

Тройные карбиды и нитриды на основе переходных металлов и элементов IIIВ- и IVВ-подгрупп: электронное строение и химическая связь

А.Л.Ивановский

Институт химии твердого тела, Уральское отделение Российской академии наук
620219 Екатеринбург, Первомайская, 91, факс (343–2) 44–4495

Обобщены данные теоретических и экспериментальных исследований электронного строения, природы химической связи и некоторых физико-химических свойств тройных карбидов, нитридов с участием переходных металлов и элементов IIIВ- и IVВ-подгрупп. Обсуждаются возможности и перспективы применения вычислительных квантово-химических методов для моделирования новых сложных твердых растворов на основе металлоподобных карбидов и нитридов, а также для описания их фундаментальных электронных свойств.
Библиография — 168 ссылок.

Оглавление

I. Введение	499
II. Химическая связь и электронная структура алюмонитридов и алюмокарбидов <i>d</i> -металлов	500
III. Электронные свойства силиконитридов и силикокарбидов переходных металлов	507
IV. Химическая связь тройных карбидов и нитридов на основе переходных металлов VIIA- и VIIIA-подгрупп	513

I. Введение

Высокотемпературные металлоподобные карбиды и нитриды переходных металлов (ПМ) и их взаимные твердые растворы (ТР) составляют обширный класс соединений, относящихся к фазам внедрения.^{1–3} Благодаря уникальному сочетанию ряда физико-химических свойств, данные соединения имеют исключительно важное значение.^{3–6} Исследования электронных свойств и природы химической связи в таких соединениях внесли существенный вклад в развитие квантовой химии твердого тела. Они продолжают активно и в настоящее время. Результаты, полученные в ходе этих исследований, отражены в многочисленных публикациях.^{7–12}

Современное состояние химии и материаловедения тугоплавких карбидов и нитридов ПМ характеризуется интенсивными исследованиями, направленными на улучшение их свойств. Изменять свойства можно путем введения в состав «нетрадиционных» элементов внедрения, прежде всего элементов IIIВ- и IVВ-подгрупп (Al, Si и т.д.). Соединения данных элементов с углеродом и азотом неизоструктурны карбидам и нитридам *d*-металлов, они обладают преимущественно ковалентным типом связи. Такие соединения находят разнообразные применения в качестве химически стойких, сверхтвердых, полупроводниковых материа-

лов,^{13–15} а также являются удобными объектами для изучения электронного строения твердого тела вычислительными методами квантовой химии.^{16–21}

Интерес к исследованию тройных систем типа $M-M'-(C,N)$, где M — переходный металл, M' — непере-ходный элемент IIIВ- или IVВ-подгруппы, связан прежде всего с поиском новых керамических материалов, перспективных при разработке защитных покрытий, инструментальных и конструкционных материалов, с созданием новых композитов и определением возможностей их использования в микроэлектронике, оптике, в качестве катализаторов, элементов армированных композиционных материалов космических технологий.

Исследования равновесных фазовых соотношений в системах $M-M'-(C,N)$ свидетельствуют^{1–5} о наличии весьма ограниченного набора тройных фаз. Поэтому особую роль в создании новых материалов приобретают тонкопленочные технологии^{22–29}, позволяющие реализовать равновесные и метастабильные, кристаллические и аморфные фазы, варьировать их микроструктуру и содержание атомов-компонентов в широком диапазоне концентраций. Сочетание тонкопленочных технологий с различными приемами активации процессов получения композиций открывает возможности гибкого воздействия на комплекс их физико-химических свойств. В этой связи становится актуальной проблема описания электронно-энергетических свойств упомянутых многокомпонентных систем (как моно-, так и гетерофазных). Важное место отводится также определению специфики электронной структуры (ЭС) и химической связи в индивидуальных тройных фазах, формирующихся в системах $M-M'-(C,N)$. В этом отношении значительный интерес представляют группы карбидов и нитридов состава $M_3M'(C,N)$.

Наибольшее внимание исследователей привлекают магнитные свойства этих карбидов и нитридов, в частности

А.Л.Ивановский. Доктор химических наук, заведующий лабораторией физических методов исследования твердого тела ИХТТ УрО РАН.

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

Дата поступления 8 ноября 1995 г.

магнитные (и структурные) фазовые переходы, имеющие технологическое значение.^{29–32}

В настоящей работе предпринята попытка обобщить имеющиеся данные об электронной структуре и химической связи в твердых растворах и тройных карбидных и нитридных фазах на основе переходных металлов и элементов IIIB- и IVB-подгрупп, полученные в рамках вычислительных подходов квантовой химии твердого тела, а также с помощью рентгеновской эмиссионной и рентгеноэлектронной спектроскопии.

II. Химическая связь и электронная структура алюмонитридов и алюмокарбидов *d*-металлов

Наиболее изученными среди сложных карбидов и нитридов являются алюминийсодержащие фазы, формирующиеся в системах $M-Al-C$, $M-Al-N$, $M-Al-C-N$ и т.д. Синтезирована представительная группа тройных соединений типа $M_3Al(C,N)$, $M_2Al(C,N)$, имеющих индивидуальные кристаллические структуры^{1–4} и проявляющих интересные физико-химические свойства, среди которых наибольшее внимание привлекают магнитные.^{29–32} Последние характерны для карбидов, нитридов переходных металлов VIIA-, VIIIA-подгрупп.

Особое внимание, уделяемое в последние годы алюминийсодержащим сплавам на основе переходных металлов IVA–VIA-подгрупп, обусловлено заметными успехами в получении пленок и покрытий на основе ряда нитридов, карбидов переходных металлов IVA–VIA-подгрупп и их использовании в виде диффузионных барьеров в микроэлектронике, протекторных покрытий, катализаторов.^{22–28, 33–39} что стимулировало дальнейшие исследования в области модификации их состава и свойств. В частности, обнадеживающие результаты получены при синтезе нитридных пленок $TiAlN$,^{39–48} что обусловило исследование специфики электронных состояний алюмонитридных сплавов методами электронной спектроскопии и квантовой химии. Обсудим полученные результаты на примере наиболее полно изученной системы $Ti-Al-N$.

Методы синтеза, структура и морфология тонких пленок $Ti_xAl_yN_z(O)$ описаны в работах^{34–48}. Например, результаты изучения пленок $Ti_xAl_yN_z$, полученных методом радиочастотного магнетронного напыления,³⁹ методом порошковой рентгенографии и электронной дифракции позволили отнести структуру данного ТР к кубической типа B1; содержание алюминия может варьироваться в пределах $0 < y \leq 0.6$, при увеличении содержания алюминия параметр кубической решетки линейно убывает от 4.26 ($y=0$) до 4.18 Å ($y=0.6$). Это происходит в результате статистического замещения атомами алюминия атомов титана.^{39–44}

Механические свойства алюмонитридных покрытий зависят от условий их получения.^{40, 42, 43, 45–48} В ряде случаев сплавы $Ti_xAl_yN_z$ обладают более высокой, по сравнению с TiN , микротвердостью и повышенной стойкостью к окислению.^{43, 45}

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) показано влияние условий синтеза (конденсация из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой подложки (КИБ)⁴⁹) — температуры подложки и давления азота в рабочей камере — на состав, электронную структуру и межатомные взаимодействия в пленках $Ti_xAl_yN_z$.^{34, 35} Установлено, что в осажденных при 620 К покрытиях однофазная кубическая (B1) структура реализуется в области давлений выше $6 \cdot 10^{-1}$ Па, при повышении температуры осаждения граница однофазной области сдвигается в сторону более низких давлений азота, что характерно для пленок MX ($X = C, N, O$).^{22, 50, 51}

Типичная зависимость содержания элементов в алюмонитридных пленках от давления азота представлена на рис. 1. В области I при низких давлениях азота его содержание в

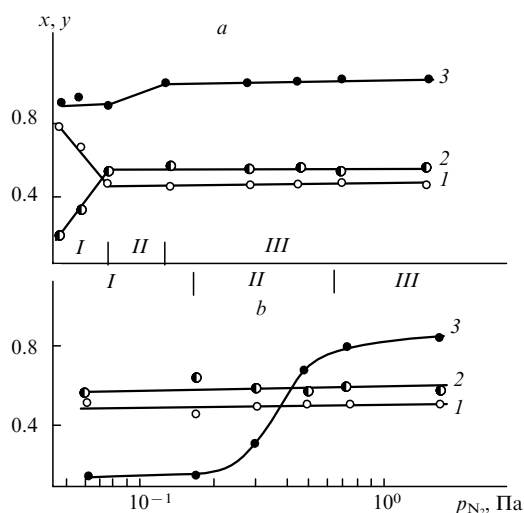


Рис. 1. Зависимость состава пленок алюмонитрида титана от давления азота при температуре подложки 740 (а) и 620 К (б). 1 — Ti; 2 — Al; 3 — N; I–III — см. текст.

пленках не зависит от давления; в области II увеличение давления азота вызывает увеличение его содержания в пленках; в области III при последующем увеличении давления концентрация азота вновь остается неизменной.

В работе³⁵ также рассмотрены возможные процессы формирования обсуждаемых соединений при ионно-плазменных методах синтеза — на подложке, на мишени, с последующим переносом молекул на подложку, а также в объеме в момент перелета ионов металла между мишенью и подложкой. Установлено, что в области низких давлений алюмонитриды формируются в основном на подложке, однако с повышением давления возрастает роль мишени.

Результаты изучения относительного содержания Ti/Al в нитридных пленках^{34, 35} как функции давления и температуры показывают, что при низких температурах отношение Ti/Al остается постоянным, тогда как с ростом температуры наблюдается увеличение относительной концентрации атомов титана по мере снижения давления азота.

Отмеченные факты удалось объяснить,^{34, 35} используя результаты РЭС-измерений энергий связи (E_b) остовных $Ti2p$ -, $Al2p$ -уровней для пленок, синтезированных при различных значениях p и T (табл. 1). Установлено, что при $p < 1.6 \cdot 10^{-1}$ Па и $T = 620$ К весь алюминий находится в металлическом состоянии ($E_b = 72$ эВ). Нитрид алюминия начинает образовываться при $p > 1.6 \cdot 10^{-1}$ Па; а при $p \geq 7.5 \cdot 10^{-1}$ Па уже все атомы алюминия связаны с азотом. С повышением температуры независимо от значения p алюминий находится в нитридной фазе, однако при $p < 4.5 \cdot 10^{-2}$ Па наблюдается сдвиг линии $Al2p$ в сторону низких значений энергии, что свидетельствует о появлении металлического алюминия.

Таблица 1. Энергия связи остовных $Ti2p$ -уровней и содержание атомов алюминия в металлическом состоянии в пленках $Ti_xAl_yN_z$ при различных давлениях и температурах.³⁵

p , Па	E_b ($Ti2p$), эВ		[Al], %
	620 К	740 К	
0.06	454.3	455.0	100
0.13	454.7	455.4	90
0.5	455.1	455.6	30
1.6	455.3	456.0	0

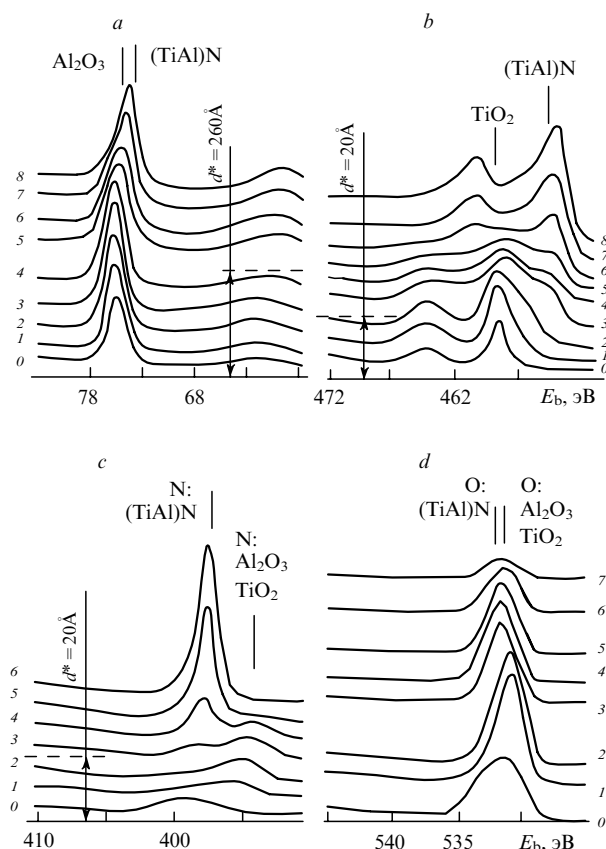


Рис. 2. Рентгеноэлектронные спектры $\text{Al}2p$ - (a), $\text{Ti}2p$ - (b), $\text{N}1s$ - (c) и $\text{O}1s$ - (d) состояний пленки $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z(\text{O})$ после прогрева на воздухе при 970 K в течение 6 ч. Толщина удаленных внешних слоев (в Å): 0 — поверхность, 1 — 20; 2 — 50; 3 — 170; 4 — 260; 5 — 350; 6 — 450; 7 — 540 и 8 — 690; d^* — оценочное расстояние от поверхности покрытия, при котором в спектрах внутренних уровней появляется нитридная составляющая.

Атомы титана при всех значениях p образуют связи $\text{Ti}-\text{N}$, однако с ростом давления энергия связи электронного уровня $\text{Ti}2p$ смещается в высокоэнергетическую сторону, что свидетельствует о росте эффективного заряда титана. Повышение температуры подложки также приводит к увеличению концентрации азота и, как следствие, к сдвигу энергетической линии $\text{Ti}2p$ на ~ 0.8 эВ.

Следовательно, в пленках $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$, осажденных при низких температурах, в области низкого давления азота атомы алюминия находятся в металлическом состоянии. В области высокого давления образуется нитрид алюминия. В переходной области давления фиксируются как металлический алюминий, так и его нитрид. Во всех пленках атомы титана химически связаны с азотом, при этом эффективный заряд на титане увеличивается с ростом содержания азота в пленках.

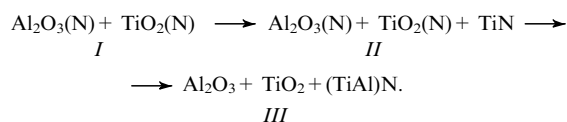
Тот факт, что в области низкого давления ($p < 1.3 \cdot 10^{-1}$ Па) титан находится в нитридной, а алюминий — в металлической фазах, указывает,³⁵ что титан обладает большей химической активностью (по отношению к азоту) во время процесса осаждения по сравнению с алюминием.

Исследования методом РЭС пленок $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$ после прогрева на воздухе показали,³⁵ что при их окислении происходит обогащение внешних слоев алюминием и кислородом; при этом содержания титана и азота заметно уменьшаются.

Изменение состояний атомов-компонентов по глубине окисленных слоев иллюстрируют РЭС-спектры $\text{Al}2p$ -, $\text{N}1s$ -, $\text{O}1s$ -, $\text{Ti}2p$ -электронных уровней (рис. 2). Для атомов титана данная величина составляет ~ 20 Å, а для алюминия — 260 Å, т.е. после отжига на поверхности пленки формируется слой толщиной ~ 20 Å, состоящий из фаз TiO_2 и Al_2O_3 . Далее следует область, где алюминий по-прежнему находится в окисленном состоянии, а часть атомов титана связана с азотом, причем по мере удаления от поверхности в глубь покрытия доля данной составляющей растет.

Для окисленных слоев ($d^* \sim 300$ Å) характерно появление в рентгеноэлектронных спектрах $\text{N}1s$ -составляющей с энергией максимума ~ 395 эВ, что связано с примесями атомов азота в TiO_2 и Al_2O_3 .^{52, 53} Кроме того, как и в случае TiN -покрытий,⁵² на поверхности $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z(\text{O})$ фиксируется азот в слабосвязанном состоянии ($E_b(\text{N}1s) = 399.4$ эВ), который, высвобождаясь в процессе окисления нитрида, десорбируется в газовую фазу.

Состав поверхностных слоев прогретых $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$ изменяется следующим образом:



Изменение содержания атомов алюминия наблюдается в области II, т.е. наряду с преимущественным окислением атомов алюминия и формированием обогащенного Al_2O_3 поверхностного слоя для покрытий $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$ имеет место окисление атомов титана до TiO_2 .

Сведения об особенностях электронных состояний атомов в кубических пленках $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$, получаемые в рентгеноэлектронных экспериментах,^{34, 35, 54} имеют в основном качественный характер и основаны на данных измерений химических сдвигов внутренних уровней. Так, сравнение энергий связи $\text{Ti}2p$ -уровней $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$ и TiN показывает,^{35, 54} что при одинаковом содержании азота в нитриде и аллюмонитриде E_b в последнем на ~ 0.6 эВ больше, что можно связать со «сжатием» кристаллической решетки $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$, обуславливающим рост энергии Маделунга и соответствующий химический сдвиг остовных состояний. Нельзя исключать и эффекты перераспределения электронной плотности в кристалле при частичном замещении алюминия титаном, которые могут привести к экранированию остовных уровней.⁵⁵

Отличительной особенностью рентгеноэлектронных спектров $\text{N}1s$ -состояний (их E_b остается неизменной во всем диапазоне составов $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$, совпадает со значением E_b для TiN и AlN , равным 397.5 эВ, табл.2) является заметный рост их полуширины по мере увеличения концентрации азота, что связано прежде всего с собственным уширением рентгеноэлектронной линии в результате процесса Костера–Кронига.⁵⁵

Таблица 2. Энергии связи внутренних уровней атомов-компонентов в пленках TiN_x , AlN , $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$.

Состав	Структура	E_b , эВ		
		$\text{Ti}2p$	$\text{Al}2p$	$\text{N}1s$
$\text{TiN}_{0.75}$	B1	455.2	—	397.5
AlN	Типа вюрцита	—	74.5	397.5
$\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_{0.76}$	B1	455.8	74.3	397.5

Рентгеноэлектронные спектры валентных зон для пленок $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$ получены в работах^{35, 54}. С учетом значений сечений фотоионизации отдельных состояний⁵⁶ формы РЭС определяются в основном вкладами $\text{Ti}3d$ - и $\text{N}2s, 2p$ -состояний. С ростом содержания азота в пленках интенсивность прифер-

миевского максимума РЭС, обусловленного вкладами $Ti3d$ -состояний, резко уменьшается, и форма валентной полосы $Ti_xAl_yN_z$ приближается к трехполосному виду, типичному для нитридов ПМ, отражающему подзоны s -, p - d - и d -валентных состояний.^{57–59}

Суммируя результаты РЭС-исследований кубических пленок $Ti_xAl_yN_z$,^{34,35,54} можно заключить, что основу межчастичных взаимодействий в алюмонитридных ТР составляют ковалентные связи металл–азот и взаимодействия металл–металл. Внедрение алюминия в TiN приводит к возникновению локализованных прифермиевских состояний, отражающих образование связи $Ti-Al$. Судя по направлениям химических сдвигов энергий внутренних уровней, эффективный положительный заряд (q^{ef}) алюминия должен уменьшаться (относительно $q^{ef}(Al)$ в AlN), а $q^{ef}(Ti)$, наоборот, возрастать, т.е. происходит частичный рост ионной составляющей связи $Ti-N$. Стабильность $E_b(N1s)$ (постоянство эффективного отрицательного заряда на атомах азота в $Ti_xAl_yN_z$, TiN и AlN) предложено³⁵ относить за счет взаимно компенсирующего перераспределения зарядовой плотности между атомами Ti и Al .

Для известных тройных алюмокарбидов переходных металлов IVA–VIA-подгрупп вопросы формирования ЭС и химической связи с использованием спектроскопических методов рассмотрены лишь для фаз Ti_2AlC_x и Ti_3AlC_x .

Фаза Ti_2AlC_x относится к классу H -карбидов,⁶⁰ обладает гексагональной структурой и образована слоями сопряженных по ребрам октаэдров CTi_6 , чередующихся с сетками, составленными атомами алюминия. Алюмокарбид Ti_3AlC_x кристаллизуется в перовскитоподобной структуре и также включает октаэдры CTi_6 , сочлененные общими вершинами; атомы алюминия занимают изолированные позиции между октаэдрами. Согласно оценкам авторов работ^{1,60}, составы Ti_2AlC_x и Ti_3AlC_x могут меняться в пределах $0.2 \leq x \leq 1.2$.

Первичные представления о возможных типах межатомных взаимодействиях в фазах Ti_2AlC_x и Ti_3AlC_x основывались на анализе их кристаллохимических параметров. Так, для Ti_3AlC расстояние $Ti-C$ оказывается близким к сумме ковалентных радиусов титана и углерода, что позволяет предположить⁶¹ наличие сильной ковалентной связи $Ti-C$. Наоборот, расстояние $Al-Al$ намного больше суммы атомных радиусов алюминия, что препятствует возникновению прямых взаимодействий $Al-Al$. Аналогичные сопоставления атомных радиусов и межатомных расстояний пар атомов $Ti-Ti$, $Al-Ti$, $Al-C$ приводят к выводу о возможном связывании атомов титана и алюминия ($Ti-Ti$, $Al-Ti$) и отсутствии связей между атомами алюминия и углерода.⁶¹

Проанализировать природу межатомных взаимодействий в алюмокарбидах Ti_2AlC_x и Ti_3AlC_x более детально позволяют результаты исследований их рентгеноэмиссионных спектров и спектров квантового выхода.⁶² Получено, что полоса TiL_α в спектре эмиссии, отражающая энергетическое распределение d -состояний металла, в ряду $TiC_x \rightarrow Ti_2AlC_x \rightarrow Ti_3AlC_x$ заметно уширяется, основной максимум сдвигается в длинноволновую область спектра, одновременно растет интенсивность коротковолнового максимума, совпадающего по энергии с пиком $AlL_{2,3}$, т.е. происходит заполнение состояний $d(t_{2g})$ титана за счет частичного переноса электронной плотности в направлении $Al \rightarrow Ti$. Это может свидетельствовать о гибридизации прифермиевских $Ti3d, 4s-Al3s, 3d$ -состояний. Совпадение по энергии длинноволновых максимумов TiL_α и $AlL_{2,3}$ в спектрах эмиссии свидетельствует о возникновении ковалентных связей $Ti-Al$.⁶²

По мере роста числа вакансий углерода увеличивается интенсивность низкоэнергетического максимума TiL_α -полосы, что обусловлено переходом части электронной плотности в прифермиевскую область. В целом, алюмокарбиды ПМ переменного состава можно рассматривать как фазы внедрения углерода в гипотетические алюминиды титана Ti_2Al и Ti_3Al , систему межатомных взаимодействий в кото-

рых формируют связи $Ti-C$, $Ti-Ti$, $Ti-Al$.⁶² Ионная составляющая связей $Ti-C$ и $Ti-Al$ обусловлена частичным переносом заряда в направлении $Ti \rightarrow C$ и $Al \rightarrow Ti$.

Более детальную информацию о природе ЭС и химической связи в алюминийсодержащих карбидах и нитридах дают результаты квантовохимических расчетов.^{10,12,63–65}

Исходные представления о специфике перестройки электронных состояний в МС и МN ($M = Ti, V, Zr, Nb$), связанные с внедрением в подрешетки этих бинарных фаз изолированных атомов алюминия (подобные системы реализуются, очевидно, на начальной стадии синтеза алюмокарбидных и алюмонитридных твердых растворов и соединений), рассматривались в работе⁶³ с привлечением зонных и кластерных подходов.

Метод функции Грина с использованием линейаризованных маффин-тин (muffin-tin) орбиталей (ЛМТО ФГ) использован^{63,65} для расчета ЭС примесных систем МС:Al, МN:Al, в которых единичные примеси алюминия внедрялись в узлы металлических или неметаллических подрешеток матрицы с образованием в объеме исходного кристалла «микрочастиц» типа AlC_6 , AlN_6 либо AM_6 (что с учетом размерного фактора представляется менее вероятным).

Для системы $TiC:Al$ в случае замещения $Al \rightarrow Ti$ найдено, в частности, что состояния $Al3s$ примешиваются ко дну валентной зоны монокарбида. Состояния $Al3p$ образуют интенсивный пик вблизи энергии Ферми (E_F) в области минимума плотности состояний (ПС) карбида титана, т.е. в данном случае взаимодействие примесь–кристалл будет осуществляться в основном с участием $Al3s-C2p$ -функций с добавкой гибридных $Al3p-C2p$ -орбиталей.

Резко отличной становится картина распределения локальной плотности состояний (ЛПС) примеси, внедряющейся в узел C -подрешетки, когда $Al3s$ -состояния локализованы вблизи нижнего края $p-d$ -зоны карбида и их перекрытие с валентными состояниями последнего незначительно. В свою очередь, $Al3p$ -функции образуют выраженные атомоподобные резонансы в области локальных минимумов ПС карбида.

В системе $TiN:Al$ реализуется сходная картина распределения примесных состояний.⁶⁵

Таким образом, в системах МС:Al и МN:Al наблюдается заметное различие энергетических распределений примесных состояний алюминия и состояний атомов-компонентов матрицы, что свидетельствует о существенных различиях в природе связи Al с атомами-компонентами матрицы и $M-C$ (или $M-N$).^{7–12} Это является одной из причин ограниченной растворимости алюминия в TiC , TiN (в отличие от переходных металлов).^{1,60}

Очевидно, наличие локальных примесных пиков вблизи края энергетических зон TiC , TiN , отражающих состояния атомов алюминия, не принимающих участия в формировании связей Al –карбид (Al –нитрид) будет способствовать увеличению количества прямых взаимодействий $Al-Al$ с ростом концентрации алюминия в объеме кристалла. Такие взаимодействия конкурентны по отношению к системе связей, существующих в карбидах и нитридах. В результате структурный тип исходной матрицы будет изменяться благодаря образованию фаз с индивидуальным типом кристаллической структуры, что и наблюдается экспериментально.⁶⁰

Анализ парциальных межатомных взаимодействий в системе $TiN:Al$ выполнен⁶⁶ в рамках неэмпирического метода дискретного варьирования.^{67,68} Сопоставлены параметры электронного спектра и заселенности межатомных связей фрагментов $TiN_6Ti_{12}N_8$ и $AlN_6Ti_{12}N_8$, моделирующих $TiN_{1,0}$ и $TiN:Al$ соответственно. Полученные значения интегралов перекрытия (ИП) атомных волновых функций для указанных фрагментов свидетельствуют, что в качестве основы межатомных связей выступают $Tid(e_g, t_{2g})-N2p_{x,y,z}$ -взаимодействия (σ - и π -типа). Введение атомов алюминия несколько уменьшает максимальные значения $Ti-N$ инте-

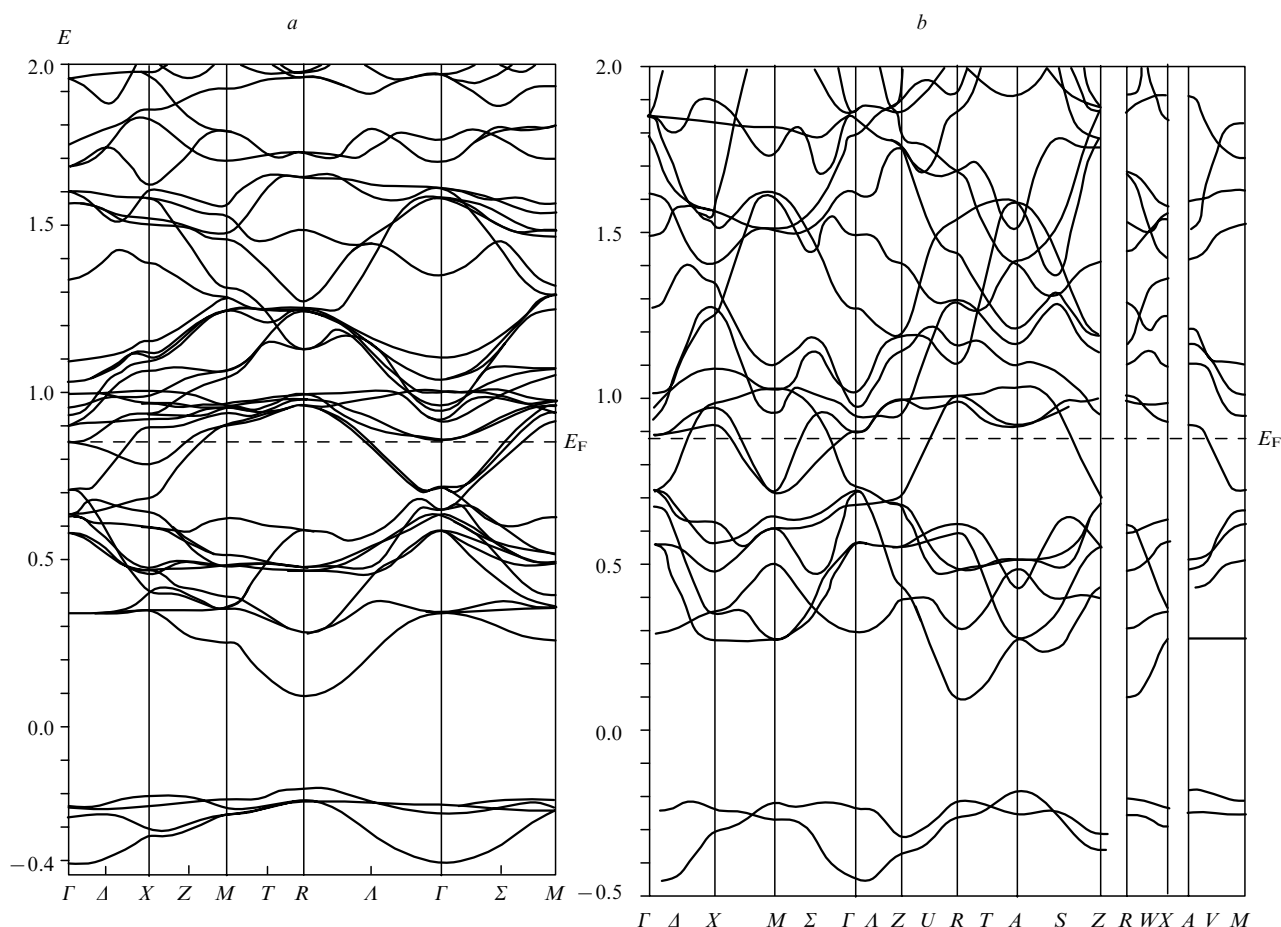


Рис. 3. Энергетические зоны гипотетических упорядоченных алюмонитридов $\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ (a) и $\text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$ (b); расчет методом ЛППВ.

гравов перекрывания ($\sim 0.300\text{e}$ до 0.296e для группировок $\text{Ti}_6\text{Ti}_{12}\text{N}_8$ и $\text{AlN}_6\text{Ti}_{12}\text{N}_8$ соответственно), причем взаимодействие Al–N осуществляется за счет перекрывания $\text{Al}3s, 3p$ – $\text{N}2p$ -функций.

Электронные спектры ряда гипотетических упорядоченных кубических твердых растворов $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.75; 0.50$) изучены самосогласованным методом линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ).^{69, 70} Элементарная ячейка модельной структуры фазы состава $\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ (Ti_3AlN_3)^[4] содержала атом азота ($\text{N}^{[6]}$) в правильной октаэдрической координации Ti_6 и атомы типа $\text{N}^{[4]}$ с ближайшим окружением Ti_4Al_2 . Ячейка, использованная для описания фазы состава $\text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$ (TiAlN)^[2], образована на основе кубической ячейки заменой атомов титана в ее верхней и нижней плоскости на атомы алюминия.

Основные характеристики электронного спектра обеих фаз приведены на рис. 3 и в табл. 3. Сопоставление полученных данных с электронным спектром $\text{TiN}_{1.0}$ (см.^{71–74}) свидетельствует, что алюмонитридные сплавы в целом сохраняют основные особенности спектра, свойственного мононитриду титана: валентная зона $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}$ содержит обособленную низкоэнергетическую зону, составленную преимущественно $2s$ -состояниями азота (s -зона) и отделенную запрещенной щелью (ЗЩ) от основной валентно-связывающей полосы (p – d -зона). Частичная замена $\text{Ti} \rightarrow \text{Al}$ приводит к некоторому сужению s -зоны (на 0.08 Ридб для $\text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$ в сравнении с $\text{TiN}_{1.0}$) и ширины ЗЩ (на 0.18 Ридб); в то же время происходит уширение (вследствие примешивания валентных s, p -состояний алюминия) p – d -зоны, частично перекрывающейся с зонами прифермиевских $\text{Ti}d$ -состояний.

В сравнении с $\text{TiN}_{1.0}$ (см.^{71–74}) распределение ПС алюмонитридов^{69, 70} не обнаруживает существенных отличий в области s - и d -подполос. Наиболее заметная перестройка ПС, определяемая появлением новых пиков ПС вблизи верхнего и нижнего краев данной подполосы, наблюдается в области p – d -зоны нитрида.

Таблица 3. Результаты ЛППВ-расчетов упорядоченных кубических фаз $\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ и $\text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$.

Параметр	$\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$	$\text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$
Постоянные решетки, ат.ед.		
a	7.9841	5.5988
c	—	7.9179
Радиусы атомных сфер, ат.ед.		
Ti, Al	2.1206	2.1031
N	1.8714	1.8559
Ширина зоны, Ридб		
s	0.224	0.265
p	0.576	0.600
d (занятая)	0.166	0.162
Ширина межзонной щели s – p	0.282	0.279
E_F (относительно дна s -зоны), Ридб	1.247	1.305
E_F (относительно маффин-тин нуля), Ридб	0.841	0.871

Плотности состояний атомов $N^{[6]}$, имеющих окружение Ti_6 , подобны таковым для состояний азота в $TiN_{1.0}$ (см. ⁷⁴), и они определяются σ - (перекрывание $p-d_z$) и π - (перекрывание $p-d_{xz}, d_{yz}$ -орбиталей) связями. Орбитали $N^{[4]}p_z$ ориентированы по направлению к атомам алюминия и формируют пики ПС в области энергетической локализации $Al3s, 3p$ -состояний, это свидетельствует о наличии $N^{[4]}-Al$ (p_z-s, p) σ -взаимодействий. Наиболее высокоэнергетический пик $N^{[4]}p_z$ -состояний обусловлен частичным переносом в атомную сферу алюминия электронной плотности атомов азота из его ближайшего окружения.

Распределение локальной плотности состояний $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$ в целом повторяет ситуацию, рассмотренную выше, за исключением некоторых особенностей,⁷⁰ связанных с понижением симметрии системы вследствие роста отношения $Al:Ti$.

Анализ приведенных в табл. 4 значений парциальных зарядов в атомных сферах показывает, что зарядовая поляризация в алюмонитридах приводит к частичному смещению электронной плотности (ЭП) в направлении $(Ti, Al) \rightarrow N$, что согласуется с данными РЭС и результатами кластерных расчетов методом дискретного варьирования.^{35, 54, 66}

Отмеченные особенности распределения зарядовых плотностей и межатомных взаимодействий наглядно иллюстрируются картами распределения электронной плотности (рис. 4). Сравнение рис. 4,а и 4,б показывает, что $\sigma(Ti-N)$ -связь для фазы $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$ несколько сильнее, чем для фазы $Ti_{0.75}Al_{0.25}N$, это же справедливо и для $Ti-Ti$ -связей π -типа. Кроме того, распределение максимумов контуров $d(e_g)$ -орбиталей указывает на возможность образования $Ti-Al$ -связей, а значительная плотность линий вокруг ядер атомов алюминия свидетельствует о наличии ионной составляющей связи.

Ранее отмечалось, что синтезируемые кубические алюмонитридные сплавы характеризуются конфигурационным бес-

Таблица 4. Эффективные заряды атомов (е) для $TiN_{1.0}$, $Ti_{0.75}Al_{0.25}N$ и $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$.

Фаза	Ti	$N^{[6]*}$	$N^{[4]}$	$N^{[2]}$	Al
$TiN_{1.0}$	-0.33	0.38	—	—	—
$Ti_{0.75}Al_{0.25}N$	-0.27	0.36	0.38	—	-0.43
$Ti_{0.50}Al_{0.50}N$	-0.24	—	0.39	0.41	-0.39

Примечание. Эффективные заряды атомов определялись как разность зарядов в атомных сферах согласно ЛППВ-расчетам и суперпозиции зарядовой плотности атомов кристалла.

порядком по металлической подрешетке. В работах ^{69, 75} была предпринята попытка учесть данное обстоятельство. Расчет проводили в рамках метода Корринги – Кона – Ростокера когерентного потенциала (ККР КП); для описания разупорядоченных объектов вводится понятие эффективной среды, имитирующей усредненную конфигурацию системы.⁷⁶ Поскольку расчеты ^{69, 75} были несогласованными, потенциалы атомов разупорядоченных сплавов $Ti_xAl_{1-x}N$ ($x = 0.75; 0.50$) заимствовались из расчетов методом ЛППВ регулярных структур⁷⁰ и усреднялись для атомов одного сорта.

На рис. 5 в качестве примера приведены ЛПС алюминия упорядоченных и разупорядоченных алюмонитридов. Видно, что учет беспорядка по металлической подрешетке проявляется в основном (при сохранении общей последовательности энергетического распределения s, p, d -функций алюминия в спектре) в «размытии» ряда пиков ЛПС спектра регулярной структуры. Кроме того, отмечено ⁷⁵ несовпадение максимумов $Al3s$ -подполосы, рассчитанных методами ККР КП и ЛППВ, а дно данной зоны для упорядоченного сплава расположено на ~ 1 эВ глубже, чем для разупорядо-

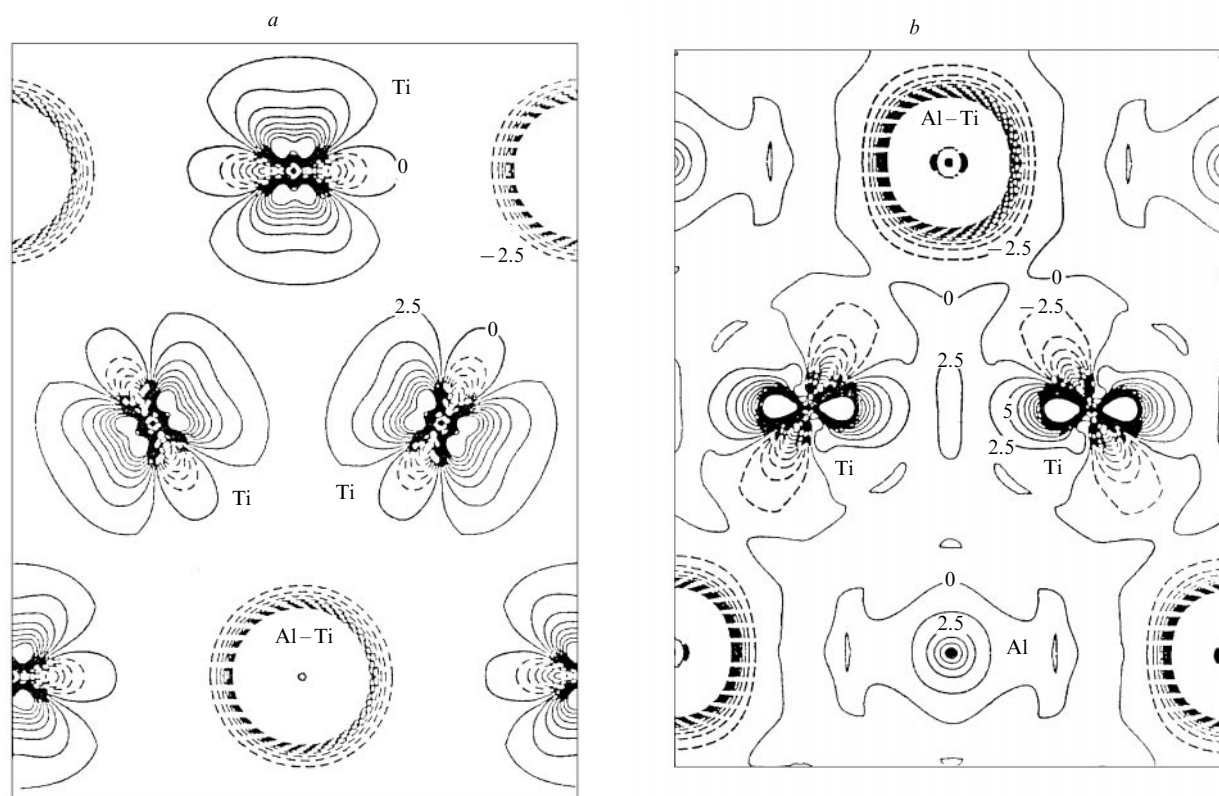


Рис. 4. Карты дифференциальной электронной плотности в плоскости (111) фаз $Ti_{0.75}Al_{0.25}N$ и $TiN_{1.0}$ (а) и фаз $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$ и $Ti_{0.75}Al_{0.25}N$ (б). Числа на кривых — значения электронной плотности; величина ЭП между контурами — $0.01 e \cdot \text{\AA}^{-3}$; расчет методом ЛППВ.

ченного со статистическим распределением атомов Ti и Al в узлах соответствующей подрешетки.

Известно,⁷⁷ что специфика аппроксимации когерентного потенциала не позволяет провести детальное обсуждение механизма химической связи. Поэтому полученные ЛПС были использованы⁷⁵ для теоретического расчета форм эмиссионных, рентгеноэлектронных и оже-электронных спектров. Построенные (в рамках формализма дипольного приближения^{77,78}) AlK_{α} -линии эмиссии для $Ti_{0.75}Al_{0.25}N$ и $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$ приведены на рис. 5. Оценки⁶⁹ матричных элементов перехода позволяют интерпретировать форму L -спектра алюминия как суперпозицию его s - и d -состояний. L -Полоса в спектре алюминия (как и для вюрцитоподобного AlN)⁷⁹ содержит три максимума, однако отношения их интенсивностей резко различны, а энергетические интервалы между максимумами в $Ti_{0.75}Al_{0.25}N$ больше таковых в AlN на ~ 0.9 эВ. Кроме того, в отличие от нитрида алюминия,⁷⁹ максимумы AlN- и AlK-линий не совпадают по энергиям. Наибольшим изменениям (при относительной стабильности AlL-линии), связанным с вариацией отношения Al/Ti, подвержены K-полосы алюминия.

В работах^{77,80,81} по стандартной методике проведены расчеты фотоэлектронных спектров $Ti_xAl_{1-x}N$ при энергиях фотонов $E = 1487$ и 150 эВ. Были также построены теоретические интегральные оже-спектры (см. рис. 5) как свертки соответствующих парциальных состояний алюмонитри-

дов.^{82,83} Отмечается, в частности, что форма $TiL_2M_{23}V$ -линии определяется в основном распределением p - и d -состояний титана.

Сравнительный анализ стабильности кубических алюмокарбидов и алюмонитридов титана в зависимости от позиции замещения ($Al \rightarrow Ti$ либо $Al \rightarrow C, N$), а также от содержания алюминия в исходных TiC, TiN выполнен в работах^{84–86} в рамках метода ЛМТО в приближении атомных сфер (ПАС).⁸⁷

С использованием сверхъядейки Ti_4X_4 ($X = C, N$) с помощью последовательной замены атомов титана или неметалла на атомы алюминия удалось провести моделирование твердых растворов $Ti-Al-N$ и $Ti-Al-C$ следующих составов: TiN , $Ti_{0.75}Al_{0.25}N$, $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$, $TiAl_{0.25}N_{0.75}$; TiC , $Ti_{0.75}Al_{0.25}C$, $Ti_{0.50}Al_{0.50}C$, $TiAl_{0.25}C_{0.75}$.

Результаты расчетов электронной структуры $Ti_xAl_{1-x}N$ методами ЛМТО^{84–86} и ЛППВ⁷⁰ хорошо согласуются. Существенно иной характер ПС и ЛПС получен^{84,86} для твердого раствора $TiAl_{0.25}N_{0.75}$, где предполагалось внедрение атомов алюминия в узлы N-подрешетки (рис. 6).

Наиболее характерным отличием спектра $TiAl_{0.25}N_{0.75}$ от спектра $Ti_xAl_{1-x}N$ является резкое увеличение энергии $Al3s$ - и $Al3p$ -состояний: энергии $Al3s$ -состояний переходят в интервал энергий от -0.55 до -0.52 Ридб (пик A на рис. 6; нижний край $p-d$ -зоны), образуя интенсивный атомоподобный резонанс, а энергии $Al3p$ -состояний (пик B на рис. 6) — в область минимума ПС нитрида между $p-d$ - и d -зонами. При этом формы локальных плотностей состояний $N2s$ и $N2p$ остаются близкими таковым в нитриде (ближайшее окружение алюминия в данном твердом растворе — $AlTi_6$), что можно связать с локальным характером межатомных взаимодействий, реализующихся в обсуждаемых твердых растворах.

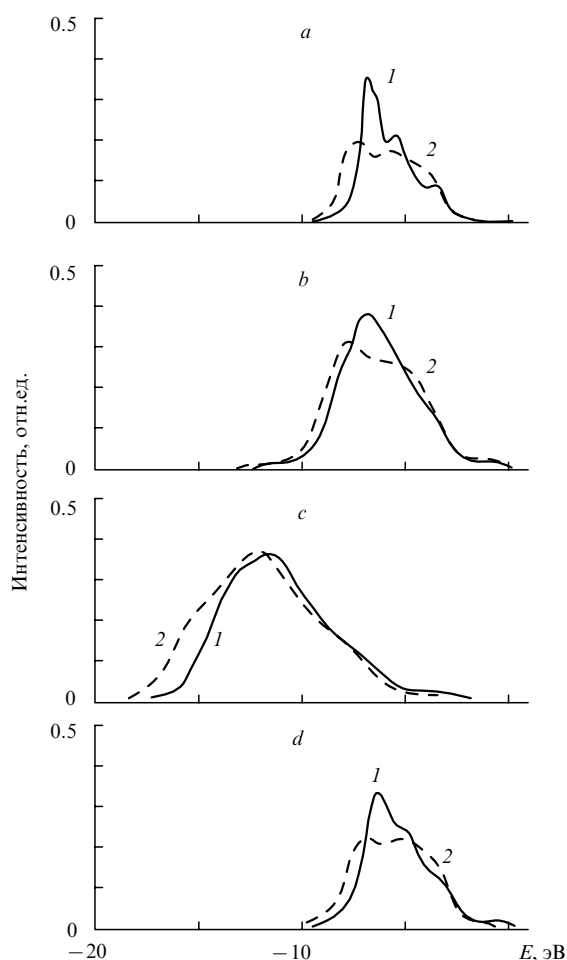


Рис. 5. Распределение $Al3p$ -состояний (a), теоретические формы $AlKL_{2,3}V$ - (b), $AlKVV$ - (c) оже-электронных спектров и форма K_{α} -линии Al (d) в спектрах рентгеновской эмиссии для фаз $Ti_{0.75}Al_{0.25}N$ (1) и $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$ (2). Расчет методом ККР КП.

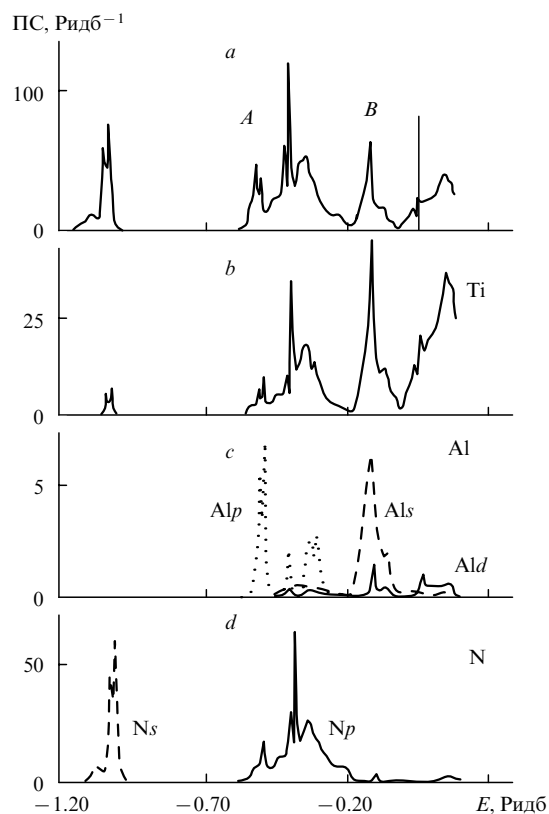


Рис. 6. Полная (a) и парциальные (b–d) ПС для кубического $TiAl_{0.25}N_{0.75}$. Расчет методом ЛМТО.

В результате разрыва части связей $Ti-N$ в $TiAl_{0.25}N_{0.75}$ (при замене атомов N на Al) ряд состояний титана переходит в более высокоэнергетическую область (между $p-d$ - и d -зонами, пик ЛПС титана, рис. 6, изоэнергетический пик B плотности состояний $TiAl_{0.25}N_{0.75}$), где расположены также $Al3p,3d$ -состояния. В результате, в отличие от твердых растворов $Ti_xAl_{1-x}N$, в которых связь атомов алюминия осуществляется за счет $Al3s,3p-N2p$ -гибридизации, в гипотетическом твердом растворе $TiAl_yN_{1-y}$ связывание алюминия происходит прежде всего в результате смешения $Al3p,3d-Ti3d,4s$ -функций.

Расчеты ЛМТО^{84,86} электронных состояний кубических ($B1$) твердых растворов $Ti_xAl_{1-x}C$ и $TiAl_xC_{1-x}$ свидетельствуют, что, как и для алюмонитридных сплавов, распределения ЛПС атомов-компонентов в этих растворах оказываются резко различными в зависимости от позиций, занимаемых атомами алюминия. Так, для замещения типа $Ti \rightarrow Al$ примесные состояния расположены в области $C2s$ - и $p-d$ -зон карбида; для координации $AlTi_6$ характерно наличие примесных резонансов в области локальных минимумов плотности состояний $p-d$ -зоны $TiC_{1.0}$ и между $p-d$ - и d -зонами.

Кроме того, для $Ti_xAl_{1-x}C$ с ростом содержания алюминия (уменьшением концентрации валентных электронов), как и для $Ti_xAl_{1-x}N$, наблюдается смещение E_F в область низких энергий. Однако характер изменения заполнения валентной зоны для этих двух групп ТР оказывается принципиально различным: в случае $Ti_xAl_{1-x}N$ происходит «опустошение» зоны разрыхляющих делокализованных Tid,s,p -состояний, тогда как для $Ti_xAl_{1-x}C$ уменьшается заполнение зоны связывающих $p-d$ -состояний.

Отмеченный эффект, а также величину энергии, требуемую для «разрыва» связей $Ti-(N,C)$ (при механизме замещения $Ti \rightarrow Al$) можно связать⁶⁵ с относительной стабильностью кубических алюмонитридов и алюмокарбидов титана. Как свидетельствуют многочисленные расчеты,⁸⁻¹¹ энергия связи $Ti-C$ намного выше, чем $Ti-N$. С учетом отмеченного характера изменения заполнения зон различной природы для карбидных и нитридных фаз, а также меньших энергетических затрат, требуемых для разрыва связей $Ti-N$, сделано качественное заключение,^{64,65} что вероятность формирования однофазных кубических сплавов в системе $Ti-Al-N$ будет выше, чем в системе $Ti-Al-C$.

Для подтверждения данного предположения в работах^{64,66} проведены ЛМТО-расчеты энергии сцепления (E_{coh}) (т.е. энергии атомизации), энергии замещения (E_{sub}) титана (или C,N) на алюминий и парциальных давлений электронно-ядерной системы кристаллов (p_i). Полученные величины E_{coh} и E_{sub} приведены в табл. 5. Видно, что для твердых растворов $Ti_xAl_{1-x}N$ абсолютное значение энергии сцепления уменьшается с ростом содержания алюминия; при одинаковой концентрации алюминия $|E_{coh}|$ для $Ti_{0.75}Al_{0.25}N$ больше $|E_{coh}|$ для $TiAl_{0.25}N_{0.75}$. Аналогичные зависимости получены и для энергий замещения. Из сказанного выше можно заключить, что, во-первых, синтез гомогенных кубических алюминийсодержащих ТР в равновесных условиях затруднен (данные растворы в основном получены в метастабильном состоянии — в виде пленок³⁵⁻⁴⁸); во-вторых, вероятность получения ТР уменьшается с ростом содержания алюминия; в-третьих, при равных концентрациях алюминия более энергетически выгодным будет замещение последним узлов Ti -подрешетки.

Аналогичные выводы^{65,66} следуют и из анализа значений E_{coh} и E_{sub} системы $Ti-Al-C$ (см. табл. 5). Сравнивая данные величины для алюмокарбидов и алюмонитридов одинакового состава и структуры, можно утверждать, что, поскольку $|E_{coh}|$ для $Ti-Al-C$ больше $|E_{coh}|$ для $Ti-Al-N$, а E_{sub} для $Ti-Al-N$ больше E_{sub} для $Ti-Al-C$, то формирование стабильных кубических алюмонитридов титана будет более вероятным.

Таблица 5. Энергии сцепления и замещения для алюминийсодержащих ТР на основе TiC и TiN .

Соединение	$-E_{coh}$, Ридб	E_{sub} , Ридб
TiC	1.588	—
$Ti_{0.75}Al_{0.25}C$	1.452	0.136
$Ti_{0.50}Al_{0.50}C$	1.316	0.272
$TiAl_{0.25}C_{0.75}$	1.379	0.209
TiN	1.327	—
$Ti_{0.75}Al_{0.25}N$	1.224	0.103
$Ti_{0.50}Al_{0.50}N$	1.062	0.265
$TiAl_{0.25}N_{0.75}$	1.185	0.142

Данные выводы подтверждаются⁶⁴ и сопоставлением величин p_i . Наибольшие значения $|p_i|$ для TiC и TiN соответствуют $(C,N)2p$ - и $Ti3d$ -состояниям, гибридизация которых определяет природу химической связи в бинарных фазах.⁸⁻¹¹ С внедрением атомов алюминия в Ti -узлы связи $Ti-(C,N)$ несколько ослабляются (уменьшаются величины $|p_i(Ti)|$), однако возникают новые связи типа $(N,C)-Al$, за счет взаимодействия $(C,N)2p-Als,p,d$ -состояний. Такие связи оказываются гораздо сильнее, чем связи $Ti-Al$, образующиеся при внедрении алюминия в узлы неметаллической подрешетки. Наконец, связывающее (отрицательное) давление состояний алюминия для нитридных сплавов оказывается выше, чем для ТР на основе карбида, что вновь свидетельствует о большей стабильности кубических алюмонитридных ТР.

В работах^{23,36,37} сообщается о синтезе алюминийсодержащих ТР с участием d -металлов IVA–VIA-подгрупп, например $(TiAlZr)N_x$, $(ZrAl)N_x$, $(TiAlV)N_x$. Однако сведения об их электронно-энергетических спектрах в настоящее время отсутствуют.

В заключение данного раздела вновь упомянем работы^{64,65}, в которых кластерный полуэмпирический метод ЛКАО был использован для анализа значений энергий молекулярных орбиталей (МО) кластеров, имитирующих нестехиометрические (по неметаллической подрешетке) H - и перовскитоподобные алюмокарбиды и алюмонитриды титана. В соответствии с имеющимися рентгеноэмиссионными данными (см. выше) установлено, в частности, что в общей системе молекулярных орбиталей Ti_2AlC_x можно выделить четыре группы, состоящих преимущественно из вкладов $C2s$ -, $Al3s$ -, $C2p-Ti3d-Al1s,p$ - и $Al(s,p)-Ti3d$ -состояний. Различия в формульном составе и кристаллической структуре алюмокарбидных фаз определяют относительные изменения ширины и энергий отдельных подполос валентного спектра Ti_3AlC и Ti_2AlC .

Образование вакансий углерода приводит⁶⁵ к прогрессирующему заполнению делокализованных прифермиевских $Ti3d$ -, $Al1s,p$ -состояний, а также к некоторому уменьшению вклада $C2p$ -орбиталей в гибридную полосу $Ti3d-C2p-Al3s,3p$ -типа и сужению квазиинтервалной $C2s$ -полосы. Сходные закономерности наблюдаются и при переходе $Ti_2AlN \rightarrow Ti_2AlN_x$ ($x < 1$).

Для алюмонитридов (в сравнении с алюмокарбидами) характерны сужение и низкоэнергетический сдвиг металлоидных s,p -подполос. Энергетическое разделение $Tid-Np$ -состояний приводит к практически полному отсутствию вкладов последних в подполосу $Ti-Al$ -состояний, заселенность которой (за счет возрастания электронной концентрации на элементарную ячейку соединения) растет.

Значения заселенностей перекрытия (ЗП) атомных орбиталей и индексов связей (заселенности связей (ЗС)) для рассчитанных фрагментов свидетельствуют, что основу химической связи в H -фазах составляют сравнимые по величинам ЗС типы взаимодействий: $Ti-(C,N)$; $Ti-Al$; $Ti-Ti$ и атомов непреходных металлов между собой, тогда как связи между атомами непреходных металлов и метал-

лоидов практически отсутствуют (табл. 6). Заселенности связей Ti—C, Ti—N в Ti₂AlC и Ti₂AlN много меньше, чем в карбиде и нитриде титана, что, очевидно, и является основной причиной уменьшения твердости и термической устойчивости алумокарбидов в сравнении с карбидом титана.^{1, 61, 62}

Таблица 6. Результаты расчетов методом МО ЛКАО заселенностей перекрывания валентных атомных орбиталей (e) для кластеров в структуре алумокарбидов и алумонитридов титана.

Орбиталь	Als	Alp	(C, N) _s	(C, N) _p
Соединение Ti ₂ AlC, кластер TiAl ₃ C ₆ Ti ₉				
Tis	0.06	0	0.11	0.03
Tip	0.08	0.02	0.06	0.02
Tid	0.06	0.02	0.04	0.34
Соединение Ti ₂ AlC _x , кластер TiAl ₃ C ₄ □ ₂ Ti ₉ ^a				
Tis	0.05	0.02	0.11	0.05
Tip	0.06	0.01	0.05	0.05
Tid	0.07	0.03	0.04	0.22
Соединение Ti ₂ Al ₂ N, кластер TiAl ₃ N ₆ Ti ₉				
Tis	0.08	0	0.09	0.03
Tip	0.14	0.01	0.05	0.04
Tid	0.09	0	0.03	0.23
Соединение Ti ₂ AlN _x , кластер TiAl ₃ N ₄ □ ₂ Ti ₉ ^a				
Tis	0.11	0	0.09	0.04
Tip	0.05	0.04	0.03	0.05
Tid	0.11	0.02	0.03	0.20
Соединение Ti ₃ AlC, кластер TiAl ₄ C ₂ Ti ₈				
Tis	0.03	0.02	0.05	0.06
Tip	0	0	0	0
Tid	0.05	0.03	0.03	0.11
Соединение Ti ₃ AlC _x , кластер TiAl ₄ C□ ₂ Ti ₈ ^a				
Tis	0.02	0.06	0.04	0.06
Tip	0	0	0	0
Tid	0.02	0.06	0.03	0.10

^a Символом □ обозначены вакансии в C- или N-подрешетках.

Относительные величины ЗС зависят от числа вакансий: при введении дефектов (по неметаллу) уменьшаются межслоевые взаимодействия и усиливаются связи в слоях алюминия. Ослабляются отдельные связи Ti—(C,N) (в отличие от связей в кубических TiC_x, TiN_x,^{9, 10} где образование вакансий усиливает некоторые из оставшихся связей металл—неметалл). Возникает заметная анизотропия отдельных взаимодействий в слоях вблизи дефекта; наблюдается образование слабого прямого взаимодействия Ti—Ti через слой углерода или азота.

При переходе от углерод- к азотсодержащим фазам усиливаются связи Ti—непереходный металл и связи в слоях алюминия, прежде всего за счет ослабления связей Ti—неметалл.

Из данных работ^{64, 65} следует, что атомы переходного металла во всех рассмотренных фазах имеют эффективный положительный заряд, увеличивающийся при переходе от карбидных фаз к нитридным. Наконец, анализ значений интегралов перекрывания между атомными орбиталями указывает,⁶⁵ что взаимодействие Ti—(C,N) в H-фазах, как и в бинарных карбидах и нитридах, осуществляется в основном за счет гибридизации Ti3d—(C,N)p-состояний. Связи Ti—Al имеют смешанный характер с участием преимущественно Als,p-состояний, гибридизированных со всеми валентными орбиталями титана.

III. Электронные свойства силиконитридов и силикокарбидов переходных металлов

Еще одним классом объектов, для которого начаты и интенсивно развиваются квантовохимические исследования электронно-энергетических спектров и природы химических связей, являются силиконитриды и силикокарбиды ПМ. Последние наряду с алюминийсодержащими соединениями представляют большой интерес для производства новых керамических материалов, в том числе конструкционной керамики. Предварительные исследования^{88–94} керамик на основе карбидов, нитридов ПМ и кремния продемонстрировали их потенциальную пригодность, в частности, для производства техники, работающей при высоких температурах.

Первые сведения об электронных состояниях атомов-компонентов в фазах на основе систем M—Si—C получены в работе⁹⁵ методом ЛМТО ФГ. Этот метод был использован для вычисления ЛПС изолированных атомов алюминия и всего ряда 3d-металлов, внедряющихся в узлы Si-подрешетки кубического карбида кремния. Данные объекты рассматривались как модельные, а процесс внедрения атомов M — как стадия образования гипотетических ТР в системах M—Si—C, которые сохраняют исходную сфалеритоподобную структуру карбида кремния. Кроме того, они могут имитировать один из вероятных механизмов формирования промежуточных слоев в сложных кремнийсодержащих керамиках на границе контакта твердого зерна (SiC) с элементами пластификатора, в качестве которого используются, как правило, d,p-металлы либо их сплавы.

Полученные результаты приведены на рис. 7. С учетом данных зонных расчетов идеального карбида 3C-SiC (см.^{96–101}) было найдено, что для ПМ начала 3d-ряда форма ЛПС определяется характером перекрывания их внешних состояний с валентной зоной матрицы. По мере понижения орбитальных энергий примеси (Sc→Cu) происходит низко-энергетический сдвиг заполненной части ЛПС. При M = Mn происходит концентрация примесных состояний в области локального минимума плотности состояний pp-зоны SiC, а при M = Fe, Co, Ni — формирование атомоподобных (несвязывающих) резонансов ЛПС в запрещенной щели между ss- и pp-зонами карбида кремния.

Существенно различными оказываются и распределения низших свободных состояний легирующих d-атомов, концентрация которых вблизи верхней границы ЗЩ карбида резко возрастает с увеличением порядкового номера примеси. Наиболее «драматическое» воздействие на проводящие свойства SiC будет оказывать примесь никеля, присутствие которого обуславливает возникновение резонансных пиков в ЗЩ карбида кремния.⁹⁵

Оценка энергетических характеристик перестройки межатомных взаимодействий под влиянием примеси (по методике, предложенной в работе¹⁰²) свидетельствует, что во всех случаях изменение полной энергии исходного кристалла положительно ($\Delta E > 0$), т.е. «разрыв» более прочных связей Si—C не компенсируется вновь возникающими связями M—C, и в этом отношении рассматриваемые системы оказываются нестабильными. Минимальная дестабилизация происходит при введении в объем карбида кремния атомов алюминия и 3d-металлов начала и конца ряда. Из сказанного выше следует, что образование моделируемых гомогенных ТР, сохраняющих структуру SiC, будет затруднено⁹⁵ по сравнению, например, с образованием взаимных ТР карбидов и нитридов ПМ.^{1–7}

Изучение замещения M→Si для 25%-ной концентрации примесей титана и ванадия в 3C-SiC, оказывающих наименьшее дестабилизирующее действие на энергетику рассматриваемой системы, продолжено^{103, 104} методом ЛМТО. Исходный карбид описывали, используя сверхъядерку Si₄C₄, в которой атомы кремния заменяли на атомы титана либо ванадия. Это позволило рассчитать электронные свойства

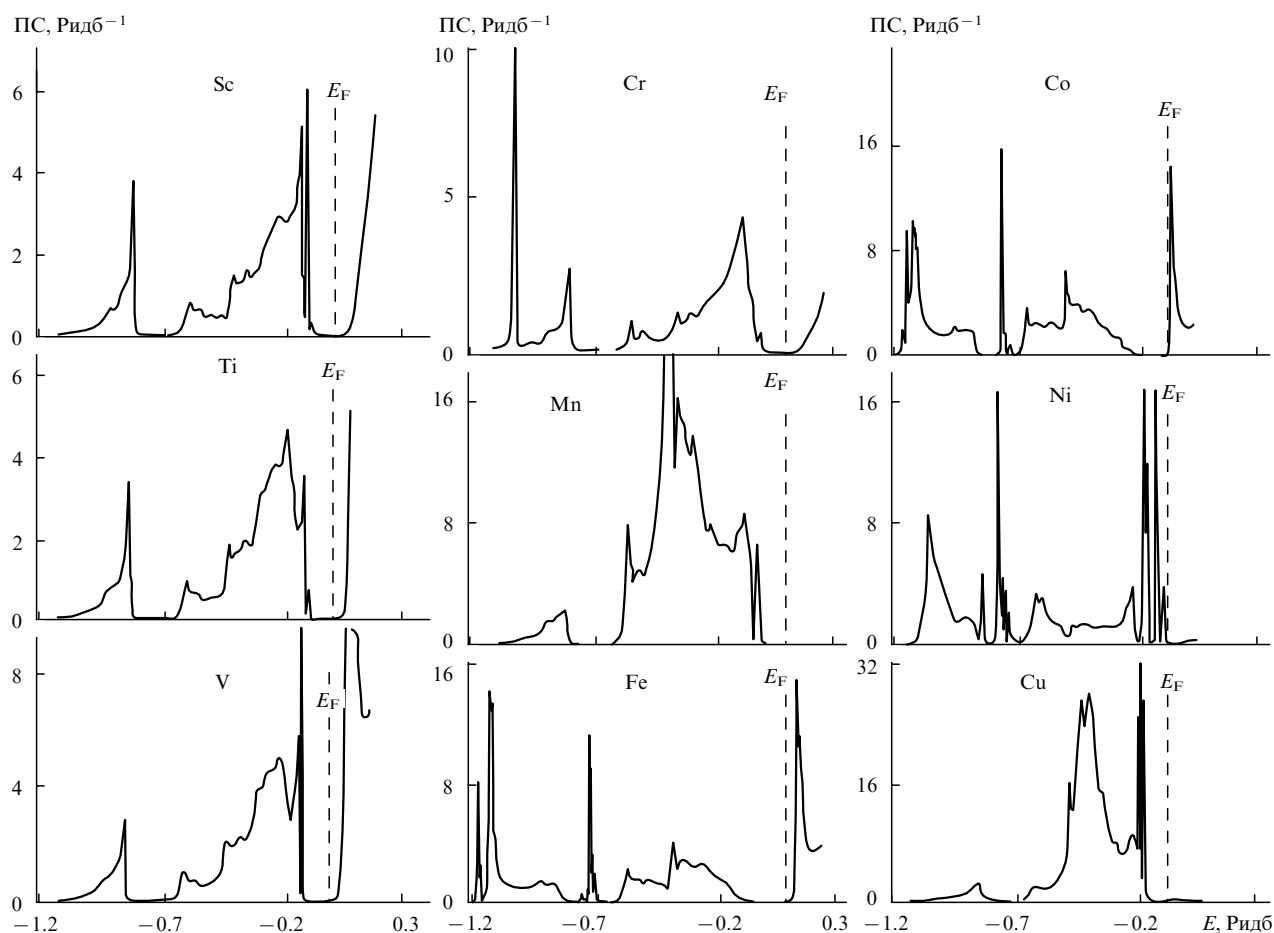


Рис. 7. Локальные ПС примесей 3d-металлов в кубическом 3C-SiC. Расчеты методом ЛМТО ФГ.

тройных систем состава $\text{Si}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{C}$ и $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$. Отмечается, что примеси титана и ванадия приводят к появлению резких пиков ПС в области потолка валентной зоны и существенно меняют форму ПС зоны проводимости карбида кремния. Эти изменения обусловлены 3d-орбиталями металла, которым соответствует большое отрицательное давление электронно-ядерной системы (p_1), т.е. они имеют связывающий характер. Для $\text{Si}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{C}$ энергия замещения 25% атомов кремния на титан (E_{sub}) является отрицательной величиной, что указывает на возможность образования стабильной структуры в системе Si–Ti–C, где атомы титана занимают позиции кремния.

Для $\text{Si}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{C}$ энергия замещения уже положительна. Это может быть связано как с различиями в энергетике образования связей ванадия и титана с окружением ($|p_1|(\text{Ti}) > |p_1|(\text{V})$), так и с общим уменьшением энергии сцепления кристалла карбида с примесью ванадия за счет повышения общей электронной концентрации.

Возможность частичного замещения атомами титана узлов C-подрешетки карбида кремния рассмотрена в работе¹⁰⁴. Установлено, что легирование нестехиометрического (по углероду) SiC_x титаном отрицательно сказывается на общей устойчивости системы.

В этом отношении существенно иное действие будет оказывать примесь азота. Расчеты ЛМТО карбонитрида кремния состава $\text{SiC}_{0.75}\text{N}_{0.25}$ показывают,¹⁰⁴ что при частичном замещении C→N энергия замещения составляет 0.09 Ридб, а с учетом поправок на диссоциацию (0.10 Ридб) энергия замещения становится уже отрицательной величиной.^{105, 106} Следовательно, такое замещение может быть энергетически выгодным. Отметим, что аналогичное неболь-

шое отклонение от линейного изменения E_{sub} получено и для карбонитрида титана.¹⁰⁶

В цикле работ^{85, 107–109} представлены результаты по синтезу и изучению электронных состояний еще одной группы кремнийсодержащих ТР с иной (кубической, типа NaCl) структурой силиконитридов и силикокарбидов титана.

Пленки твердых растворов $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ осаждались на подложку из молибденовой фольги и на поверхность (100) кристалла NaCl.¹⁰⁹ Состав ТР, структура и химическое состояние атомов-компонентов изучались в зависимости от давления рабочего газа (N_2), температуры и потенциала подложки и тока катода. С ростом p_{N_2} содержание азота в пленках увеличивается до насыщения, а концентрация кислорода, напротив, уменьшается. Полученный характер изменения отношений N:Ti, O:Ti от давления азота (рис. 8) является типичным для пленок состава MN (M — переходный d-металл). В области низких значений давления азота неожиданным является изменение отношения Si:Ti, возрастающего параллельно с увеличением содержания кислорода (до 0.3), что значительно выше отношения Si:Ti в используемой мишени (~0.1).

Установлено, что в узком интервале давлений азота $p_{\text{N}_2} = 6 \cdot 10^{-2} - 1.10^{-1}$ Па (область II на рис. 8) пленки $\text{TiSi}_x\text{N}_y\text{O}_z$ имеют однофазную кубическую структуру. Рентгеноэлектронные спектры указывают¹¹⁰ на идентичность энергетики основных уровней (Ti2p, N1s, O1s) данных пленок и кубических пленок нитрида и оксинитрида титана.^{53, 54} Линия кремния Si2p отчетливо регистрируется в области энергий связи 99.1 эВ. Оценка соотношения Si:Ti, сделанная на основании РЭС, дает величину ~0.04–0.12 в зависимости от условий осаждения пленок.^{109, 110} Рентгенов-

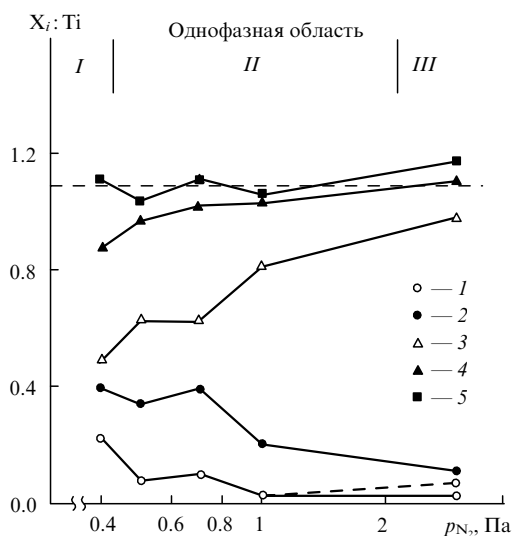


Рис. 8. Зависимость состава пленок $Ti_xSi_yN_z(O)$ от давления азота. X: 1 — Si, 2 — O, 3 — N, 4 — O + N, 5 — O + N + Si.

ский зондовый микроанализ подтверждает наличие кремния и его равномерное распределение в кубической фазе.

Отмечено увеличение параметра решетки силиконитрида (от 4.16 до 4.28 Å) с ростом содержания кремния, что связывают с различиями атомных радиусов кремния и азота (1.71 и 0.71 Å соответственно).¹⁰⁹

Самостоятельный интерес представляет вопрос о позициях, занимаемых атомами кремния в однофазном (типа NaCl) твердом растворе $Ti_xSi_yN_z$, который был изучен с применением метода электронной спектроскопии.¹¹⁰ В табл. 7 приведены значения энергий связи основных уровней $Si2p$, $Ti2p_{3/2}$, $N1s$ и $O1s$ для пленки $TiSi_{0.1}N_{0.9}(O)$ с кубической структурой и некоторых химических соединений, содержащих кремний и титан. Видно, что в образцах, где кремний является донором электронов, а в его ближнем окружении расположены атомы кислорода или азота, максимум $Si2p$ -уровня сдвигается в сторону больших энергий связи относительно «чистого» кремния. Если же в первой координационной сфере кремния находятся атомы титана, то линия $Si2p$ сдвигается в направлении меньших энергий связи.

Величина энергии $Si2p$ -уровня в пленке $Ti-Si-N(O)$ (99.1 эВ) свидетельствует о наличии отрицательного заряда на атомах кремния и, как следствие, о расположении данных атомов в неметаллической подрешетке оксинитридов титана.

Для всех исследованных пленок $Ti_xSi_yN_z$ обнаружена^{109, 110} корреляция между содержанием атомов крем-

ния, азота, кислорода и степенью дефектности: в области существования однофазной структуры содержание кремния в пленках растет одновременно с ростом концентрации кислорода при сохранении практически постоянной суммарной концентрации кислорода и азота $((N + O)/Ti \approx 1.0)$. Уменьшение величины $(N + O)/Ti$ приводит к увеличению концентрации кремния в кубической $B1$ -фазе, поэтому можно предположить, что с увеличением степени дефектности неметаллической подрешетки и содержания в ней кислорода внедрение в структуру $TiN(TiN_xO_y)$ атомов кремния становится более выгодным.

В работе⁹⁴ сообщается о синтезе методом магнетронного напыления (использована горячепрессованная двухфазная мишень TiC/SiC) метастабильного кубического однофазного ТР (в виде покрытия) состава $Ti_{0.5}Si_{0.5}C$. Отмечено, что получение однофазных ТР на основе TiC с участием кремния требует существенно больших энергетических затрат (ионная бомбардировка, нагрев подложки), чем получение алюминийсодержащих сплавов типа $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$. Это связывается⁹⁴ с меньшей подвижностью атомов в приповерхностной зоне TiC/SiC , что обусловлено наличием сильных ковалентных связей. Вопрос о локализации атомов кремния в кубической структуре пленок $Ti_xSi_yC_z$ специально не изучался (неявно предполагалось замещение кремнием металлических атомов в TiC , по аналогии с механизмом замещения $Al \rightarrow Ti$) и требует, по нашему мнению, дальнейшего рассмотрения.

Одновременно с синтезом, изучением структуры и свойств пленок кубической фазы $TiSi_xN_y$ было предпринято компьютерное моделирование электронных характеристик ряда кубических (типа NaCl) сплавов с переменным содержанием атомов-компонентов в элементарной ячейке кристаллов.^{107, 108} Была изучена относительная стабильность гипотетических кубических ТР в зависимости от их состава и возможного механизма замещения кремнием разноразных узлов исходных матриц TiC и TiN .

Рассмотрены следующие ряды ТР:

I. $TiC - TiSi_{0.25}C_{0.75} - TiSi_{0.50}C_{0.50}$; $TiN - TiSi_{0.25}N_{0.75} - TiSi_{0.50}N_{0.50} - TiSi_{0.75}N_{0.25}$

II. $TiC - Ti_{0.75}Si_{0.25}C - Ti_{0.50}Si_{0.50}C$; $TiN - Ti_{0.75}Si_{0.25}N - Ti_{0.50}Si_{0.50}N$.

Для ТР ряда I моделировался (метод ЛМТО, за основу были взяты TiC и TiN) процесс образования ТР при замещении $Si \rightarrow (C, N)$, тогда как для ряда II моделировался процесс замещения атомов кремния атомами титана.

Некоторые результаты такого моделирования^{107, 108} приведены в табл. 8 и на рис. 9. Видно, что спектр исходного TiN при введении в его объем атомов кремния существенно трансформируется. При замещении $Si \rightarrow N$ возникают два

Таблица 8. Энергии сцепления и замещения для ТР в системе $Ti-Si-C-N-O$.

Соединение	$-E_{coh}$, Ридб	E_{sub} , Ридб
TiN	1.32	—
$Ti_{0.75}Si_{0.25}N$	1.03	0.23
$Ti_{0.50}Si_{0.50}N$	0.72	0.53
$TiSi_{0.25}N_{0.75}$	1.13	0.18
$TiSi_{0.50}N_{0.50}$	1.05	0.21
$TiSi_{0.75}N_{0.25}$	1.01	0.25
$TiSi_{0.25}N_{0.50}$	0.92	0.37
$TiSi_{0.25}N_{0.50}O_{0.25}$	1.05	0.24
$TiSi_{0.25}N_{0.50}C_{0.25}$	1.21	0.08
TiC	1.59	—
$Ti_{0.75}Si_{0.25}C$	1.31	0.28
$Ti_{0.50}Si_{0.50}C$	1.05	1.54
$TiSi_{0.25}C_{0.75}$	1.42	0.17
$TiSi_{0.50}C_{0.50}$	1.28	0.31

Таблица 7. Энергии связи (эВ) некоторых основных уровней для кубических ($B1$) пленок $Ti_xSi_yN_z(O)$ и некоторых титан- и кремнийсодержащих соединений по данным рентгеноэлектронных исследований.

Соединение	$Ti2p_{3/2}$	$Si2p$	$N1s$	$O1s$
$Ti_3Si_3(O)$	454.1	98.8	—	530.9
$Ti_{0.7}Si_{0.25}O_{0.02}$ (мишень)	454.1	99.0	—	531.6
$Ti_xSi_yN_z(O)$	455.0	99.1	397.3	531.4
$TiN(O)$	455.1	—	397.3	531.5
Si	—	99.5	—	—
$Si_3N_4(O)$	—	101.7	397.5	531.3
SiO_2	—	103.1	—	532.4

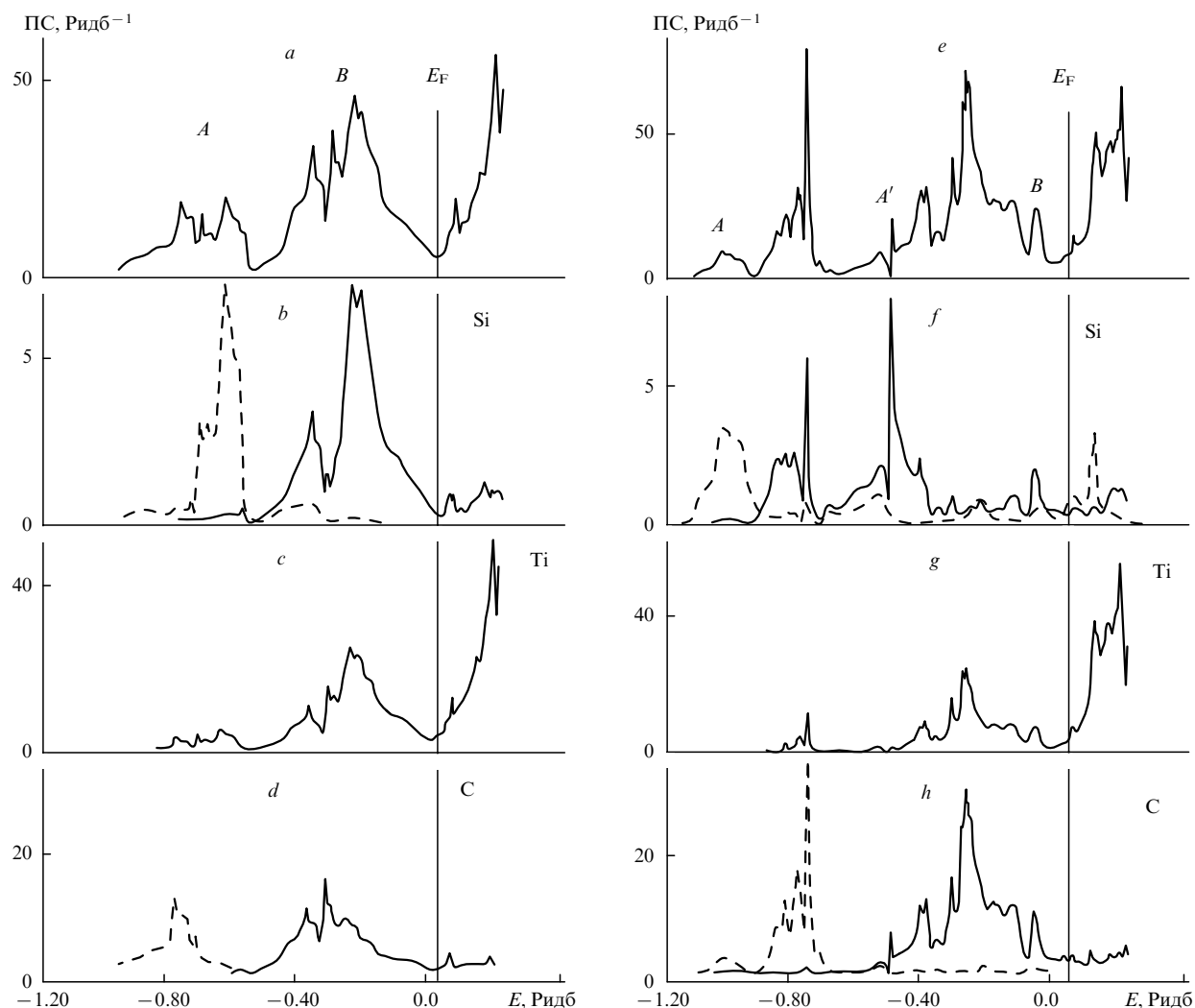


Рис. 9. Полные (а, е) и парциальные (b–d, f–h) ПС кубических твердых растворов $\text{TiSi}_{0.25}\text{C}_{0.75}$ (а–d) и $\text{Ti}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{C}$ (е–h).

интенсивных пика ПС вблизи верхнего и нижнего края p – d -зоны, резко уширяющиеся с ростом концентрации кремния, что приводит к уменьшению запрещенной щели между s - и p – d -зонами TiN. Одновременно наблюдается падение интенсивности пика плотности $N2s$ -состояний, а также частичное опустошение (вследствие уменьшения концентрации валентных электронов) разрыхляющей (по отношению к p – d -зоне) подполосы делокализованных металлических состояний, уменьшение плотности состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$).

Наоборот, при замещении $\text{Ti} \rightarrow \text{Si}$ концентрация валентных электронов в ячейке не меняется (9е), и энергия Ферми фактически не смещается; однако возмущение спектра TiN за счет введения примеси сопровождается заметным ростом $N(E_F)$.

Отмечен также ряд существенных различий в распределении ЛПС элементов, составляющих ТР, в зависимости от типа узлов, занимаемых кремнием, и обусловленных прежде всего принципиально различной природой гибридизации валентных состояний кремния и координирующих его атомов (SiN_6 либо SiTi_6).¹⁰⁷ Можно полагать, что достаточно простые рентгеноэмиссионные эксперименты (например, изучение K -линий азота, кремния, L_{α} -линий титана) смогут однозначно свидетельствовать в пользу одного из возможных механизмов внедрения кремния в кристалл.

Еще большее влияние на ЭС матрицы оказывает внедрение кремния в TiC (см. рис. 9), который в комплектном

состоянии можно отнести к полуметаллам.^{1–4} Так, если при замещении кремния на углерод состояния $\text{Si}3p$ концентрируются в области p – d -подзоны, а пик А соответствует атомоподобному несвязывающему $\text{Si}3s$ -резонансу в области ЗЩ между $\text{C}2s$ - и p -подполосами карбида (т.е. связь в $\text{TiSi}_x\text{C}_{1-x}$ имеет гибридный $\text{Ti}3d$ – $\text{Si}3p$ -тип), то в спектре $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$, кроме дополнительного $\text{Si}3s$ -подобного максимума (вблизи нижнего края зоны $\text{C}2s$ -типа) и пика ПС (в области запрещенной щели TiC смешанного $\text{Si}3s,3p$ -типа), отчетливо прослеживается прогрессирующий рост локальной плотности состояний $\text{Si}3s,3p$ и $\text{C}2p$ (организующих p – p -связь) в прифермиевской области кристалла, характеризующейся для идеального $\text{TiC}_{1.0}$ глубоким минимумом ПС.

Введение кремния как в N-, так и в Ti-узлы решетки TiN заметно понижает энергию сцепления кристалла, а энергия замещения имеет положительное значение (табл. 8). Это должно определять трудности синтеза однородных кремний-содержащих кубических ТР в равновесных условиях, т.е. данные растворы могут быть получены преимущественно в метастабильном состоянии.

При замещении $\text{Si} \rightarrow \text{N}$ (для ТР, содержащих одинаковую концентрацию кремния) $|E_{\text{coh}}|$ больше, а E_{sub} меньше соответствующих величин, вычисленных для сплавов, где кремний внедряется в узлы Ti-подрешетки (сравниваются ТР, содержащие кремний в одинаковой концентрации), что однозначно указывает на предпочтительность замещения кремнием азота. При увеличении концентрации кремния $|E_{\text{coh}}|$

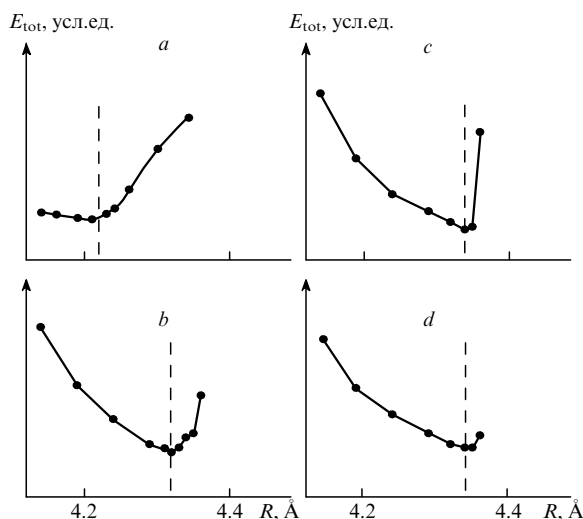


Рис. 10. Зависимость полной энергии кристалла (E_{tot}) от постоянной решетки для кубических фаз состава $\text{TiN}_{1.0}$ (a); $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$ (b); $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.50}$ (c) и $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{O}_{0.25}$ (d). Расчеты методом ЛМТО.

уменьшается, соответственно резко возрастает положительная величина E_{sub} , что указывает на увеличение трудностей получения кубических ТР с большим содержанием кремния.

При сопоставлении энергетических параметров нитридных и карбидных кремнийсодержащих сплавов для твердых растворов $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ обнаружены^{107,108} те же тенденции в изменении E_{coh} и E_{sub} , что и для силиконитридов титана.

1. Внедрение кремния как в Ti-, так и в C-узлы оказывается энергетически невыгодным процессом, при этом замещение $\text{Si} \rightarrow \text{C}$ происходит легче, чем $\text{Si} \rightarrow \text{Ti}$.

2. С ростом концентрации кремния заметно уменьшается $|E_{\text{coh}}|$, растет E_{sub} , обуславливая нестабильность кубических твердых растворов, обогащенных кремнием.

3. При замещении $\text{Si} \rightarrow \text{C}$ кремний вступает в p - d -гибридную связь с металлом, при замещении $\text{Si} \rightarrow \text{Ti}$ тип связи определяется смешиванием p - p -функций.

Влияние примесей и N-вакансий на электронный спектр и стабильность кубического твердого раствора TiSi_xN_y изучались в рамках метода ЛМТО. Рассмотрены следующие составы:¹⁰⁸ $\text{TiN}_{1.0}$, $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$, $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.50}$, $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{O}_{0.25}$. Кроме того, была определена¹⁰⁸ зависимость равновесного параметра решетки R сплавов TiSi_xN_y от состава металлоидной подрешетки. На рис. 10 приведены зависимости полной энергии сплавов E_{tot} от R . Видно, что для комплекта $\text{TiN}_{1.0}$ рассчитанная величина R (4.22 Å) совпадает с экспериментальной.^{4,5} Внедрение в N-подрешетку атомов кремния приводит к заметному росту R (от 4.22 Å в $\text{TiN}_{1.0}$ до 4.32 Å для $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$). Наличие примесей кислорода или вакансий способствует дальнейшему росту R (~4.34 Å для $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.50}$ и $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{O}_{0.25}$), что согласуется с экспериментом.^{109,110}

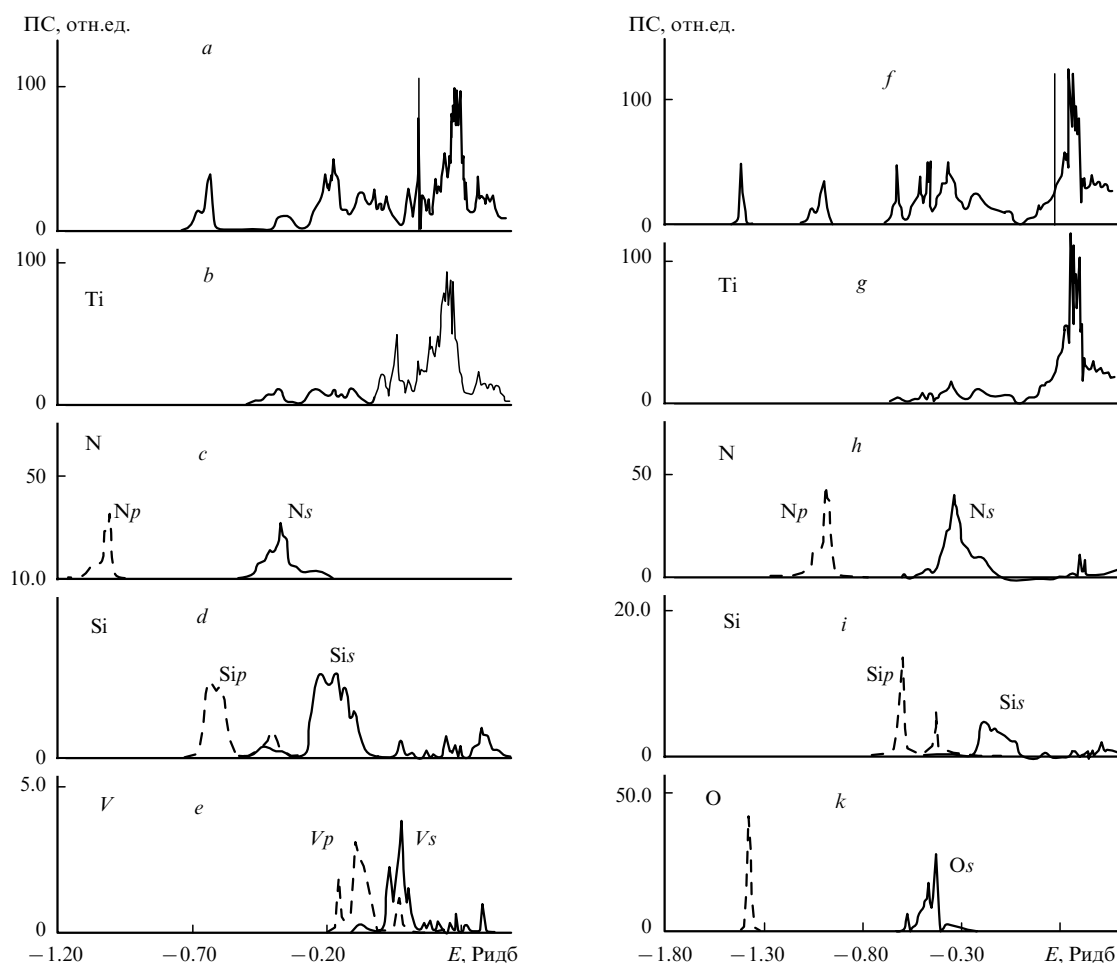


Рис. 11. Энергетическое распределение полных (a, f) и парциальных (b-d, g-k) ПД для нестехиометрического (по N-подрешетке) кубического твердого раствора $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.50}$ (a-c) и $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{O}_{0.25}$ (f-k). Расчет методом ЛМТО.

e — разложение «вакансионных» состояний на состояния V_s - и V_p -симметрии.

Сопоставление распределений ПС и ЛПС для фаз состава $\text{TiN}_{1.0}$, $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.75}$, $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.50}$ и $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{O}_{0.25}$, полученных при равновесных значениях R , свидетельствует, что введение N-дефектов сопровождается закономерным уменьшением вкладов $\text{N}2s, 2p$ -состояний в область занятых состояний спектра, а также существенным перераспределением валентных состояний титана с появлением отчетливых d -резонансов, один из которых находится в непосредственной близости, а другой совпадает по энергии с E_F (рис. 11). Аналогичный вид имеет распределение «вакансионных» состояний. Отмеченные особенности обусловлены реорганизацией координирующих вакансию состояний металлических центров и отражают частичное «снятие» расщепления Ti-состояний на связывающие и разрыхляющие. (Это имеет место для комплекта ближнего окружения TiX_6 .) Ti-Состояния переходят в область несвязывающих состояний (вблизи E_F), образуя отмеченные «вакансионные» пики ПС титана. Часть последних, «захватываясь» сферой дефекта, формирует ПС вакансии.^{9, 10, 102, 108, 111–114}

Иной характер распределения ПС наблюдается для сплава $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{O}_{0.25}$ (см. рис. 11). Наиболее заметные изменения ЭС твердых растворов, связанные с внедрением в его подрешетку атомов кислорода, заключаются^{86, 108} в возникновении дополнительных «примесных» подзон $\text{O}2s$ - и $\text{O}2p$ -типа, первая из которых имеет квазиистовый тип и расположена в энергетической щели ниже дна валентной зоны силиконитрида. Вторая подзона ($\text{O}2p$ -типа) локализована вблизи минимума ПС между $\text{Si}3s$ - и гибридной p - d -зонами матрицы.

Влияние рассмотренных дефектов на энергетическое состояние системы Ti–Si–N обсуждалось^{86, 108} с использованием величин энергии сцепления кристаллов и энергии замещения. Установлено, что наличие в структуре TiSi_xN_y -фазы примеси кислорода либо решеточных вакансий приводит к уменьшению $|E_{\text{coh}}|$ и росту $|E_{\text{sub}}|$, указывая на прогрессирующую дестабилизацию системы в ряду $\text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.75} \rightarrow \text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.50}\text{O}_{0.25} \rightarrow \text{TiSi}_{0.25}\text{N}_{0.50}$. Эти данные свидетельствуют о большей энергетической стабильности силиконитрида с примесью кислорода по сравнению с ТР, содержащим N-вакансии.^{109, 110}

До сих пор рассматривались результаты исследования электронных свойств кремнийсодержащих ТР, сохраняющих базисную структуру исходных бинарных фаз — сфалерита (SiC) или каменной соли (TiC, TiN).

Изучение фазовых равновесий в системе Ti–Si–C позволило установить существование по крайней мере двух упорядоченных силикокарбидных фаз состава $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ и Ti_3SiC_2 .^{1–3, 88, 91, 92, 115–117} Среди этих фаз наибольшее внимание привлекает в последнее время фаза Ti_3SiC_2 с гексагональной структурой (пространственная группа $P6_3/mmc$, параметры элементарной ячейки $a = 3.066$, $c = 17.646$ Å), в которой атомы металла занимают две структурно-неэквивалентные позиции, имеющие и не имеющие в своем ближнем окружении атомы кремния (рис. 12). Данная фаза отличается повышенной температурой плавления, стойкостью к окислению и высокой пластичностью.^{93, 94, 116, 117} Она играет существенную роль в формировании микроструктуры контактной зоны керамик типа TiC/SiC, Ti/SiC.^{92–94} Сообщается^{88–93} о разработке керамических поликристаллических материалов на основе силикокарбида титана.

Расчет зонной структуры Ti_3SiC_2 проведен полнопотенциальным самосогласованным методом ЛМТО.¹¹⁸

В отличие от ЭС бинарного карбида титана,^{7–10} в ЭС силикокарбида E_F совпадает с пиком плотности d -состояний титана (рис. 13), что должно обуславливать металлоподобные свойства данной фазы. Существенно различными оказываются вклады в $N(E_F)$ состояний структурно-неэквивалентных атомов титана, определяющую роль при этом играют Ti(1)-состояния ($N(E_F)_{\text{Ti}(1)} : N(E_F)_{\text{Ti}(2)} \approx 3.76$).

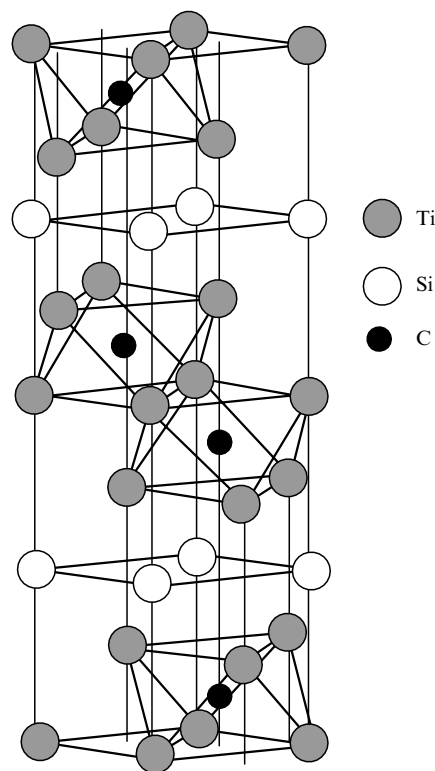


Рис. 12. Фрагмент кристаллической структуры Ti_3SiC_2 .

Различаются также форма и энергетическое распределение ПС атомов Ti(1) и Ti(2) (см. рис. 13). Так, если для атомов Ti(1), имеющих в своем окружении как Si-, так и C-центры, ПС содержит два максимума, совпадающих по энергиям с пиками ПС углерода и кремния, то для атомов Ti(2), содер-

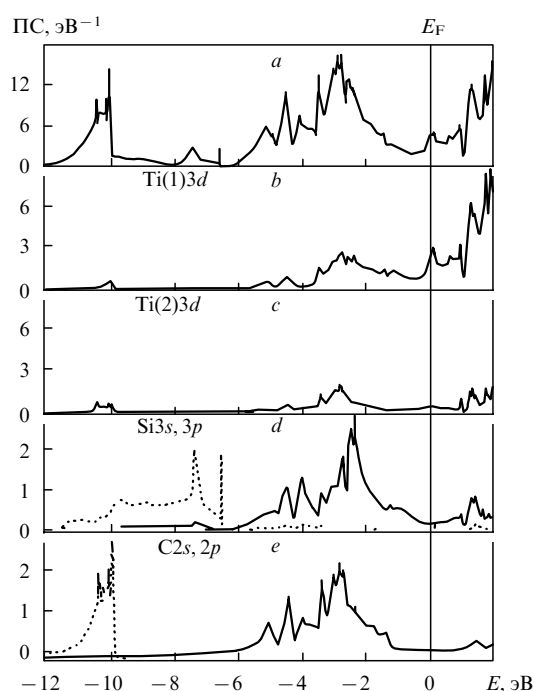


Рис. 13. Полная (a) и парциальные (b–e) плотности состояний Ti_3SiC_2 .

Обозначения Ti(1), Ti(2) см. текст.

жащих в первой координационной сфере лишь атомы углерода, валентные состояния сдвинуты вниз по шкале энергий (относительно плотности состояний Ti(1)-типа), а форма плотности состояний Ti(2)-центров во многом повторяет форму C2*p*-состояний.

Оценка эффективных зарядов атомов (+0.614 для Ti(1); +0.641 для Ti(2); −0.304 для Si; −0.384е для С) указывает на частичный зарядовый транспорт в направлении Ti(1,2)→Si, что обеспечивает ионную составляющую в общей системе химической связи в Ti₃SiC₂. Следовательно, для Ti₃SiC₂ реализуется комбинированный ионно-ковалентно-металлический тип химической связи, обусловленной зарядовой поляризацией между атомами металла и металлоидов, гибридизацией валентных состояний (Ti(1)3*d*–Si3*p*-, Ti(1)3*d*–C2*p*-, Ti(2)3*d*–C2*p*-, Si3*p*–Si3*p*-типа) и коллективизацией прифермиевских *d*-состояний титана (в основном Ti(1)-атомов).¹¹⁸

Следующий этап в изучении электронных свойств силикокарбидов титана (а также иных переходных металлов) должен включать более детальное описание химической связи, ее анизотропии и влияния на свойства кремнийсодержащих фаз.

IV. Химическая связь тройных карбидов и нитридов на основе переходных металлов VIIA- и VIIIA-подгрупп

Представительным классом тройных карбидов и нитридов являются соединения на основе переходных металлов VIIA- и VIIIA-подгрупп.^{1–3, 29–32} К наиболее исследованным относятся карбиды состава M₃M'C (M — переходный металл, M' — непереходные элементы IIIB- и IVB-подгрупп). Наибольшее внимание исследователей привлекают магнитные характеристики таких соединений, а также магнитные и структурные фазовые переходы, наблюдаемые в температурном интервале 200–500 К.^{29–32} В высокотемпературной области данные соединения имеют кубическую структуру типа антиперовскита^{1–3, 119–128} и являются парамагнетиками паулиевского типа; при понижении температуры для ряда карбидов зафиксированы тетрагональные искажения решетки, а также фазовые магнитные переходы второго рода с образованием нескольких возможных типов упорядоченных магнитных структур.^{29–32, 129–142}

Первая модель межатомных взаимодействий и электронных состояний в фазах M₃M'C была предложена Жардин и Лаббе.^{143–145} Согласно этой модели карбиды обладают протяженной зоной проводимости, которая перекрывается с узкой зоной гибридных состояний, составленной вкладами *Md*- и C2*p*-орбиталей. С помощью грубой схемы сильной связи проведена¹⁴⁵ оценка распределения ПС данной зоны. Обнаружена логарифмическая сингулярность ПС вблизи ее энергетического центра. Постулируя, что уровень Ферми *E_F* расположен вблизи пика разрыхляющей *p*–*d*-подзоны, авторы работ^{143–145} объяснили неустойчивость кристаллической и магнитной структур M₃M'C исходя из предложенной ими особенности ЭС.

Заметим, что в последующих численных расчетах ряда перовскитоподобных карбидов данная модель не нашла подтверждения.

Первые самосогласованные ЛППВ-расчеты M₃M'C (M' = Zn, Ga, In, Sn) в немагнитном высокотемпературном состоянии (кубическая структура) позволили установить,^{146, 147} что прифермиевская область карбидов сформирована в основном *d*-состояниями ПМ, тогда как валентные связывающие (разрыхляющие) подзоны других атомов-компонентов лежат много ниже (выше) уровня Ферми. Оценки локальных магнитных моментов (ЛММ), проведенные с помощью спин-поляризованных вычислений для ферромагнитного состояния Mn₃GaC, показали,¹⁴⁶ что максимальное спиновое расщепление испытывают Mn3*d*-состояния; ЛММ

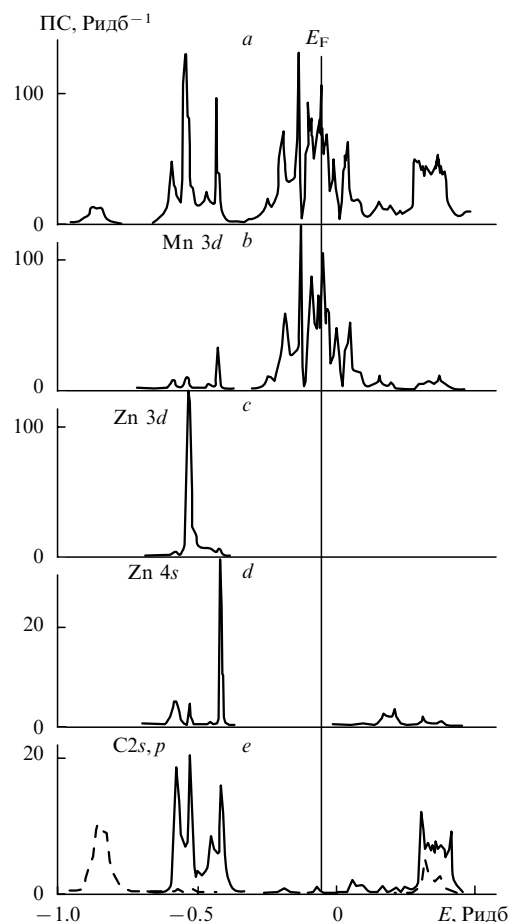


Рис. 14. Полная (а) и парциальные (b–e) ПС немагнитного Mn₃ZnC. Расчеты методом ЛМТО.

на атомах составляют 1.35 (Mn), −0.12 (C), −0.008 μ_B (Ga), причем данные оценки достаточно разумно коррелируют с экспериментом (ЛММ на Mn 1.3±0.1 μ_B при 193 К).³²

Систематические ЛМТО-расчеты кубических карбидов M₃M'C (M = Mn, Fe; M' = Zn, Al, Sn, Ga) позволили проследить^{148, 149} за закономерностями изменения ЭС соединений в зависимости от состава M- и M'-подрешеток. На рис. 14 в качестве примера приведены электронные состояния Mn₃ZnC. Видно, что валентная зона содержит четыре четко выделенных подполосы. Нижняя подполоса является квази-остовной и образована в основном вкладами C2*s*-состояний с незначительными добавками Zn3*d*-, Mn3*d*- и Zn4*s*-состояний. Следующая связывающая полоса включает гибридные C2*p*–Mn3*d*-функции, а также псевдоатомные резонансы Zn3*d*-, Zn4*s*-состояний. Несвязывающая, частично заполненная прифермиевская подзона определяется дисперсией Mn3*d*-состояний, а нижняя вакантная антисвязывающая зона включает C2*p*- и Mn3*d*-состояния. Отмеченная четырехполосная структура присуща всем рассмотренным^{146–149} карбидам, а изменение состава M'-подрешетки влияет лишь на энергетику «центра тяжести» M'-подполос и степень их расщепления (на связывающие и разрыхляющие компоненты). Кроме того, изменение концентрации валентных электронов при замене непереходного металла на элементы иного сорта определяет положение *E_F* относительно прифермиевского резонанса M3*d*-типа. Так, для Mn₃SnC уровень Ферми совпадает с пиком ПС, в результате *N(E_F)* в рассмотренном ряду соединений оказывается максимальной. Это можно трактовать как фактор, обуславливающий минимальную стабильность кубической структуры данного карбида,

Таблица 9. Парциальные заряды в атомных сферах (q , e) и разность зарядов в сферах атомов в кристалле и в свободном состоянии (Δq , e) в карбидах марганца и железа.

Заряд	Mn ₃ ZnC	Mn ₃ AlC	Mn ₃ SnC	Mn ₃ GaC	Заряд	Fe ₃ ZnC	Fe ₃ AlC	Fe ₃ SnC
$q(\text{Mn},s)$	1.616	1.670	1.645	1.598	$q(\text{Fe},s)$	1.682	1.704	1.698
$q(\text{Mn},p)$	1.844	1.974	2.065	1.916	$q(\text{Fe},p)$	1.856	1.964	2.058
$q(\text{Mn},d)$	3.207	3.153	3.175	3.218	$q(\text{Fe},d)$	4.207	4.158	4.178
$\Delta q(\text{Mn})$	+0.333	+0.221	+0.115	+0.268	$\Delta q(\text{Fe})$	+0.255	+0.174	+0.066
$q(\text{M}',s)^a$	1.122	1.238	1.480	1.472	$q(\text{M}',s)$	1.060	1.242	1.500
$q(\text{M}',p)$	0.650	1.392	1.973	1.521	$q(\text{M}',p)$	0.928	1.280	1.848
$q(\text{M}',d)$	10.030	0.226	0.	0.	$q(\text{M}',d)$	9.886	0.226	0.0
$\Delta q(\text{M}')$	+0.198	+0.144	+0.547	+0.007	$\Delta q(\text{M}')$	+0.126	+0.252	+0.652
$q(\text{C},s)$	1.426	1.420	1.396	1.428	$q(\text{C},s)$	1.430	1.424	1.382
$q(\text{C},p)$	3.374	3.388	3.494	3.384	$q(\text{C},p)$	3.458	3.348	3.466
$\Delta q(\text{C})$	-0.800	-0.808	-0.890	-0.812	$\Delta q(\text{C})$	-0.888	-0.772	-0.848

^a M' = Zn, Al, Sn, Ga.

подверженного решеточным искажениям, либо вариации состава.^{1, 2, 119–122}

Замена Mn→Fe в составе рассматриваемых фаз приводит (вследствие уменьшения параметра решетки) к несколько большему расщеплению связывающих и разрыхляющих подполос,^{148, 149} а также к заполнению несвязывающих состояний, когда $N(E_F)$ достигает максимального значения для Fe₃AlC.

Что касается природы межатомных взаимодействий, то анализ показывает,^{148, 149} что, кроме прямых связей переходных и непереходных металлов между собой и ковалентных M–C-взаимодействий p – d -типа, система химической связи в кристаллах дополняется взаимодействиями типа s – s , s – p и p – p между непереходными металлами и углеродом. Кроме того, как следует из табл. 9, наблюдается частичный перенос зарядовой плотности от металлов (переходных и непереходных) в сферу атома углерода, причем для соединений с одинаковой M'-подрешеткой (например, Mn₃M'C и Fe₃M'C, см. табл. 9) эффективные положительные заряды для марганца оказываются выше, чем для железа. Отметим, что в этом отношении ситуация повторяет известную тенденцию для бинарных карбидов, в которых ионная составляющая связи уменьшается с ростом порядкового номера карбидообразующего металла.^{7–12}

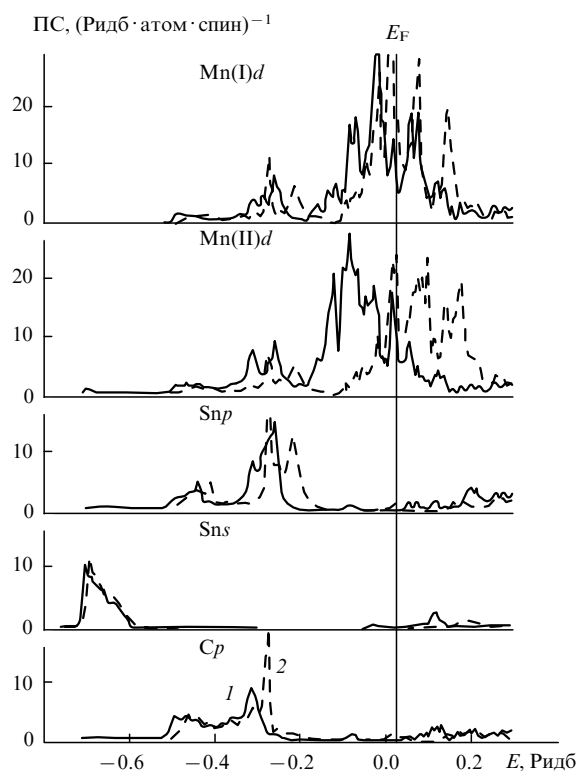
В работах^{150–153} на примерах отдельных представителей карбидов M₃M'C изучались их зонная структура и магнитные свойства, прежде всего относительная стабильность возможных типов упорядочения спиновой подсистемы.

С помощью метода ЛППВ оценена полная энергия для немагнитного, ферро- и антиферромагнитного состояний Mn₃GaC в зависимости от объема элементарной ячейки.¹⁵⁰ Установлено, что для равновесного объема наиболее энергетически предпочтительным является ферромагнитное спиновое упорядочение, тогда как при увеличении постоянной решетки должен наблюдаться переход из ферро- в антиферромагнитное состояние (ФМ→АФМ). Данный факт противоречит экспериментам,^{153, 154} согласно которым при $T < 165$ К реализуется АФМ-состояние. Указанное несоответствие авторы работы¹⁵⁰ относят за счет использования сферически-симметричной аппроксимации потенциала.

Попытка учета влияния тетрагональных искажений решетки на электронные спектры Mn₃M'C (M' = In, Sn) предпринята¹⁵¹ в рамках метода ЛМТО ПАС, когда атомы марганца находятся в двух структурно-неэквивалентных позициях (Mn(I) и Mn(II)), что существенным образом отражается как на распределении их ПС (рис. 15), так и на величинах ЛММ, локализованных на данных атомах, разность между которыми для Mn₃SnC (в ферромагнитном состоянии) составляет ~ 1.59 , а для Mn₃InC ~ 1.17 $\mu\text{В}$. Одно-

временно с ферромагнитным рассмотрено ферримагнитное спиновое упорядочение, а также возможность их сосуществования. Оценка полной энергии для указанных случаев позволила утверждать,¹⁵¹ что наиболее вероятно «смешанное» состояние спиновой подсистемы.

На примере Mn₃GaX (X = C, N) определялся¹⁵² тип перехода (ФМ $\rightleftharpoons$ АФМ) в зависимости от состава металлоидной подрешетки и величины решеточной постоянной (метод ЛМТО ПАС). В отличие от предыдущих данных,¹⁵¹ установлено, что при равновесном значении постоянной решетки для Mn₃GaC наиболее стабильно АФМ-состояние, которому соответствует максимальный ЛММ (для АФМ локальный

**Рис. 15.** Парциальные ПС ферромагнитной фазы Mn₃SnC с тетрагональной структурой.

Приведены ПС для структурно-неэквивалентных атомов марганца (MnI, MnII) для направлений спинов «вверх» (1) и «вниз» (2). Расчет методом ЛМТО.

магнитный момент на атоме марганца равен $1.63 \mu_B$, для ФМ — $1.39 \mu_B$; причем ЛММ возрастает с увеличением параметра решетки. Для Mn_3GaN локальный магнитный момент на атоме марганца составляет $1.52 \mu_B$,¹⁵² что несколько превышает экспериментальное значение, равное $1.17 \mu_B$ (см.³²).

В отличие от карбидов, сведения об электронных свойствах тернарных нитридов, относящихся к обсуждаемому классу, крайне ограничены. За исключением упомянутой работы¹⁵² нам известны расчеты лишь нитридов Fe_3SnN (см.¹⁵⁵) и Fe_3MnN , Fe_3PdN (см.¹⁵⁶), выполненные методом ЛМТО. Основной задачей исследований^{155, 156} было определение влияния частичного замещения элементами иного сорта атомов железа в ГЦК-структуре $\gamma-Fe_4N$ на параметры зонной структуры, устойчивость и магнитные свойства последнего.

Магнитные характеристики кубического Fe_4N к настоящему времени изучены достаточно подробно как экспериментально,^{157–159} так и теоретически (методами вычислительной квантовой химии).^{160–162}

Из перечисленного выше ряда тройных нитридов основной интерес в контексте данного обзора представляет электронное строение сплава Fe_3SnN .¹⁵⁵ Согласно данным мессбауэровской спектроскопии,^{158, 163} атомы олова внедряются преимущественно в позиции, занимаемые атомами $Fe(1)$, располагающимися в вершинах элементарной ячейки $\gamma-Fe_4N$ (в отличие от атомов $Fe(2)$, центрирующих ее боковые грани).

Для учета влияния размерного фактора (при замещении $Sn \rightarrow Fe(1)$) проведены расчеты ПС для постоянной решетки, варьируемой в пределах $\sim 7.17–7.46$ ат.ед. Установлено,¹⁵⁵ что энергетические зоны вблизи E_F образованы в основном Fed -состояниями, дающими максимальный вклад в $N(E_F)$, с незначительными добавками $Sn d$ - и Np -состояний. Введение примеси олова в перовскитоподобный $\gamma-Fe_4N$ заметно уменьшает общую намагниченность системы с 9.40 до $6.00 \mu_B$ (на формульную единицу) соответственно. В свою

очередь, вклады железа в $N(E_F)$ и ЛММ на данных центрах в Fe_3SnN превышают соответствующие значения для $Fe(2)$ в $\gamma-Fe_4N$.

Весьма интересной оказывается зависимость ЛММ на атомах $Fe(1)$, $Fe(2)$ в $\gamma-Fe_4N$ и на атомах железа в Fe_3SnN от параметра решетки (рис. 16). Эта зависимость показывает, что «сжатие» кристаллов (на 10% объема) наиболее «драматично» воздействует на локальные магнитные моменты $Fe(2)$ и Fe -центров: в результате сжатия они резко уменьшаются, вплоть до исчезновения локального магнетизма на $Fe(2)$ -атомах γ -нитрида. Аналогичное явление было обнаружено ранее для железа,^{164–167} ряда инварных сплавов $Fe-Pd$ и $Fe-Ni$ с ГЦК-структурой.¹⁶⁸ Упомянутый эффект «магнитного коллапса» при уменьшении объема объясняется возникновением нескольких магнитных фаз. Распространение данной модели для интерпретации природы изменения локальных магнитных моментов Fe -центров нитридов требует проведения корректных расчетов полной энергии данных объектов для различных типов спинового упорядочения.

Наконец, результаты работы¹⁵⁵ позволяют описать зарядовый транспорт и природу межатомных связей в Fe_3SnN . Величины эффективных атомных зарядов (-1.415 (Sn), $+0.658$ (Fe) и -0.560 (N)) указывают на перенос зарядовой плотности в сферу атомов железа. Что касается природы химической связи, то анализ форм ЛПС атомов-компонентов позволяет заключить, что атомы азота в основном вступают в ковалентную $p-d$ -связь с координирующими их атомами железа, внешние состояния которых смешиваются с s, p -функциями Sn-центров и s, p, d -состояниями соседних (в октаэдре Fe_6N) атомов железа, тогда как Sn–N-взаимодействие предполагается¹⁵⁵ пренебрежимо малым. Конечно, определение типов межатомных взаимодействий, доминирующих в организации общей системы химической связи в кристалле и обуславливающих его структурные, физико-химические свойства, требует проведения более детальных расчетов, включающих оценки энергетически различных по природе парных (и многоцентровых) связей.

* * *

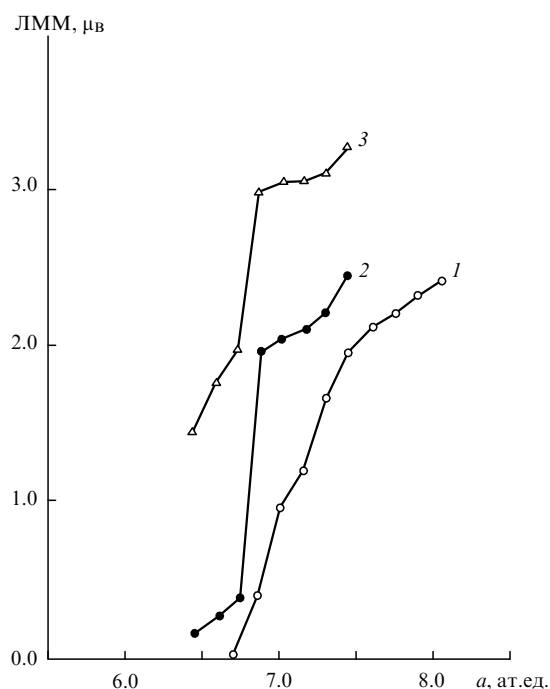


Рис. 16. Зависимость локальных магнитных моментов железа ($Fe(1)$, $Fe(2)$, см. текст) для $\gamma-Fe_4N$ и атомов железа в Fe_3SnN от параметра решетки.
1 — Fe , 2 — $Fe(2)$, 3 — $Fe(1)$.

В заключение отметим, что несмотря на то, что исследования электронных свойств сложных карбидов и нитридов переходных металлов и элементов ППВ-, IVB-подгрупп начались не так давно, полученные к настоящему времени результаты являются достаточно надежным основанием для корректной интерпретации принципиальных особенностей электронной структуры, природы химической связи, зарядовых распределений и некоторых свойств (прежде всего, спектральных и магнитных) для наиболее интересных и практически значимых групп упомянутых объектов.

С учетом полученных результатов формируются приоритеты дальнейших исследований. К числу последних можно отнести определение закономерностей трансформации свойств идеальных трехкомпонентных кристаллов под воздействием примесей, дефектов (в упорядоченном и разупорядоченном состояниях), кристаллических искажений, а также их совокупного действия. Практически неизученными (с точки зрения теории) остаются механические, термические, прочностные и каталитические свойства, определяющие технологические аспекты использования обсуждаемых фаз. Разработка моделей и проведение численных расчетов указанных свойств (которые могут иметь также прогностический характер) должны составить следующий этап изучения таких фаз. Несомненную важность будут иметь работы, ориентированные на теоретическое описание и моделирование гетерофазных (в структурном и магнитном отношениях) материалов на основе рассмотренных объектов.

Литература

1. Дж.Гольдшмидт. *Сплавы внедрения*. Мир, Москва, 1971
2. Г.В.Самсонов, Г.Ш.Упадхья, В.С.Нешпор. *Физическое материаловедение карбидов*. Наукова Думка, Киев, 1974
3. А.Тот. *Карбиды и нитриды переходных металлов*. Мир, Москва, 1977
4. Г.В.Самсонов, И.М.Виницкий. *Тугоплавкие соединения*. Мир, Москва, 1976
5. Г.В.Самсонов, О.П.Кулик, В.С.Полищук. *Получение и методы анализа нитридов*. Наукова Думка, Киев, 1978
6. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник*. (Под ред. Т.Я.Косолаповой). Металлургия, Москва, 1986
7. J.Calais. *Adv. Phys.*, **27**, 887 (1977)
8. A.Neckel. *Int. J. Quantum Chem.*, **23**, 1317 (1983)
9. А.Л.Ивановский, В.А.Губанов, Г.П.Швейкин, Э.З.Курмаев. *Успехи химии*, **52**, 705 (1983)
10. А.Л.Ивановский, В.П.Жуков, В.А.Губанов. *Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов*. Наука, Москва, 1990
11. *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides*. (Ed. R.Freer). Academic Publ., Kluwer, Netherlands, 1990
12. A.L.Ivanovsky, G.P.Shveikin. *Phys. Status Solidi B*, **181**, 251 (1994)
13. Г.В.Самсонов. *Неметаллические нитриды*. Металлургия, Москва, 1969
14. *Borides, Silicides, and Phosphides*. (Eds T.Lundstorm, S.Rundqvist). Methuen, London, 1965
15. Т.Я.Косолапова, Т.В.Андреева, Т.Б.Бартницкая, Г.Г.Гнесин, Г.Н.Макаренко, И.И.Осипова, Э.В.Прилуцкий. *Неметаллические тугоплавкие соединения*. Металлургия, Москва, 1985
16. Дж.Каллуэй. *Теория энергетической зонной структуры*. Мир, Москва, 1969
17. У.Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел*. Мир, Москва, 1983
18. Е.А.Жураковский, И.Н.Францевич. *Рентгеновские спектры и электронная структура силицидов и германидов*. Наукова Думка, Киев, 1981
19. В.В.Соболев, В.В.Немошкаленко. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников*. Наукова Думка, Киев, 1988
20. *Indium Phosphide and Related Materials: Processing, Technology, and Devices*. (Ed. A.Katz). Artech House, Boston, 1992
21. S.Adachi. *Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds: InP, InAs, GaAs, InGaAs, and InGaAsP*. Wiley, New York, 1992
22. J.E.Sundgren, B.O.Johansson, S.E.Carlsson. *Thin Solid Films*, **105**, 353 (1983)
23. O.Knotec, T.Leyendecker. *J. Vac. Sci. Technol.*, **5**, 2173 (1986)
24. O.Knotec, T.Leyendecker. *J. Solid State Chem.*, **70**, 318 (1987)
25. L.Hultman, G.Hakansson, U.Wahlstrom, J.Sundgren. *Thin Solid Films*, **205**, 133 (1991)
26. R.Strydom, S.Hoffman. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **56**, 85 (1991)
27. P.J.Martin. *Thin Solid Films*, **153**, 91 (1987)
28. K.Upadhyaya. *JOM*, (5), 15 (1992)
29. Le Dang Khoi, E.Fruchart, D.Fruchart. *Solid State Commun.*, **8**, 49 (1970)
30. D.Fruchart, E.F.Bertaut, F.Sayetat, G.Lorthioir, R.Madar, A.Ronault. *Solid State Commun.*, **8**, 91 (1970)
31. A.Kenmotsu, T.Shinohara, H.Watanabe. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **32**, 377 (1972)
32. D.Fruchart, E.F.Bertaut. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **44**, 781 (1978)
33. G.Hakansson, J.E.Sundgren. *Thin Solid Films*, **153**, 55 (1987)
34. М.В.Кузнецов, С.В.Борисов, Ю.Ф.Журавлев, Р.С.Барышев, О.Ф.Денисов, Б.В.Митрофанов, В.А.Губанов. *Поверхность*, (12), 141 (1989)
35. М.В.Кузнецов, Е.В.Шалаева, В.А.Губанов. *Поверхность*, (2), 95 (1994)
36. D.T.Quinto. *Thin Solid Films*, **153**, 37 (1987)
37. A.J.Herman, S.Hoffman. *Thin Solid Films*, **153**, 45 (1987)
38. R.Luthier, F.Levy. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **9**, 102 (1991)
39. S.Inomura, K.Nobugai, F.Kanamura. *J. Solid State Chem.*, **68**, 124 (1987)
40. H.A.Jehn, S.Hoffmann, V.E.Ruckborn, D.W.Munz. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **4**, 2701 (1986)
41. O.Knotec, M.Boehmer, T.Leyendecker. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **4**, 2695 (1986)
42. H.Freller, H.Haessler. *Thin Solid Films*, **153**, 67 (1987)
43. D.W.Muenz. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **4**, 2717 (1987)
44. G.Hakansson, J.E.Sundgren, D.McIntyre, J.E.Greene, D.W.Munz. *Thin Solid Films*, **153**, 55 (1987)
45. D.McIntyre, J.E.Greene, G.Hakansson, J.E.Sundgren, D.W.Munz. *J. Appl. Phys.*, **67**, 1542 (1990)
46. I.Penttinen, J.M.Molarius, A.S.Korhonen, R.Lappalainen. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **6**, 2158 (1988)
47. D.Zlatanovic, P.Stosic. *Vacuum*, **39**, 557 (1989)
48. H.Randhawa, P.C.Johnson, R.Cunningham. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **6**, 2136 (1988)
49. А.М.Дороднов, В.А.Потросов. *Журн. тех. физики*, **51**, 504 (1981)
50. G.Lemperiere, J.M.Poltivin. *Thin Solid Films*, **111**, 353 (1984)
51. M.V.Kuznetsov, J.F.Zhuravlev, E.V.Shalaeva. *Thin Solid Films*, **215**, 1 (1992)
52. М.В.Кузнецов, Ю.Ф.Журавлев, В.А.Губанов. *Защита металлов*, 28 (1992)
53. М.В.Кузнецов, Ю.Ф.Журавлев, Д.Л.Новиков, В.А.Губанов. *Поверхность*, (1), 131 (1990)
54. М.В.Кузнецов. Дис. канд. физ.-мат. наук. Ин-т химии УрО АН СССР, Свердловск, 1989
55. Д.Бриггс, М.Сих. *Анализ поверхности методами Оже и рентгеноэлектронной спектроскопии*. Мир, Москва, 1987
56. U.Gelius. *Electron Spectroscopy*. North-Holland, Amsterdam, 1972
57. H.Hochst, R.D.Bringans, P.Steiner, T.Wolf. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **25**, 7183 (1982)
58. L.Porte, L.Roux, J.Hanus. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **28**, 3214 (1983)
59. R.D.Bringans, H.Hochst. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **30**, 5416 (1984)
60. H.Nowotny, P.Ettmayer. *J. Inst. Met.*, **97**, 180 (1969)
61. В.И.Ивченко, М.И.Лесная, В.Ф.Немченко, Т.Я.Косолапова. *Порошковая металлургия*, (5), 45 (1976)
62. И.А.Брытов, В.С.Нешпор, Ю.Н.Ромашенко, Е.А.Ивченко. *Физика металлов и материаловедение*, **56**, 253 (1983)
63. А.Л.Ивановский. Дис. д-ра хим. наук. Ин-т химии УНЦ АН СССР, Свердловск, 1988
64. А.Л.Ивановский, И.В.Соловьев, В.А.Губанов. *Журн. неорг. химии*, **32**, 1754 (1987)
65. А.Л.Ивановский, В.И.Анисимов, И.В.Соловьев, В.А.Губанов. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **24**, 1311 (1988)
66. F.L.Ivanovsky, R.F.Sabiryanov. *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1061 (1993)
67. D.E.Ellis, G.S.Painter. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **9**, 2887 (1970)
68. V.A.Gubanov, A.L.Ivanovsky, G.P.Shveikin, D.E.Ellis. *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 719 (1984)
69. J.Petru, J.Klima, P.Herzig. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **76**, 483 (1989)
70. D.Vogtenhuber-Pawelczak, P.Herzig, J.Klima. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **84**, 211 (1991)
71. P.Herzig, J.Redinger, R.Eibler, A.Neckel. *J. Solid State Chem.*, **70**, 281 (1987)
72. J.Redinger, R.Eibler, P.Herzig, A.Neckel, R.Podlousky, E.Wimmer. *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 387 (1986)
73. A.Neckel. *Int. J. Quantum Chem.*, **23**, 1317 (1983)
74. A.Neckel, K.Schwarz, R.Eibler, P.Weinberger. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **79**, 1053 (1975)
75. L.Szunyogh, J.Klima, D.Vogtenhuber-Pawelczak, P.Herzig, P.Weinberger. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **85**, 281 (1991)
76. B.Gyorffy, M.J.Stott. In *Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys*. (Eds F.J.Fabian, L.M.Watson). Academic Press, New York, 1968. P.385
77. P.Weinberger. *Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter*. Clarendon Press, Oxford, 1990

78. E.Beaupres, C.F.Hagne, J.M.Mariot, P.Weinberger. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **34**, 886 (1986)
79. G.Wiech, E.Zoepf. *J. Phys. (France)*, **32**, C4-200 (1971)
80. J.Redinger, P.Marksteiner, P.Weinberger. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **63**, 321 (1986)
81. H.Winter, P.I.Durham, G.M.Stocks. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **14**, 1047 (1984)
82. G.Hoermandinger, P.Weinberger, P.Marksteiner, J.Redinger. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **38**, 1040 (1988)
83. G.Hoermandinger, P.Weinberger, J.Redinger. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **40**, 7989 (1989)
84. A.L.Ivanovky, N.I.Medvedeva, G.P.Shveikin. *Mendeleev Commun.*, 176 (1994)
85. Н.И.Медведева, А.Л.Ивановский. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1195 (1995)
86. A.L.Ivanovsky, N.I.Medvedeva, G.P.Shveikin, V.M.Zhukovsky. *Phys. Status Solidi*, (1996) (in the press)
87. H.L.Skriver. *The LMTO Method*. Springer, London, 1984
88. J.J.Nickl, K.K.Schweitzer. *Z. Met.kd.*, **6**, 54 (1970)
89. J.Lis, R.Pampuch, J.Pickarczyk, L.Stobierski. *Ceram. Int.*, **19**, 219 (1993)
90. B.Gottselig, E.Gyarmati, A.Naoumidis, H.Nickel. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **6**, 153 (1990)
91. J.Lis, R.Pampuch, L.Stobierski. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **1**, 401 (1992)
92. R.Pampuch, J.Lis, L.Stobierski, M.Tymkiewicz. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, 283 (1989)
93. H.Holleck. *Surf. Coat. Technol.*, **36**, 151 (1988)
94. R.Fella, H.Holleck. *Mater. Sci. Eng.*, **A140**, 676 (1991)
95. Р.Ф.Сабирянов, А.Л.Ивановский, Г.П.Швейкин. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1572 (1993)
96. F.Herman, J.P. van Dyke, R.L.Kortum. *Mater. Res. Bull.*, **14**, 167 (1969)
97. F.Bassani, M.Yashimine. *Phys. Rev.*, **130**, 20 (1964)
98. L.A.Hemstreet, C.Y.Fong. *Solid State Commun.*, **9**, 643 (1971)
99. A.R.Lubinsky, D.E.Ellis, G.S.Painter. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **11**, 1537 (1975)
100. K.J.Chang, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **35**, 8196 (1987)
101. M.Causa, R.Dovesi, C.Roetti. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **43**, 937 (1991)
102. В.И.Анисимов, В.П.Антропов, В.А.Губанов, А.Л.Ивановский, А.В.Постников, Э.З.Курмаев. *Электронная структура дефектов и примесей в металлах, сплавах и соединениях*. Наука, Москва, 1989
103. Ж.В.Гертнер, Н.И.Медведева, В.М.Жуковский, А.Л.Ивановский, Г.П.Швейкин. *Металлофизика и новейшие технологии*, **16**, 78 (1994)
104. Н.И.Медведева, Ж.В.Гертнер, В.В.Красковская, А.Л.Ивановский, Г.П.Швейкин. *Неорг. материалы*, **31**, 55 (1995)
105. V.P.Zhukov, V.A.Gubanov, O.Jepsen, N.E.Christensen, O.K.Andersen. *Philos. Mag.*, **58B**, 139 (1988)
106. V.P.Zhukov, N.I.Medvedeva, V.A.Gubanov. *Phys. Status Solidi, B*, **151**, 407 (1989)
107. Г.П.Швейкин, Н.И.Медведева, А.Л.Ивановский. *Неорг. материалы*, **32**, 52 (1996)
108. Н.И.Медведева, А.Л.Ивановский. *Журн. неорг. химии*, (1996) (в печати)
109. M.V.Kuznetsov, E.V.Shalaeva, S.V.Borisov, B.V.Mitrofanov, A.L.Ivanovsky, G.P.Shveikin. *Mendeleev Commun.*, 94 (1995)
110. M.V.Kuznetsov, S.V.Borisov, E.V.Shalaeva. *Thin Solid Films*, (1996) (in the press)
111. J.Redinger, P.Marksteiner, P.Weinberger. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **63**, 321 (1986)
112. P.Marksteiner, P.Weinberger, A.Neckel, R.Zeller, H.Dederichs. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **16**, 1495 (1986)
113. P.Pecheur, G.Toussaint, E.Kauffer. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **29**, 6606 (1984)
114. W.E.Pickett, B.M.Klein, R.Zeller. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **34**, 2517 (1986)
115. W.Jeitschko, H.Nowotny. *Monatsh. Chem.*, **98**, 329 (1967)
116. J.J.Nickl, K.K.Schweitzer, P.Luxenberg. *J. Less-Common Met.*, **26**, 335 (1972)
117. T.Goto, T.Hirai. *Mater. Res. Bull.*, **22**, 1195 (1987)
118. A.L.Ivanovsky, D.L.Novikov, G.P.Shveikin. *Mendeleev Commun.*, 90 (1995)
119. L.T.Huetter, H.H.Stadelmaier. *Z. Met.kd.*, **41**, 230 (1950)
120. R.Butters, H.P.Myers. *Philos. Mag.*, **46**, 895 (1955)
121. M.L.Swansoa. *Can. J. Phys.*, **40**, 719 (1962)
122. H.H.Stadelmaier, L.J.Huetter. *Acta Metall.*, **7**, 415 (1959)
123. D.Fruchart, E.F.Bertaut, B.Le Clere, G.Lorthioir, E.Fruchart, R.Fruchart. *J. Solid State Chem.*, **8**, 182 (1973)
124. J.Schoebel, H.H.Stadelmaier. *Z. Met.kd.*, **55**, 378 (1964)
125. M.Haschke, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **98**, 273 (1967)
126. W.Jeitschko, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **95**, 436 (1964)
127. H.H.Stadelmaier, A.Fraeker. *Z. Met.kd.*, **53**, 48 (1962)
128. H.H.Stadelmaier, T.Yun. *Z. Met.kd.*, **52**, 477 (1961)
129. D.Fruchart, E.F.Bertaut, R.Madar, G.Lorthioir, R.Fruchart. *Solid State Commun.*, **9**, 1793 (1971)
130. E.F.Bertaut, D.Fruchart. *Int. J. Magn.*, **2**, 259 (1972)
131. D.Fruchart, E.F.Bertaut, J.P.Senateur, R.Fruchart. *J. Phys. Lett.*, **38**, 21 (1977)
132. D.Fruchart, E.F.Bertaut. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **44**, 781 (1978)
133. D.Fruchart, J.P.Bouchand, E.Fruchart, G.Lorthioir, R.Madar, A.Ronault. *Mater. Res. Bull.*, **2**, 1009 (1967)
134. E.F.Bertaut, D.Fruchart, J.P.Bouchand, R.Fruchart. *Solid State Commun.*, **6**, 251 (1968)
135. M.Barberon, E.Fruchart, R.Fruchart, G.Lorthioir, R.Madar, M.Nardin. *Mater. Res. Bull.*, **7**, 109 (1972)
136. M.Barberon, R.Madar, E.Fruchart, G.Lorthioir, R.Fruchart. *Mater. Res. Bull.*, **5**, 1; 903 (1970)
137. S.Nagakura, K.Tanehoski. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **25**, 840 (1968)
138. R.Fruchart, R.Madar, M.Barberon, E.Fruchart, G.Lorthioir. *J. Phys. Colloq.*, **32**, 982 (1971)
139. T.Kaneko, T.T.Kanomata, K.Shirakawa. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**, 4047 (1987)
140. E.Kren, G.Kadar, L.Pal, J.Solyon, P.Szabo, T.Tarnorzi. *Phys. Rev.*, **171**, 574 (1968)
141. T.Kaneko, T.Kanamata, S.Hiura, G.Kido, Y.Nakagawa. *J. Magn. Magn. Mater.*, **70**, 261 (1987)
142. T.Kanomata, T.Kaneko, Y.Nakagawa. *J. Solid State Chem.*, **96**, 451 (1992)
143. J.P.Jardin, J.Labbe. *J. Phys.*, **36**, 1317 (1975)
144. J.P.Jardin, J.Labbe. *J. Appl. Phys.*, **52**, 3 (1981)
145. J.P.Jardin, J.Labbe. *J. Solid State Chem.*, **46**, 275 (1983)
146. K.Motizuki, H.Nagai. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **21**, 5251 (1988)
147. K.Motizuki, H.Nagai, T.Tanimoto. *J. Phys. (France)*, **49**, 161 (1988)
148. А.Л.Ивановский, И.С.Елфимов, А.Н.Сказкин, В.М.Жуковский, Г.П.Швейкин. *Физика твердого тела*, **37**, 3738 (1995)
149. А.Л.Ивановский. *Журн. неорг. химии*, (1996) (в печати)
150. M.Shirai, Y.Ohata, N.Suzuki, K.Motizuki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 250 (1993)
151. S.Ishida, S.Fujii, M.Maeda, S.Asano. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 248 (1993)
152. S.Ishida, S.Fujii, A.Sawabe, S.Asano. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 282 (1993)
153. T.Kaneko, T.Kanomato. In *Recent Advances in Magnetism of Transition Metal Compounds*. (Eds A.Kotani, N.Suzuki). World Scientific, Singapoure, 1993. P.103
154. T.Kaneko, T.Kanomata, K.Shirakawa. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **44**, 781 (1978)
155. C.A.Kuhnen, A.V.dos Santos. *Solid State Commun.*, **85**, 273 (1993)
156. C.A.Kuhnen, A.V.dos Santos. *J. Magn. Magn. Mater.*, **130**, 353 (1994)
157. K.Tagowa, E.Kita, A.Tasaki. *J. Phys. Soc.*, **21**, 1596 (1982)
158. D.Andriamandroso, L.Fefiliatiev, G.Demazeau, L.Fournes, M.Pouchard. *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1187 (1984)
159. G.Ertl, M.Nuber, N.Thiele. *Z. Naturforsch. A, Phys. Sci.*, **34**, 30 (1979)
160. S.Matar, P.Mohn, G.Demazeau, B.Siberchicot. *J. Phys. (France)*, **49**, 1761 (1988)
161. Wei Zhou, Li-jia Qu, Q.Zhang, D.Wang. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **40**, 6392 (1989)

162. C.A.Kuhnen, R.S.de Figueiredo, V.Drago, E.Z.da Silva. *J. Magn. Mater.*, **111**, 95 (1992)
163. G.Demazeau, D.Andriamandroso, M.Pouchard, B.Tanguy, P.Hagenmuller. *C. R. Seances Acad. Sci. II, Mech.-Phys. Chim. Sci.*, **297**, 843 (1983)
164. U.K.Poulsen, J.Kollar, O.K.Andersen. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **6**, L241 (1976)
165. O.K.Andersen, S.Madsen, U.K.Poulsen, O.Jepsen, J.Kollar. *Physica B*, **86–87**, 249 (1977)
166. D.M.Roy, D.G.Pettifor. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **7**, L183 (1977)
167. J.Kubler. *Phys. Rev. Lett.*, **81A**, 81 (1981)
168. C.A.Kuhnen, E.Z.da Silva. *Phys. Rev. B, Solid State*, (1996) (in the press)

TERNARY CARBIDES AND NITRIDES BASED ON TRANSITION METALS AND IIIB, IVB SUBGROUP ELEMENTS: ELECTRONIC STRUCTURE AND CHEMICAL BONDING

A.L.Ivanovsky

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Division of the Russian Academy of Sciences
91, Pervomaiskaya Ul., 620219 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7 (343-2) 44–4495*

Data of theoretical and experimental investigations of the electronic structure, the nature of chemical bonding, and some physical and chemical properties of ternary carbides and nitrides based on transition metals and IIIB, IVB subgroup elements are generalised. The possibilities and potentialities of using the quantum chemical computational methods in simulation of new complex solid solutions on the basis of metal-like carbides and nitrides and in description of their fundamental electronic properties are discussed.

Bibliography — 168 references.

Received 8th November 1995