe_3B_{0.9}P_{0.1}$ (структурный тип Fe_3B) изучен²⁰² с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (AlK_α -излучение, разрешение ~ 0.2 эВ) по методике, описанной в работах^{203,204}. Были определены энергии связи основных уровней $Fe3s, 3p$, $P2p$ и $B1s$, которые оказались близкими к таковым для чистых элементов (в пределах погрешности эксперимента), что не позволяет использовать для данного сплава представления ионной модели. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Fe , Fe_3P и $Fe_3B_{0.9}P_{0.1}$ демонстрируют достаточно сложный профиль спектральных линий.²⁰² С учетом величин фотоионизации состояний различной симметрии можно утверждать, что наиболее интенсивные прифермиевские максимумы соответствуют эмиссии из полосы d -состояний. Более низкоэнергетические — соответствуют состояниям, подобным Bs,p . Заметно различаются ширины валентных зон, составляющие ~ 17 эВ для Fe_3P и ~ 14 эВ для $Fe_3B_{0.9}P_{0.1}$.

На основании расчетов²⁰¹ высокоэнергетические максимумы отнесены к s -состояниям железа и неметаллов, более низкоэнергетические пики отражают расщепление d -функций атомов железа, находящихся в структурно-неэквивалентных положениях, и их примешивание к подполосам p -типа фосфора и бора. Наконец, большая ширина спектра на половине высоты в $\text{Fe}_3\text{B}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ (5.1 эВ), в сравнении с Fe_3P (4.5 эВ), трактуется как следствие меньших расстояний Fe–B и более заметной гибридизации их валентных орбиталей. Отсюда следует, что наблюдаемое изменение магнитных моментов и параметров сверхтонких полей при образовании тройных сплавов железа связано не с эффектами электронного переноса, а с перестройкой орбитальной системы атомов железа в результате взаимодействий с атомами из ближнего окружения.¹⁹⁸

V. Тройные системы металл – металл – бор

Все тройные соединения, образующиеся в системах металл–металл–бор, можно условно разделить на две группы.¹¹ Первую составляют тернарные боридные фазы, обладающие индивидуальной кристаллической структурой, вторую — ограниченные или неограниченные твердые растворы, при образовании которых замещение части атомов металла бинарной фазы на атомы металла иного сорта происходит статистически.

Большинство работ по изучению ЭЭС тернарных упорядоченных фаз методами квантовой химии посвящено соединениям, содержащим f -элементы. Их рассмотрение выходит за рамки настоящего обзора. Упомянем лишь работы^{205–207}, в которых проведены зонные расчеты боридов $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Y}_2\text{Co}_{14}\text{B}$. Последние, благодаря их магнитным характеристикам, привлекают внимание как перспективные материалы для конструирования постоянных магнитов.^{208, 209}

Вычисления методом ЛКАО²⁰⁵ и в модели сильной связи,^{206, 207} проведенные для данных боридов, приводят к сходной картине их ЭЭС: валентная полоса составлена преимущественно из сложной суперпозиции состояний $\text{Fe}(\text{Co})$, существенно различных для структурно-неэквивалентных центров (6 позиций), с примесью состояний иттрия и бора. Наибольшее внимание в работах^{205–207} уделено расчетам магнитных параметров фаз. Установлено, что в зависимости от типа ближнего окружения локальные магнитные моменты (ЛММ) на атомах железа в $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ могут значительно меняться (от 2.11 до 2.74 μ_B); для $\text{Y}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ локальный магнетизм значительно меньше — ЛММ на атомах кобальта изменяются в пределах от 1.28 до 1.48 μ_B .

Энергетические состояния примесей $3d$ -металлов в TiB_2 (данные системы можно трактовать как начальные при образовании твердых растворов $\text{M}_x\text{Ti}_y\text{B}_2$) изучены в работе²¹⁰ методом ЛМТО-ФГ. Локальные плотности состояний примесных элементов позволяют проследить за закономерностями их формирования по всему ряду $3d$ -металлов (рис. 19).

Видно, что близость орбитальных энергий легирующих атомов металла начала d -ряда (Sc, V) к энергиям состояний атома титана способствует формированию ЛПС, сходной с таковой для титана. Существенно иную форму приобретают ЛПС d -металлов конца ряда. С увеличением валентности примеси (при переходе от Cr к Cu) прогрессирует низкоэнергетический сдвиг занятых состояний легирующих атомов с образованием дополнительных (несвязывающих) линий ПС в области локального минимума спектра матрицы (между s - и p -подобными зонами), а также вблизи нижнего края валентной полосы диборида. Наиболее отчетливо данный эффект прослеживается для ЛПС меди.

Рост концентрации примесных состояний в области основных связующих полос TiB_2 указывает на увеличение ковалентной составляющей связи в тройных системах. Оценки изменения полной одноэлектронной энергии мат-

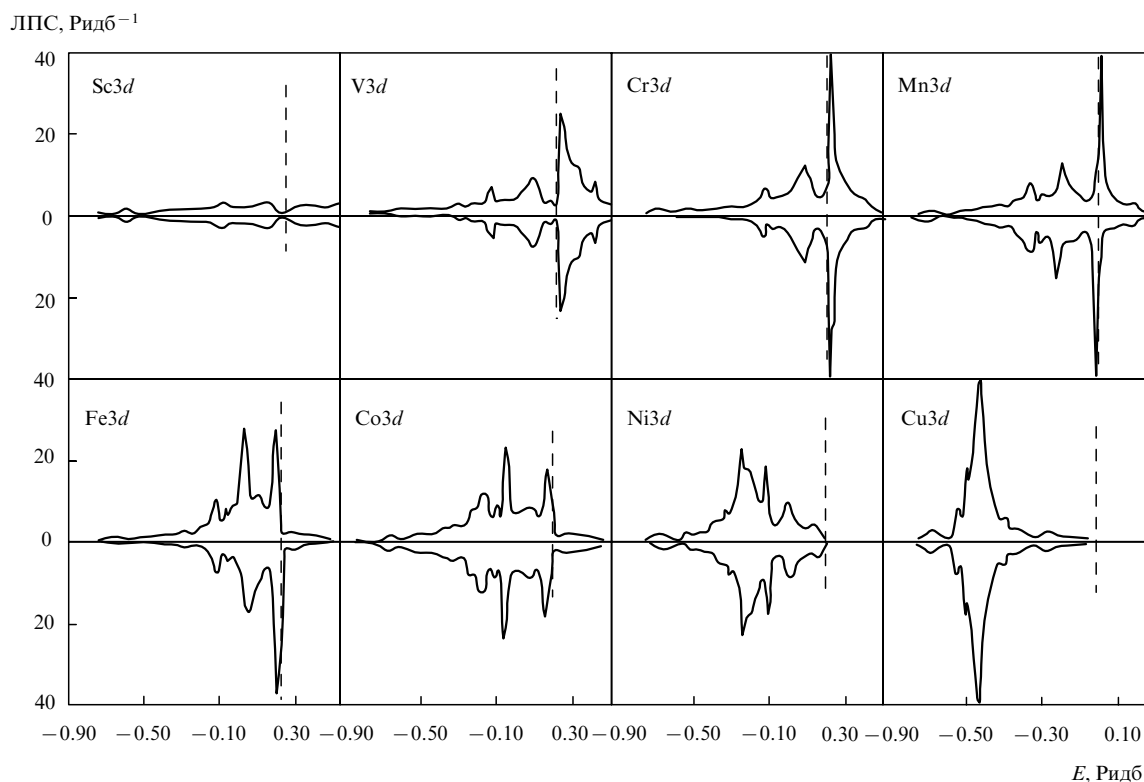


Рис. 19. Локальные плотности состояний $3d$ -примесей в TiB_2 . Спин-поляризованный расчет методом ЛМТО-ФГ

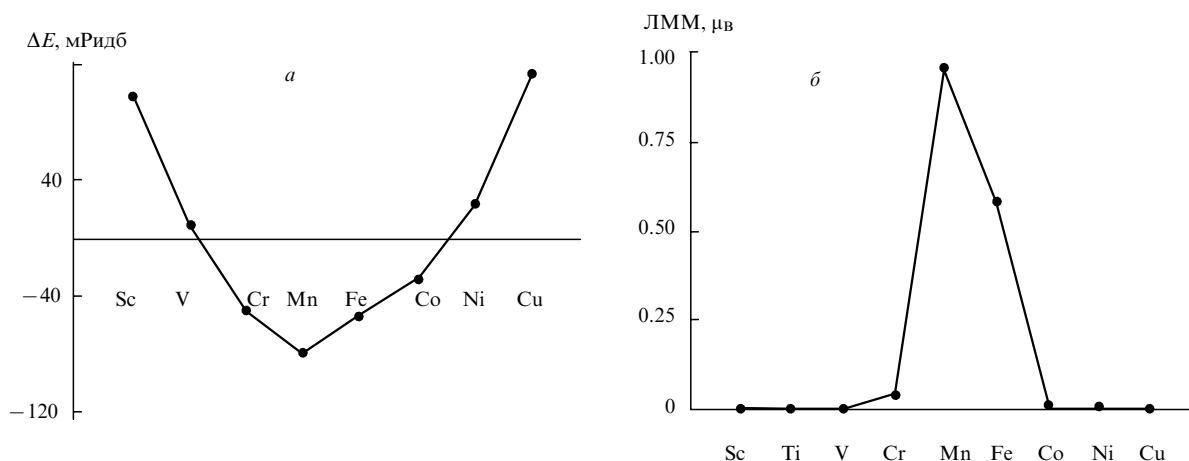


Рис. 20. Изменение полной одноэлектронной энергии TiB_2 при внедрении примесей d -металлов (а) и ЛММ на $3d$ -центрах в TiB_2 (б)

рицы при введении легирующих добавок (ΔE) приводятся на рис. 20. Хотя в одноузельном приближении данные величины способны отразить лишь качественную закономерность в ряду подобных систем, отметим, что замещение атомов Ti на Sc и V будет приводить (как и для d -металлов конца ряда) к дестабилизации системы межатомных связей в кристалле. Наоборот, легирование диборидов примесями Cr, Mn, Fe и Co, как это следует из полученных данных, способствует понижению одноэлектронной энергии. Это может свидетельствовать о большем связывании данных добавок в объеме TiB_2 по сравнению с замещаемым центром.

Интересна трансформация высокоэнергетической (свободной для Sc и V) d -полосы примеси. С ростом порядкового номера элемента-примеси энергия d -полосы резко уменьшается, и, например, в случае хрома располагается в непосредственной близости от E_F , а в дальнейшем частично (Mn, Fe) или полностью (Co, Cu) заполняется. Такое поведение ЛПС приводит к появлению спиновой поляризации с энергетическим расщеплением зон с противоположной спиновой ориентацией и, как следствие, к образованию на центрах d -металлов середины ряда заметных ЛММ (см. рис. 20). Данный факт может быть объяснен на основе критерия Стонера, согласно которому одним из условий образования ЛММ в кристалле является высокая ПС вблизи E_F , что и наблюдается для хрома, марганца, железа. Для кобальта, никеля, меди данные состояния оказываются полностью занятыми, поэтому магнитные моменты на данных атомах отсутствуют.

В заключение отметим, что полученные результаты согласуются с полученными для ряда карбидов, нитридов $3d$ -, $4d$ -металлов. Это позволяет предположить, что определяющими в формировании локальных магнитных моментов на d -примесях в бинарных фазах являются особенности зонной структуры матрицы; прежде всего наличие глубокого минимума ПС вблизи уровня Ферми. Можно ожидать, что сходная ситуация будет реализовываться также в системах $\text{ZrB}_2\text{:M}$, $\text{HfB}_2\text{:M}$ (M — $3d$ -металл), в то время как $4d$ -примеси в диборидах в подавляющем большинстве будут немагнитны.

VI. Аморфные бориды металлов

Рассмотрим еще один класс борсодержащих систем — аморфные бориды металлов (металлические стекла (МС)), обнаруживающие интересные механические свойства, высокую коррозионную стабильность, ряд необычных магнитных характеристик.^{210, 211}

Существует несколько феноменологических теорий, объясняющих устойчивость аморфного состояния стекол вблизи состава $\text{M}_{80}\text{X}_{20}$. В модели, изложенной в работе²¹², МС описываются в виде систем с почти свободными электронами. Их стабильность объясняется положением уровня Ферми в глубоком минимуме ПС, что достигается введением в состав сплава атомов неметаллов. Роль последних сводится к регулированию электронной концентрации в системе. В статистической теории, учитывающей степень упаковки «жестких шаров» — атомов металлов, — участие p -элементов определяется необходимостью заполнения пуг-

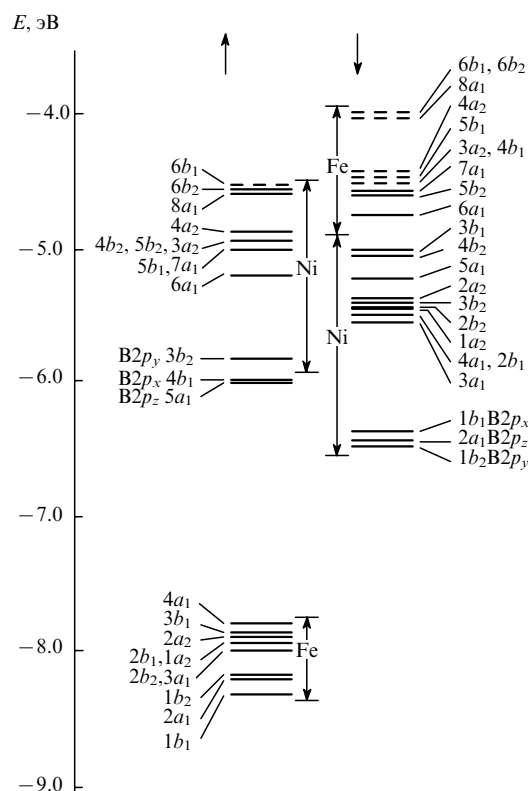


Рис. 21. Диаграмма МО кластера $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{B}$. Спин-поляризованный расчет методом рассеянных волн

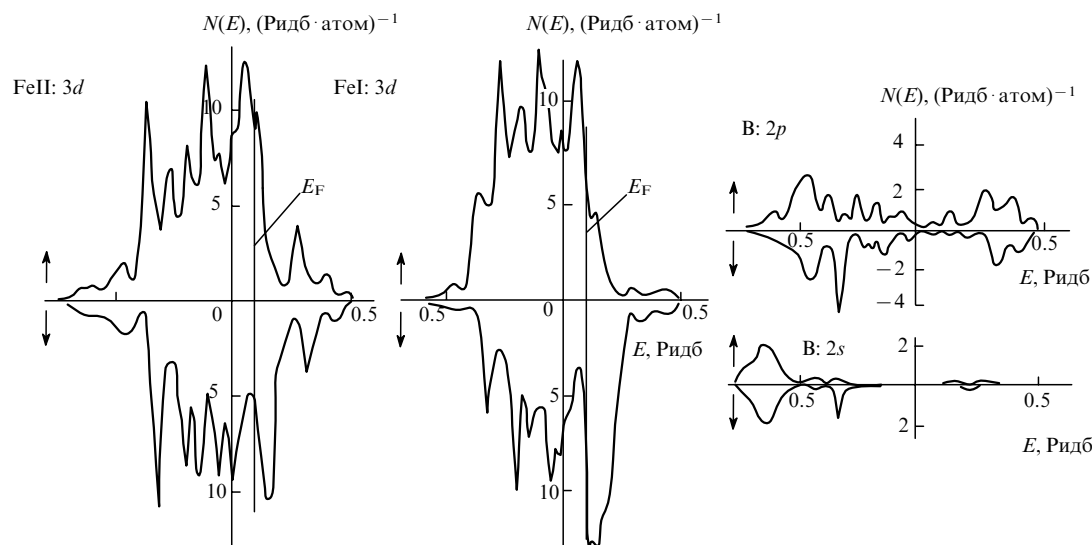


Рис. 22. Парциальные плотности состояний Fe_4B .

Обозначения FeII и FeI соответствуют атомам железа из первой и второй координационных сфер бора

стот в полиэдрах «матрицы». Это наиболее эффективно проявляется при отношении $M/X \approx 4$ (см.²¹³). На возможную роль химического связывания металл–неметалл в процессе перехода системы в аморфное состояние указывается в работе²¹⁴.

Роль химического связывания анализировалась в рамках фрагментарных моделей.^{215, 216} В статье²¹⁵ проведен расчет группировки $[\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{B}]$ в структуре $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ спин-поляризованным методом многократного рассеяния (рис. 21). Структура представлена с помощью полиэдров Бернала, причем в качестве кластера, имитирующего сплав, использован минимальный из них — тетраэдр. Установлена существенная гибридизация p -состояний бора с рядом низкоэнергетических МО, содержащих значительный вклад $\text{Ni}d$ -орбиталей. Гораздо меньшее перекрытие обнаруживают состояния бор–железо. В работе²¹⁵ подчеркивается локальность указанных связей и их анизотропия. В этом случае зарядовая плотность концентрируется в основном в плоскости BNi_2 , что указывает на преимущественное связывание бора с одним из металлов, а именно, с никелем. Результатом может явиться образование в области МС микрокластеров типа BNi_x .²¹⁷

Аналогичный подход использован в расчетах кластеров $[\text{Co}_8\text{B}_2]$, $[\text{Co}_4\text{Fe}_4\text{B}_4]$, $[\text{Co}_8\text{B}_4]$, $[\text{Fe}_8\text{B}_4]$, причем учтена возможность образования прямых связей $\text{B}—\text{B}$.²¹⁶ Большая стабильность системы $[\text{Co}_8\text{B}_2]$ (по сравнению с $[\text{Co}_8]$) интерпретируется в работе²¹⁷ как следствие понижения энергии ряда МО (на ~ 1 эВ), генетически связанных с $\text{Co}3d$ -состояниями. Это обусловлено их смешиванием с $\text{B}2p$ -функциями, сопровождающимся ослаблением связей $\text{Co}—\text{Co}$. Введение в сплав примеси железа практически не влияет на энергетические состояния кобальта, т.е. сохраняется определяющая роль связей $\text{Co}—\text{B}$, что приводит к возникновению в объеме МС локального упорядочения Co_nB . В работе²¹⁷ делается вывод, что боридные МС кластерного типа (Co_3B , Fe_3B) будут более устойчивы, чем соответствующие кристаллические структуры.

Попытка применить к описанию аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ спин-поляризованный метод ЛМТО, развитый для расчета инвариантных кристаллов, предпринята в исследовании²¹⁸. В качестве модельной выбрана структура типа Fe_4N , в которой координационные числа атомов Fe и N наиболее близки к таковым в аморфном сплаве.^{219–221} Установлено, что зона проводимости металлического стекла « Fe_4B » опре-

деляется состояниями атома железа, а $\text{Fe}3d—\text{B}2p$ -гибридизованные состояния сосредоточены вблизи дна зоны проводимости (рис. 22).

За последние годы выполнен довольно обширный цикл работ по модификации зонных подходов применительно к расчетам аморфных систем.^{222–231} Так, в статье²²² рассмотрена проблема взаимосвязи атомного строения и электронных распределений в аморфных сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$. Структура МС описывалась ансамблем частиц (несколько сотен), взаимодействующих по закону Морзе. Плотности состояний вычислялись методом рекурсии для гамильтониана сильной связи с параметризацией по Харрисону. Получено удовлетворительное согласие расчетных данных с экспериментальными функциями радиального распределения атомов. Имеется хорошее соответствие теоретических электронных спектров и фотоэмиссионных данных.

Магнитные свойства аморфных сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ явились предметом расчетов в работе²³⁰. С использованием спин-поляризованного метода ЛМТО сильной связи и рекурсионной техники вычислены значения сверхтонких полей на ядрах железа, а также изомерные сдвиги. Полученные результаты неплохо согласуются с результатами мёсбауэровской спектроскопии. Установлены корреляции между направлениями сдвигов и локальным окружением ядер ^{57}Fe (числом атомов бора в первой координационной сфере железа).

Структуры валентных полос $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ (рис. 23) рассчитаны методами ЛМТО в приближении атомных сфер (ЛМТО ПАС) и рекурсионным.²²⁸ Валентная полоса сплава составлена гибридованными $\text{Fe}3d—\text{B}2p$ -состояниями, вклады которых в занятую область спектра изменяются в соответствии с составом бориды. Локальный магнитный момент с ростом содержания бора уменьшается от 1.795 μ_B для $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ до 1.705 μ_B для $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$. Взаимосвязь между электронными параметрами и атомными конфигурациями МС обсуждалась также в работах^{224–226}.

Метод ЛМТО ПАС в сочетании с рекурсионным использован для расчетов МС типа $\text{Co}_{100-x}\text{B}_x$ ($x = 17, 23$ и 32).²³¹ Как и в случае $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$, валентная полоса бориды кобальта имеет гибридный тип $\text{Co}3d—\text{B}2p$, а связи разнородных атомов обусловлены ковалентными взаимодействиями $\text{Co}—\text{B}$. Перенос заряда от Co к B незначителен (~ 0.68 e) и стабилен для рассмотренных концентраций. Локальный магнитный момент резко уменьшается с обогащением состава

сплава бором (например, от 1.32 мВ для $\text{Co}_{83}\text{B}_{17}$ до 0.94 мВ для $\text{Co}_{68}\text{B}_{32}$).

Если круг МС, для которых проведены теоретические расчеты, довольно ограничен, то класс МС, электронное строение которых изучалось экспериментально, гораздо более обширен:

Сплав	Ссылки
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	234, 243, 247
$\text{Fe}_x\text{B}_{100-x}$ ($x = 88, 87, 86, 80, 75$)	239, 255
$\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ ($x \leq 0.2$)	246
$\text{Fe}_x\text{B}_{100-x}$ ($x = 86, 82, 28, 24, 20$)	248
$\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$	232
$\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$; $\text{Ni}_{81.5}\text{B}_{18.5}$	253
$\text{Co}_{81.5}\text{B}_{18.5}$	248
$\text{Co}_{76}\text{Fe}_4\text{B}_{20}$; $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{10}\text{B}_{20}$	233
$\text{Co}_{80-x}\text{Fe}_x\text{B}_{20}$ ($x = 6, 10, 20$)	232
$\text{Co}_{85-x}\text{Fe}_x\text{B}_{15}$ ($x = 65, 73$)	235
$\text{Fe}_{80}\text{M}_3\text{B}_{17}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{W}, \text{Pt}$)	235
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$	234, 243
$\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$; $\text{Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	253
$\text{Fe}_{76}\text{Si}_{12}\text{B}_{12}$; $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{18}\text{B}_{12}$	248
$\text{FeSi}_{10}\text{B}_{12}$; $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{45}\text{P}_{8.5}\text{B}_{1.5}$	244
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$; $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$	252
$\text{Fe}_{82}\text{B}_{18-x}\text{Be}_x$	254
$\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	251
$\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{18}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$	250

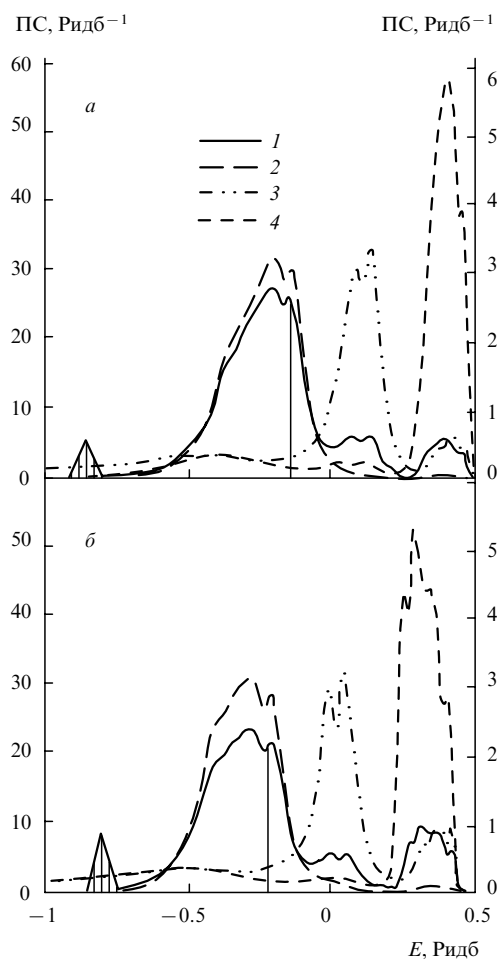


Рис. 23. Полная (1) и парциальные Fe3d (2), Fe4s (3), B2p (4) плотности состояний аморфных сплавов $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ (a) и $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ (б). Заштрихованные треугольники указывают положение и «центр тяжести» B2s-зон

$\text{Co}_{78}\text{P}_{14}\text{B}_8$	249
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{B}_6$	234, 242, 245
$\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_{12}$	236
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$; $\text{Ni}_{76}\text{Si}_{12}\text{B}_{12}$	237
$\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{32}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$	238
$\text{Ni}_{36}\text{Fe}_{32}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$	240, 241

Главным вопросом, обсуждаемым в данных исследованиях, является рассмотрение энергетической структуры аморфных сплавов, установление отличий ЭЭС аморфного и кристаллического состояний, а также зависимостей типа состав – свойство для достаточно репрезентативного набора объектов.

Представленные в качестве примера на рис. 24 VK_x -РЭС ряда МС и кристаллических фаз на основе железа и никеля и их совмещение в единой энергетической шкале с K_β - и L_α -линиями²⁵³ иллюстрируют основные результаты, полученные в рамках упомянутых подходов. Так, в работе²⁵³ отмечается следующее: 1) валентная полоса МС составлена перекрывающимися подзонами B2p – (Fe,Ni)3d-состояний; 2) максимум на VK_x -спектре (пик b) расположен вблизи дна валентной зоны, а на коротковолновом склоне линии отчетливо прослеживается субструктура a, интенсивность которой падает с ростом отношения (Fe,Ni)/B; 3) на L_α -спектрах металлов кроме основного максимума (расположенного в прифермиевской области, что указывает на доминирование состояний 3d-симметрии вблизи E_F) четко видны наплывы, совпадающие по энергии с максимумами a, b для VK_x -линии. Это свидетельствует о значительной гибридизации B2p – (Fe,Ni)3d-состояний; 4) пики VK_x -спектров МС на основе никеля, соответствующие связующим состояниям NiB, более интенсивны и сдвинуты в длинноволновую часть спектра, по сравнению с Fe-содержащими МС (это, вероятно, определяет предпочтительность взаимодействий Ni – B в более сложных системах, содержащих одновременно Fe- и Ni-компоненты); 5) сходные с отмеченными в пункте 4 особенности РЭС металлических стекол в сравнении с бинарными кристаллами могут указывать на вероятную причину

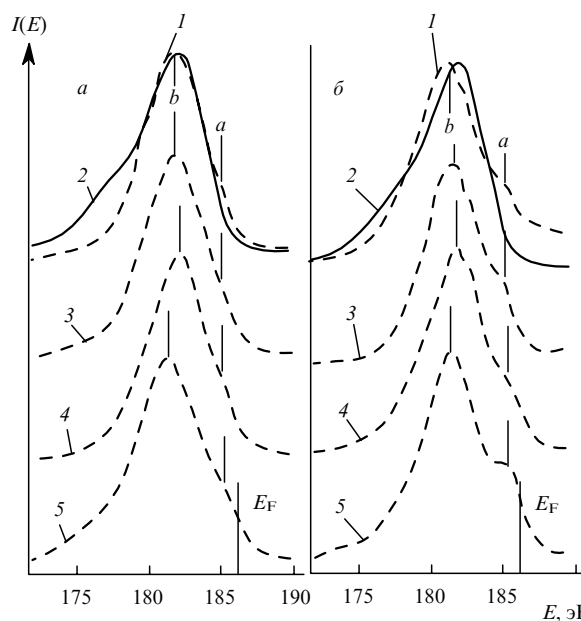


Рис. 24. VK_x -Рентгеновские эмиссионные спектры аморфных боридов железа и никеля, а также спектр кристаллического бора. a: 1 – $\alpha\text{-Fe}_{82}\text{B}_{18}$; 2 – В (кристаллический); 3 – $\alpha\text{-Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$; 4 – Fe_2B ; 5 – FeB ; б: 1 – $\alpha\text{-Ni}_{81.5}\text{B}_{18.5}$; 2 – В (кристаллический); 3 – $\alpha\text{-Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$; 4 – Ni_2B ; 5 – NiB

перехода в аморфное состояние и его стабильность.

Методы РЭС, ЭС и ЭСХА использовались также для изучения химических сдвигов внутренних уровней (зарядовых состояний) в МС (см.^{233, 235, 238, 239, 252}), для описания эффектов легирования металлической и неметаллической «подрешеток» стекол^{232, 235, 238, 240–242, 244, 245, 250, 255}, окисления поверхности аморфных материалов^{238, 250}. Оптические свойства боридных МС рассматриваются, например, в работе²⁴⁶.

В заключение отметим цикл работ^{234, 236, 241}, в которых с использованием электронной оже-спектроскопии изучались переходы из кристаллического в аморфное состояние ряда бинарных сплавов железа, кобальта, никеля и состав поверхности последних. В частности, построение концентрационных профилей распределения элементов по «глубине» образцов $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{B}_4$ (см.²³⁴) свидетельствует об обогащении в процессе кристаллизации их поверхностных слоев неметаллами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 94-03-09524).

Литература

- Г.В.Самсонов, Л.Я.Марковский, А.Ф.Жигач, М.Г.Валяшко. *Бор, его соединения и сплавы*. Изд-во АН УССР, Киев, 1960
- Г.В.Самсонов, Ю.Б.Падерно. *Бориды редкоземельных металлов*. Наук. Думка, Киев, 1961
- B.Post, F.W.Glaser. *Refractory Binary Borides*. Interscience, New York, 1963
- T.Lundstorm, S.Rundqvist. *Borides, Silicides and Phosphides*. Methuen, London, 1965
- W.G.Wyckoff. *Crystal Structures*. V.I. Wiley, New York, 1963
- B.Post. *Refractory Binary Borides, Metallo-Boron Compounds and Boranes*. Wiley, New York, 1964
- E.L.Muetterties. *The Chemistry of Boron and its Compounds*. Wiley, New York, 1967
- R.Thompson. *Prog. Boron Chem.*, **2**, 173 (1970)
- Дж.Гольдшмидт. *Фазы внедрения*. Мир, Москва, 1971
- Г.В.Самсонов, Т.И.Серебрякова, В.А.Неронов. *Бориды*. Атомиздат, Москва, 1975
- Ю.Б.Кузьма. *Кристаллохимия боридов*. Вища школа, Львов, 1983
- Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник*. (Под ред. Т.Я.Косолаповой). Металлургия, Москва, 1986
- T.Lindstrom. *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1383 (1985)
- Бориды и материалы на их основе. Сборник трудов*. Наук. Думка, Киев, 1986
- Г.В.Самсонов, Г.Ш.Упадхья, В.С.Нешпор. *Физическое материаловедение карбидов*. Наук. Думка, Киев, 1974
- Г.В.Самсонов, И.М.Виницкий. *Тугоплавкие соединения*. Металлургия, Москва, 1976
- Г.В.Самсонов, И.Ф.Прядко, Л.Ф.Прядко. *Электронная локализация в твердом теле*. Наука, Москва, 1976
- Ю.М.Горячев, Б.А.Ковенская, Г.В.Самсонов. *Изв. вузов. Физика*, **8**, 86 (1974)
- W.N.Lipscomb, D.Britton. *J. Chem. Phys.* **33**, 275 (1960)
- E.Dempsey. *Philos. Mag.*, **8**, 285 (1983)
- G.V.Samsonov, Y.M.Goryachev, B.A.Kovensskaya. *J. Less-Common Met.*, **47**, 147 (1976)
- K.E.Spear. *J. Less-Common Met.*, **47**, 123 (1976)
- J.Piper. *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1907 (1966)
- R.Kiessling. *Fortschr. Chem. Forsch.*, **3**, 41 (1954)
- S.T.Serebryakova. *J. Less-Common Met.*, **67**, 499 (1979)
- P.G.Perkins, A.V.J.Sweeney. *J. Less-Common Met.*, **47**, 165 (1976)
- H.S.Lonquest-Higgins, M.V.Roberts. *Proc. R. Soc. London*, **A224**, 336 (1954)
- А.Л.Ивановский, И.В.Шеин. *Изв. АН СССР. Неорганич. химия*, **27**, 2103 (1991)
- M.Yamazaki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **12**, 1 (1957)
- S.Flodmark. *Ark. Phys.*, **18**, 49 (1960)
- S.Flodmark. *Ark. Phys.*, **14**, 513 (1959)
- S.Flodmark. *Ark. Phys.*, **9**, 1357 (1955)
- W.Lipscomb, D.Britton. *J. Chem. Phys.*, **33**, 275 (1960)
- Ю.Б.Падерно, Ю.М.Горячев, Е.С.Граф. В кн. *Редкоземельные металлы и их соединения*. Наук. Думка, Киев, 1970. С.101
- P.G.Perkins, D.R.Armstrong, A.Breeze. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **8**, 3558 (1975)
- R.W.Johnson, A.H.Daane. *J. Phys. Chem.*, **65**, 909 (1961)
- H.Ichida. *Res. Electrotech. Lab.*, **125**, 775 (1977)
- A.Hasegawa, A.Yanase. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **12**, 5431 (1979)
- D.D.Koelling, B.N.Harman. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **10**, 3107 (1977)
- M.Aono, S.Kawai, S.Kono et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **37**, 215 (1976)
- И.И.Ляховская, Т.М.Зимкина, В.А.Фомичев. *Физика тв. тела*, **12**, 174 (1970)
- L.Ramqvist, B.Ekstig, E.Kallne, E.Noreland, R.Manne. *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1849 (1969)
- D.W.Fisher, W.L.Baum. *J. Appl. Phys.*, **39**, 4757 (1968)
- V.G.Aleshin, T.Ya.Kosolapova, V.V.Nemoshkalenko, T.I.Serebryakova, N.G.Chudinov. *J. Less-Common Met.*, **67**, 173 (1979)
- V.G.Alyoshin, T.I.Serebryakova, A.I.Kharlamov. *Phys. Status Solidi*, **B**, **83**, 537 (1977)
- И.И.Ляховская, Т.М.Зимкина, В.А.Фомичев. *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, **36**, 393 (1972)
- Э.З.Курмаев, С.А.Немнонов, В.П.Белаш, Ю.В.Ефимов. *Физика металлов и металловедение*, **33**, 578 (1972)
- J.Wong, F.W.Lytle, R.P.Messmer, D.H.Maylotte. *Phys. Rev. B, Solid State*, **30**, 5596 (1984)
- Е.А.Жураковский, В.П.Дзегановский, Т.Н.Бондаренко. *Металлофизика*, **7**, 37 (1971)
- Е.А.Жураковский, В.П.Дзегановский, Т.Н.Бондаренко. *Укр. физ. журн.*, **15**, 1477 (1970)
- И.Н.Францевич, Е.А.Жураковский, Н.Н.Василенко. *Укр. физ. журн.*, **14**, 1065 (1970)
- S.I.Salem, C.N.Chang, T.J.Nash. *Phys. Rev. B, Solid State*, **18**, 5168 (1978)
- C.Senenaud, C.Hagne. *J. Phys. (Paris)*, **4**, 193 (1971)
- Т.Б.Шашкина, Б.И.Котляр, Е.А.Жураковский. *Теорет. и эксперим. химия*, **7**, 686 (1971)
- Е.А.Жураковский. *Докл. АН УССР, Сер. Б*, **3**, 240 (1967)
- R.B.Singh, S.K.Händel, B.Stenerhag. *Z. Phys.*, **249**, 241 (1972)
- Т.Б.Шашкина, Б.И.Котляр, Е.А.Жураковский. *Изв. вузов. Физика*, **6**, 16 (1970)
- В.В.Немошкालенко, А.И.Харламов, Т.И.Серебрякова, В.Г.Алешин. *Кинетика и катализ*, **19**, 1567 (1978)
- А.В.Коваль, С.М.Каральник. *Изв. вузов. Физика*, **8**, 17 (1978)
- S.Falch, G.Rainer-Harbach, F.Schmuckle, S.Steeb. *Z. Naturforsch. A*, **36**, 937 (1981)
- D.J.Joyner, O.Johnson, D.M.Hercules. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1910 (1980)
- O.Johnson, D.J.Joyner, D.M.Hercules. *J. Phys. Chem.*, **84**, 542 (1980)
- D.J.Joyner, O.Johnson, D.M.Hercules. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **10**, 169 (1980)
- V.G.Alyoshin, A.I.Kharlamov, V.M.Prokopenko. *J. Solid State Chem.*, **38**, 105 (1981)
- G.Mavel, J.Escard, P.Costa, J. Castaing. *Surf. Sci.*, **35**, 109 (1973)
- D.J.Joyner, R.F.Willis. *Philos. Mag.*, **43A**, 815 (1981)
- М.П.Арбузов, Б.И.Котляр, Т.Б.Шашкина и др. *Изв. вузов. Физика*, **6**, 52 (1972)
- D.J.Joyner, O.Johnson, D.M.Hercules, D.W.Bullett, J.H.Weaver. *Phys. Rev. B, Solid State*, **24**, 3122 (1981)
- A.Amamon, G.Krill. *Solid State Commun.*, **31**, 971 (1979)
- Е.А.Жураковский, Т.Б.Шашкина, Б.И.Котляр. *Изв. вузов. Физика*, **1**, 24 (1970)
- K.Tanaka, T.Saito, K.Suzuki, R.Hasegawa. *Phys. Rev. B, Solid State*, **32**, 6853 (1985)
- М.И.Корсунский, Я.Е.Генкин. *Изв. АН КазССР, Сер. физ.-мат.*, **2**, 77 (1967)
- М.И.Корсунский, Я.Е.Генкин, В.Г.Лифшиц. *Изв. АН КазССР. Сер. физ.-мат.*, **4**, 62 (1975)

74. Э.В.Петров, В.В.Цветков. *Металлофизика*, **40**, 98 (1972)
75. P.H.Middleton, A.J.Paul, P.M.A.Sherwood. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80**, 2549 (1984)
76. Э.В.Петров. *Металлофизика*, **44**, 83 (1973)
77. Ю.М.Шульга, С.Ю.Заседателей, Ю.Г.Бородко, Э.А.Блюмберг. *Металлофизика*, **44**, 787 (1973)
78. Е.А.Жураковский, А.А.Владимирова, В.П.Дзегановский. *Докл. АН СССР*, **170**, 548 (1966)
79. D.R.Wheeler, W.A.Brainard. *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 24 (1978)
80. Е.А.Жураковский, В.В.Горский. *Докл. АН УССР*, **11**, 1428 (1966)
81. Е.А.Жураковский, В.И.Котляр, Т.Б.Шашкина. *Докл. АН УССР*, **7**, 654 (1969)
82. Т.В.Шашкина. *Phys. Status Solidi, B*, **44**, 571 (1971)
83. Е.С.Коновалова, Ю.В.Падерно. В кн. *Ванадаты и бориды РЗМ. Синтез и свойства*. УНЦ АН СССР, Свердловск, 1982. С.28
84. K.Spear. *Refract. Mater.*, **6**, 91 (1976)
85. S.Gajima, K.Niihara. In *IX RE Research Conf.* Blackburg, Virginia, 1971. P.23
86. W.Hoffmann, W.Janiche. *Z. Met. kd.*, **28B**, 1 (1936)
87. В.А.Неронов. *Журн. неорг. химии*, **14**, 1704 (1969)
88. В.Т.Серебрянский, В.А.Эпельбаум, Г.С.Жданов. *Журн. неорг. химии*, **12**, 2486 (1967)
89. В.Т.Серебрянский, В.А.Эпельбаум, Г.С.Жданов. *Докл. АН СССР*, **141**, 885 (1967)
90. G.Will. *Nature*, **212**, 175 (1966)
91. G.Will. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2335 (1963)
92. G.Will. *Acta Crystallogr.*, **23**, 1071 (1967)
93. V.N.Gurin, M.M.Korsukova. In *Bor and Refractory Borides*, Springer, Berlin, 1977. P.293
94. R.Greatrex. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, **81**, 29 (1984)
95. J.A.Kohn, A.A.Giardini. *Z. Kristallogr.*, **111**, 53 (1958)
96. J.K.Burdett, E.Canadell, G.J.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6561 (1986)
97. D.R.Armstrong, A.Breeze, P.G.Perkins. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **7**, 952 (1977)
98. И.И.Ляховская, Т.М.Зимкина, В.А.Фомичев. *Физика тв. тела*, **12**, 138 (1970)
99. В.В.Одинцов, Ю.Б.Падерно, Ю.М.Горячев. *Журн. структ. химии*, **2**, 344 (1971)
100. А.Л.Ивановский, Д.Л.Новиков, В.И.Анисимов. *Журн. структ. химии*, **30**, 32 (1989)
101. A.Neckel. *Int. J. Quantum. Chem.*, **23**, 1317 (1983)
102. V.P.Zhukov, N.I.Medvedeva, V.A.Gubanov. *Phys. Status Solidi, B*, **151**, 407 (1989)
103. А.Л.Ивановский, В.П.Жуков, В.А.Губанов. *Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов*. Наука, Москва, 1990
104. A.L.Ivanovsky, G.P.Shveikin. *Phys. Status Solidi, B*, **181**, 251 (1994)
105. В.И.Анисимов, В.П.Антропов, В.А.Губанов, А.Л.Ивановский, А.И.Лихтенштейн, Э.З.Курмаев. *Электронная структура дефектов и примесей в металлах, сплавах и соединениях*. Наука, Москва, 1989
106. P.Mohn. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **21**, 2841 (1988)
107. D.R.Armstrong, P.G.Perkins. *Theor. Chim. Acta*, **64**, 41 (1983)
108. P.Mohn, D.G.Pettifor. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **21**, 2829 (1988)
109. Р.Ф.Сабиринов, В.Л.Ивановский. *Металлофизика*, **14**, 7 (1992)
110. D.R.Armstrong, P.G.Perkins. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **2**, 12 (1979)
111. T.N.Bell, P.G.Perkins. *J. Phys. Chem.*, **81**, 2102 (1977)
112. A.R.Williams, J.Kubler, C.D.Gelatt. *Phys. Rev. B, Solid State Phys.*, **19**, 6094 (1979)
113. M.C.Cadeville, A.J.P.Meyer. *C. R. Acad. Sci.*, **255**, 3391 (1962)
114. Н.С.Мирясов, А.П.Парсанов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **23**, 285 (1959)
115. N.Lundquist, H.P.Myers. *Ark. Fys.*, **20**, 30 (1961)
116. R.Hocart, M.Fallot. *C. R. Acad. Sci.*, **203**, 1062 (1936)
117. Р.Ф.Сабиринов, О.Н.Мрясов, А.Л.Ивановский, Г.П.Швейкин. *Металлофизика*, **13**, 71 (1991)
118. А.Л.Ивановский, В.И.Анисимов, В.А.Губанов, Э.З.Курмаев. *Журн. структ. химии*, **27**, 3 (1986)
119. A.L.Ivanovsky. *Phys. Status Solidi, B*, **157**, 129 (1990)
120. Г.В.Самсонов, Ю.М.Горячев, Б.А.Ковенская, Е.Я.Тельник. *Изв. вузов. Физика*, **6**, 37 (1972)
121. J.K.Burdett, E.Canadell, G.J.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6561 (1986)
122. V.M.Anishchik, N.N.Dorozhkin. *Phys. Status Solidi, B*, **160**, 173 (1990)
123. G.Will, A.Kirfel. In *Proc. Int. Conf. Boron-rich Solids*. Albuquerque, New York, 1986. P.88
124. Р.О.Зайцев. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **2**, 36 (1989)
125. J.Hubbard. *Proc. R. Soc. A*, **281**, 401 (1964)
126. V.Emery. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2797 (1987)
127. F.Vahldiek. *New Techn. Week*, **9**, 6 (1989)
128. B.Ahern. *Supercond. Week*, **23**, 9 (1989)
129. P.J.Brown, J.L.Cox. *Philos. Mag.*, **23**, 705 (1971)
130. R.S.Perkins, P.J.Brown. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **4**, 906 (1974)
131. D.J.Joyner, O.Johnson, D.M.Hercules, D.W.Bullett, J.H.Weaver. *Phys. Rev. B, Solid State Phys.*, **24**, 3122 (1981)
132. R.H.Multu, A.Aidimuraz. *J. Magn. Magn. Matter*, **68**, 328 (1987)
133. I.Bakonyi. *J. Magn. Magn. Matter*, **73**, 171 (1988)
134. E.J.O.Garba, R.L.Jacobs. *J. Phys. Chem. Solids*, **50**, 101 (1989)
135. Н.Е.Соловьев, В.С.Макаров, Я.А.Угай. В кн. *Бориды и материалы на их основе*. ИПМ АН УССР, Киев, 1986. С.36
136. E.I.Zornberg. *Phys. Rev. B, Solid State Phys.*, **2**, 224 (1970)
137. D.G.Dempsey, W.R.Grise, L.Kleinman. *Phys. Rev. B, Solid State Phys.*, **17**, 1209 (1978)
138. И.И.Костецкий, С.Н.Львов. *Физика металлов металловедение*, **34**, 475 (1972)
139. И.И.Костецкий, С.Н.Львов. *Физика металлов металловедение*, **33**, 773 (1972)
140. H.Ichihara, M.Nirabayashi, H.Nakagawa. *Phys. Rev. B, Solid State Phys.*, **16**, 726 (1977)
141. D.L.Johnson, B.N.Harman, S.H.Liu. *J. Chem. Phys.*, **73**, 1989 (1980)
142. L.F.Mattheiss. *Phys. Rev.*, **33**, 1399 (1964)
143. K.Schwarz. *Phys. Rev.*, **8**, 2466 (1957)
144. F.S.Ham, B.Segal. *Phys. Rev.*, **124**, 1786 (1961)
145. B.Segal. *Phys. Rev.*, **105**, 108 (1957)
146. G.S.Painter, D.E.Ellis. *Phys. Rev. B, Solid State Phys.*, **1**, 4747 (1970)
147. T.Inoshita, K.Nakoo, H.Kamimura. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **43**, 1237 (1977)
148. N.A.Holzwarth, S.Rabii, L.A.Girifalco. *Phys. Rev. B, Solid State Phys.*, **18**, 5190 (1978)
149. R.C.Linton. *Thin Solid Films*, **20**, 17 (1974)
150. J.M.Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press, New York, 1972
151. А.Л.Ивановский. Дис. д-ра хим. наук. Ин-т химии УрО РАН, Свердловск, 1988
152. D.R.Armstrong. *J. Less-Common Met.*, **67**, 191 (1979)
153. S.La Placa, B.Post. *Acta Crystallogr.*, **15**, 97 (1962)
154. W.Trzebiatowski, J.Rudzinski. *J. Less-Common Met.*, **6**, 244 (1964)
155. R.Hoffmann. *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963)
156. Д.Л.Новиков, А.Л.Ивановский, В.А.Губанов. *Журн. неорг. химии*, **33**, 2673 (1988)
157. А.Н.Пиланкевич, В.К.Расовенов, Г.Л.Жуков. In *VI Int. Pulvermetal. Tagung B. 2*. Dresden, 1977. P.441
158. С.С.Орданьян, В.И.Унрод, А.К.Августинник. *Порошковая металлургия*, **9**, 40 (1975)
159. J.D.Venables. *Philos. Mag.*, **16**, 873 (1967)
160. Г.Л.Жуковский, Т.М.Евтушок, С.А.Шваб. В кн. *Бориды и материалы на их основе*. ИПМ АН УССР, Киев, 1986. С.91
161. О.Ф.Чернышева, В.С.Синельников, Т.Я.Косолапова. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **15**, 614 (1979)
162. Г.В.Самсонов. В кн. *Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов*. Вып. VII. АН УССР, Киев, 1959. С.72
163. Г.Г.Смирнов. Автореферат дис. канд. техн. наук. ЛТИ, Ленинград, 1971
164. А.Л.Борисова. *Совместимость тугоплавких соединений с металлами и графитом*. Наук. Думка, Киев, 1985
165. Р.Киффер, Ф.Бензеновский. *Твердые материалы*. Металлургия, Москва, 1968

166. В.В.Пахолков, И.В.Бретцер-Портнов, И.Г.Григоров, Ю.Г.Зайнулин. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **16**, 873 (1993)
167. В.И.Анисимов, А.Л.Ивановский, В.А.Губанов, Э.З.Курмаев. *Журн. структ. химии*, **27**, 3 (1986)
168. A.L.Ivanovsky, V.I.Anisimov, A.I.Lichtenstein, V.A.Gubanov. *J. Phys. Chem. Solids*, **49**, 479 (1988)
169. Р.Ф.Сабириянов. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 1993
170. J.F.Halet, J.Y.Saillard, J.Bauer. *J. Less-Common Met.*, **158**, 239 (1990)
171. J.Bauer, M.Potel, J.Geogon. In *Proc. 9th Int. Conf. Solid Compounds of Transition Elements*. Dalton Division, Oxford, 1988. P.112
172. J.Bauer, O.Bars. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 1540 (1980)
173. W.N.Lipscomb. *J. Less-Common Met.*, **82**, 1 (1981)
174. Г.Юм-Розери, Г.Рейнор. *Структура металлов и сплавов*. Металлургия, Москва, 1959
175. И.И.Корнилов. *Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело*, **6**, 19 (1964)
176. И.И.Корнилов. *Металлы и взаимодействия между ними*. Наука, Москва, 1964
177. Е.С.Макаров. *Докл. АН СССР*, **186**, 313 (1969)
178. И.И.Корнилов. *Докл. АН СССР*, **81**, 597 (1951)
179. И.И.Корнилов, Н.М.Матвеева, Л.И.Пряхина, Р.С.Полякова. *Металлохимические свойства элементов периодической системы*. Наука, Москва, 1966
180. В.Н.Троицкий, Б.Н.Гребцов, М.И.Айвазов. *Порошковая металлургия*, **3**, 6 (1973)
181. Я.А.Крестиньш, У.А.Циелен, В.Я.Бондарс и др. В кн. *Дисперсионные кристаллические порошки в материаловедении*. ИПМ АН УССР, Киев, 1980. С.16
182. Т.Я.Косолапова, Е.М.Дудник, О.П.Кулик. В кн. *Бориды и материалы на их основе*. ИПМ АН УССР, Киев, 1986. С.13
183. J.Y.Cautarel, H.Pastor, R.Meyer. In *Plansee Seminar*. Reutte, Austria, 1974. P.12
184. H.Nowotny, F.Benesovsky, C.Bruckl, O.Schob. *Monatsh. Chem.*, **92**, 403 (1961)
185. Ю.Г.Зайнулин, С.И.Алямовский, Г.П.Швейкин. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **12**, 1581 (1976)
186. А.Л.Ивановский, Ю.Г.Зайнулин, В.А.Губанов. *Журн. неорг. химии*, **30**, 579 (1985)
187. A.L.Ivanovsky, V.A.Gubanov, G.P.Shveikin, V.I.Anisimov. *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 275 (1986)
188. A.Lebugle, R.Nyholm, N.Martensson. *J. Less-Common Met.*, **82**, 265 (1981)
189. В.П.Жуков, Н.И.Медведева, Г.П.Швейкин. *Неорг. материалы*, **28**, 1402 (1992)
190. Я.В.Буран, Я.О.Довгий, И.В.Китык. *Физика тв. тела*, **31**, 275 (1989)
191. G.Will, A.Kirfel, B.Josten. *J. Less-Common Met.*, **82**, 255 (1981)
192. M.Krogh. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **24**, 179 (1968)
193. Я.В.Бурак, Я.О.Довгий, И.В.Китык. *Журн. прикл. спектроскопии*, **51**, 745 (1989)
194. У.Харрисон. *Электронная структура твердых тел. Физика химической связи. Т.2*. Мир, Москва, 1983
195. A.Kirfel, A.Gupta, G.Will. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 1311 (1980)
196. A.Kirfel, A.Gupta, G.Will. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35**, 1052 (1979)
197. A.Kirfel, A.Gupta, G.Will. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35**, 2291 (1979)
198. W.H.Zacharassen. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **17**, 749 (1964)
199. A.Amamon. *Phys. Status Solidi, A*, **54**, 565 (1979)
200. L.Tokacs. *Solid State Commun.*, **21**, 611 (1977)
201. A.C.Switendick. *Solid State Commun.*, **19**, 511 (1976)
202. A.Amamon, G.Krill. *Solid State Commun.*, **33**, 1087 (1980)
203. P.H.Citrin, G.K.Wertheim, Y.Boer. *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 1425 (1978)
204. G.K.Wertheim, G.Crecelius. *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 813 (1978)
205. Zong-Quan Gu, W.Y.Ching. *J. Magn. Magn. Mater.*, **54/57**, 525 (1986)
206. J.Inoue, M.Shimizu. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **16**, 1051 (1986)
207. J.Inoue, M.Shimizu. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **16**, L157 (1986)
208. M.Sagawa, S.Fujiwara, N.Tagawa, H.Yamamoto, Y.Matsuura. *J. Appl. Phys.*, **55**, 2083 (1984)
209. H.Yamauchi, M.Yamada, Y.Yamaguchi, H.Yamamoto, S.Hirosawa, M.Sagawa. *J. Magn. Magn. Mater.*, **54/57**, 413 (1986)
210. К.Хандрик, С.Кобе. *Аморфные ферро- и ферримагнетики*. Мир, Москва, 1982
211. D.S.Boudreaux. *Phys. Rev. B, Solid State Phys.*, **18**, 4039 (1978)
212. C.R.Nagel, J.Tauc. *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 380 (1975)
213. D.E.Polk. *Acta Metall.*, **20**, 485 (1972)
214. H.S.Shen, B.P.Park. *Acta Metall.*, **21**, 395 (1973)
215. R.P.Messmer. *Phys. Rev. B, Solid State Phys.*, **23**, 1616 (1981)
216. В.В.Немошкालенко, А.П.Шпак, И.П.Нагибин, А.Н.Яресько, В.Л.Карбовский. *Металлофизика*, **4**, 82 (1990)
217. J.Wong, F.W.Lytle, R.B.Greggor. In *Rapidly Quenched Metals III. V.2*. (Ed. B.Cantor). Metal Society, London, 1978. P.345
218. А.В.Постников. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИФМ УрО АН СССР, Свердловск, 1985
219. P.Lamparter, E.Nodl, G.Rainer. *Hartbach. Ztschr. Naturforsch.*, **A36**, 165 (1981)
220. N.Cowlan, G.E.Carr. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **15**, 1117 (1985)
221. D.S.Boudreaux, H.J.Frost. *Phys. Rev. B, Solid State*, **23**, 1506 (1981)
222. M.Krajci, P.Mrafko. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **18**, 2137 (1988)
223. I.Turek, J.Yafner, Ch.Hausleitner. *J. Magn. Magn. Mater.*, **109**, L145 (1992)
224. Y.Kakehashi. *Phys. Rev. B, Solid State*, **43**, 10820 (1991)
225. D.N.Manh, G.D.Hoai, A.Pasturel, C.Colinet. *Physica B*, **173**, 293 (1991)
226. H.J.Nowak, O.K.Andersen, T.Fujiwara, O.Jepsen. *Phys. Rev. B, Solid State Phys.*, **44**, 3577 (1991)
227. I.Turek, J. Phys., *Condens. Matter*, **2**, 10559 (1990)
228. T.Fujiwara. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **12**, 661 (1982)
229. T.Fujiwara, H.S.Chen, Y.Wasada. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **11**, 1327 (1981)
230. I.Turek. *J. Magn. Magn. Mater.*, **98**, 119 (1991)
231. H.Tanaka, S.Takayama, M.Hasegawa. *Phys. Rev. B, Solid State*, **47**, 2671 (1993)
232. В.В.Немошкालенко, А.П.Шпак, В.Л.Карбовский и др. *Металлофизика*, **12**, 24 (1990); **12**, 129 (1990)
233. E.Majkova, P.Duhaj. *Phys. Status Solidi, B*, **146**, K17 (1988)
234. Т.И.Братусь, М.А.Васильев, В.Т.Черепин. *Металлофизика*, **5**, 71 (1983); **6**, 77 (1984)
235. П.Марко, О.Душа, Л.Потоцки. *Поверхность. Физика, химия, механика*, **3**, 68 (1984)
236. P.P.Karve, S.K.Kulkarnai, A.S.Nigavekar. *Solid State Commun.*, **49**, 719 (1984)
237. P.Sen, A.Srinivasan, M.S.Hedge, C.N.O.Rao. *J. Mater. Sci.*, **18**, 173 (1983)
238. D.R.Baer, M.T.Thomas. *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**, 722 (1981)
239. M.Matsuura, T.Namoto, F.Itoh, K.Suzuki. *Solid State Commun.*, **33**, 895 (1980)
240. D.R.Baer, D.A.Petersen, L.R.Pederson and M.T.Thomas. *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 957 (1982)
241. P.P.Karve, M.G.Thube, S.K.Kulkarnai, A.S.Nigavekar. *Solid State Commun.*, **50**, 1027 (1984)
242. В.В.Немошкालенко, Д.Е.Овсиенко, Д.Ю.Падерно. В кн. *«Исследование структуры аморфных металлических сплавов»*. Тез. докл. Всесоюз. конф., Москва, 1990. С.119
243. S.Kapusta, K.E.Heusler. *Z. Met. kd.*, **72**, 785 (1981)
244. Б.В.Молотиллов, А.И.Захаров, А.Г.Нармонеv. В кн. *Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры и электронная структура сплавов и соединений*, Тез. докл. Всесоюз. конф., Ижевск, 1979. С.105
245. Б.В.Молотиллов, А.И.Захаров, А.Г.Нармонеv. *Физика металлов и материаловедение*, **51**, 1106 (1981)
246. N.Lustig, L.J.Pilione, K.C.Woo, J.S.Lannin. *J. Non-Cryst. Solids*, **61/62**, 1295 (1984)
247. S.Ray, J.Tauc. *Solid State Commun.*, **34**, 769 (1980)
248. S.Falch, G.Rainer-Harbach, F.Schmueckle, S.Steeb. *Z. Naturforsch. A*, **36**, 937 (1981)
249. A.Amamon, G.Krill. *Solid State Commun.*, **31**, 971 (1979); **33**, 1087 (1980)
250. В.В.Немошкालенко, А.И.Сенкевич, С.И.Латынов, А.Г.Дмитриев. *Металлофизика*, **7**, 18 (1985)

251. J.L.Walter, F.Bacon, F.E.Liborsky. *Mater. Sci. Eng.*, **24**, 239 (1976)
252. E.Cartier, Y.Baer, M.Liard, H.-J.Guentherodt. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **10**, L21 (1980)
253. K.Tanaka, M.Yoshino, K.Suzuki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 3882 (1982)
254. A.J.Bevolo, C.S.Severin, C.W.Chen. *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 852 (1982)

CHEMICAL BONDING AND ELECTRONIC PROPERTIES OF METAL BORIDES

G.P.Shveikin, A.L.Ivanovsky

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Department, Russian Academy of Sciences
91 Pervomaiskaya Str., 620219 Ekaterinburg, Russian Federation*

The results of theoretical and experimental studies of the electronic structure, the nature of interatomic interactions and properties of binary metal borides, ternary boron-containing compounds and alloys, as well as amorphous binary and polycomponent borides are summarised. The prospects of using solid state quantum chemistry methods in the description of fundamental electronic properties of metal borides are considered.

Bibliography — 255 references

Received 27th June 1994