

Бор и его соединения с неметаллами: химическая связь и электронные свойства

А.Л.Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская 91, факс (343) 244–4495

Обобщены теоретические и экспериментальные данные об электронном строении, природе химической связи и зарядовых состояниях в конденсированном боре и в его твердофазных соединениях с рядом *sp*-элементов. Обсуждены возможности методов квантовой химии в изучении физико-химических свойств бора и боридов неметаллов. Рассмотрены некоторые перспективы использования вычислительных методов в теоретическом материаловедении боридов.
Библиография — 452 ссылки.

Оглавление

I. Введение	511
II. Химическая связь и электронное строение конденсированного бора	511
III. Карбиды бора	519
IV. Нитриды бора	522
V. Карбонитриды бора	524
VI. Наноструктуры на основе бора, карбидов и нитридов бора	525
VII. Фосфиды и арсениды бора	529
VIII. Оксиды бора	530
IX. Заключение	531

I. Введение

Бор и его соединения с *sp*-неметаллами, благодаря присущим им уникальным физико-химическим свойствам, составляют важный класс веществ, имеющий исключительное научное, технологическое и коммерческое значение. Хорошо известны разнообразные применения бора (синтез тугоплавких и химически инертных боридов, абразивов, легирующие добавки в жаропрочные сплавы, компоненты керамических материалов полифункционального назначения, ядерная энергетика), карбидов бора (элементы режущих инструментов, композиционных материалов, абразивы), нитридов, фосфидов и арсенидов бора (высокотемпературные изделия, полупроводниковая техника, химическое машиностроение), оксидов бора (одни из основных веществ для синтеза других многочисленных соединений бора).

Поэтому работы по синтезу новых, более сложных борсодержащих фаз и материалов широкого назначения, а также по исследованию их кристаллохимических, термодинамических, электромагнитных, теплофизических и иных физико-химических свойств интенсивно развиваются. Обширный экспериментальный материал, полученный в процессе таких исследований, описан в многочисленных оригинальных

статьях и обобщен в ряде фундаментальных обзоров и монографий.^{1–41}

В последнее время большой прогресс наблюдается в исследованиях электронного строения и природы химической связи в обсуждаемых соединениях с привлечением современных квантовохимических методов. Целью таких исследований является изучение на микроскопическом уровне различий свойств отдельных классов боридов, интерпретация физико-химических экспериментов, а также теоретическое моделирование структуры и свойств новых борсодержащих соединений и материалов.

В настоящем обзоре предпринята попытка обсудить текущее состояние и некоторые возможные перспективы исследований в рамках вычислительных методов квантовой химии твердого тела фундаментальных электронных свойств бора и ряда его соединений с неметаллами, выбрав в качестве последних наиболее изученные — карбиды, нитриды, карбонитриды, наноструктуры на основе бора, его карбидов и нитридов, а также фосфиды, арсениды и оксиды.

Обсуждение результатов квантовохимических расчетов проводится с привлечением данных экспериментальных (в основном спектроскопических) методов, дополняющих представления об электронном строении рассматриваемых фаз.

II. Химическая связь и электронное строение конденсированного бора

1. Кристаллический бор

Бор относится к немногочисленной группе элементов, образующих в конденсированной форме большой спектр модификаций различного кристаллического строения. Имеются

А.Л.Ивановский. Доктор химических наук, заведующий лабораторией физических методов исследования твердого тела ИХТТ УрО РАН. Телефон (343) 249–3082
Область научных интересов: квантовая химия твердого тела, теория химической связи, компьютерное материаловедение.

Дата поступления 8 августа 1996 г.

сведения о синтезе более 10 полиморфных модификаций бора, образование которых обусловлено различными условиями (температура, давление, наличие разнообразных примесей и др.) их получения.^{1–8, 17, 22–25, 32, 36–42}

В настоящее время надежно установлено существование трех наиболее устойчивых форм конденсированного бора: α -ромбоэдрический B_{12} ; α -тетрагональный B_{50} и β -ромбоэдрический B_{105} , расшифрованы их кристаллические структуры. При повышенных температурах ($T \approx 1500$ К) имеются указания на образование β -тетрагонального B_{192} и орторомбической фазы.^{37–42} Основные различия строения упомянутых форм кристаллического бора состоят в способе пространственного сопряжения икосаэдров B_{12} , являющихся фундаментальными структурообразующими элементами перечисленных фаз.

Согласно данным работ^{1, 8, 28, 32, 36, 43}, кристаллографические и физико-химические свойства бора обусловлены электронным строением его изолированного атома, имеющего конфигурацию валентных электронов s^2p^1 . Данная конфигурация неустойчива и при образовании конденсированного состояния должна трансформироваться в энергетически более стабильную конфигурацию s^1p^2 за счет одноэлектронного перехода $s^2p^1 \rightarrow s^1p^2$. Для последней, в свою очередь, возможны переходы по схеме $s^1p^2 + s^1p^2 \rightarrow s^1p^3 + s^1p^1$. В реальных модификациях кристаллического бора возможен спектр электронных конфигураций $s^x p^y$ (вследствие электронного обмена между атомами бора). Достижение относительной энергетической стабильности электронных конфигураций в многочастичной системе может осуществляться различными способами, что определяет многообразие кристаллических структур и свойств конденсированного бора.

Рассмотрим результаты численных расчетов электронного энергетического спектра конкретных форм кристаллического бора, выполненных в рамках квантовохимических подходов.

Ромбоэдрический α - B_{12} . Элементарная ячейка α -ромбоэдрического B_{12} (α - B_{12}) с параметрами $a = 5.057$ Å, $\beta = 58.10^\circ$ содержит 12 атомов бора.^{44–48} Базисным полиэдром является икосаэдр B_{12} , сопрягающийся с соседними икосаэдрами (рис. 1, а). Детальные структурные исследования α - B_{12} указывают на незначительные искажения идеального икосаэдра (вследствие эффекта Яна – Теллера) с понижением его симметрии от I_h до D_{3d} .

Впервые вопросы межатомных взаимодействий и стабильности икосаэдра B_{12} — основного структурообразующего фрагмента кристаллического бора — рассмотрены в работе Лонге–Хиггинса и Робертса⁴⁹ в рамках метода молекулярных орбиталей (МО). С помощью теоретико-группового анализа фрагмента B_{12} были классифицированы его орбитали по типам представлений и выделены две основные группы МО в зависимости от их пространственной ориентации. Первую составили гибридные sp -МО, ответственные за «внутрикластерную» связь. В качестве второй группы МО рассматриваются B_{2p} -подобные орбитали, ориентированные во «внекластерную» область, которые в свою очередь делятся на связывающие и несвязывающие. Последовательность заполнения системы МО в общем спектре B_{12} такова, что на связывающих «внешних» МО локализовано лишь два электрона, и это в рамках обычных представлений теории ковалентности свидетельствует о неустойчивости единичного икосаэдра, а также препятствует (при нормальных условиях) образованию высокосимметричных структур кристаллического бора с малыми координационными числами (КЧ). Оценки показывают, что конфигурация атомов в икосаэдре близка к s^1p^2 (в отличие от s^2p^1 для свободного атома бора).⁴⁹

Положения, принятые авторами статьи⁴⁹, подтверждены в работе⁵⁰. В последней приведена качественная схема орбитальных конфигураций и межатомных связей в

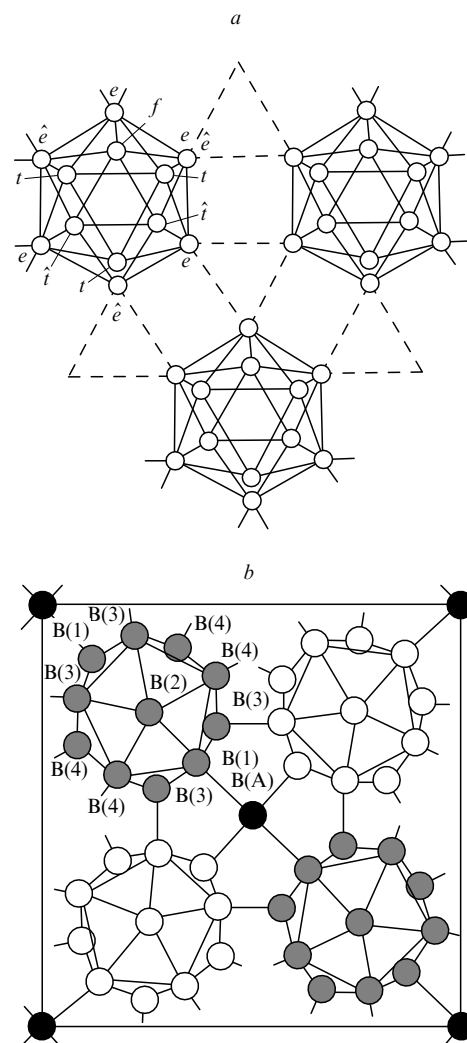


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры α - B_{12} (а) и α - B_{50} (б).

твердофазном α -боре, которая сопоставлена с аналогичной схемой изоэлектронного металла — алюминия.

Количественные оценки энергетики и состава МО изолированных группировок B_{12} выполнены в рамках кластерных квантовохимических подходов. Так, X_α -метод рассеянных волн (X_α -РВ) использован для изучения электронного энергетического спектра (ЭЭС) икосаэдрического кластера B_{12} .⁵¹ В расчетах варьировалось расстояние В–В (в пределах 1.75–2.05 Å). С помощью вычислений полной одноэлектронной энергии фрагмента было определено равновесное межатомное расстояние В–В, равное 1.96 Å.⁵¹ Найденное значение на 10% больше, чем в кристаллическом α -боре.^{44–48, 52} Данное несоответствие связано с тем, что модельный кластер имеет внешнюю незамкнутую электронную оболочку. Это указывает на его химическую нестабильность.

В работе⁵³ отмечается, что химическая связь в кристаллах бора имеет многоцентровый ковалентный тип с дефицитом электронов. С учетом этого обстоятельства было сформулировано⁵³ эмпирическое правило « $3n + 2$ » ($n = 12$), согласно которому для стабилизации кристаллического бора и высших боридов, содержащих в качестве структурных элементов икосаэдры B_{12} , необходимо два дополнительных электрона, обеспечивающих замкнутость электронной оболочки системы.

Диаграмма МО фрагмента B_{12} , полученная расчетным методом авторами статьи⁵¹ (рис. 2), в целом совпадает с качественной схемой орбиталей модели, предложенной в

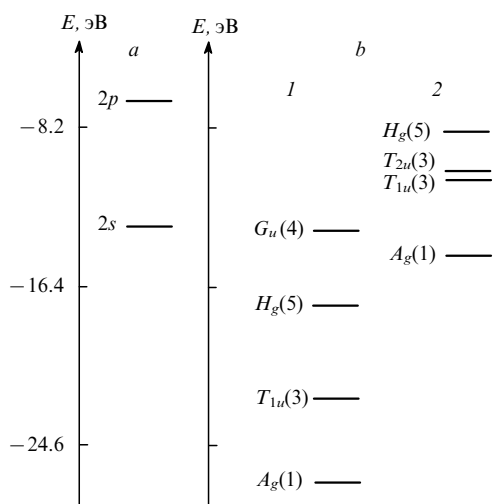


Рис. 2. Энергетические уровни атома бора (а) и икосаэдра B_{12} (б). 1 — связывающие, 2 — антисвязывающие орбитали; в скобках приведены числа вырождения соответствующих МО.

работе⁴⁹. Кластерные состояния можно разделить на связывающие (ориентированные к соседним центрам) и несвязывающие (направленные во внекластерную область). Энергетический интервал между верхней занятой T_{2u} - и нижней вакантной H_g -МО («запрещенная щель») составляет 1.6 эВ (расчет с использованием процедуры переходного состояния⁵⁴) и оказывается достаточно близким к экспериментальным оценкам данной величины для α - B_{12} .⁵⁵

Система МО группировки B_{12} , подобная полученной в работе⁵¹, была воспроизведена в расчетах методом сильной связи;⁵⁶ при этом пренебрегали возможным взаимодействием между связывающими и несвязывающими состояниями.^{57, 58} Рассчитанные равновесные межчастичные расстояния и энергии связывания атомов составили 1.85 Å и 5.7 эВ·атом⁻¹ соответственно. Электронные энергетические спектры ряда модельных изолированных полиэдров атомов бора (B_4 , B_6 , B_{12}) рассмотрены также с использованием расширенного метода Хюккеля (PMX)⁵⁹ и метода Хартри–Фока.⁶⁰

Последовательность трансформации ЭЭС микрочастиц бора в зависимости от их геометрии и размерности (рассмотрены кластеры с КЧ = 0, 1, 2, 3, 4, 6 т. е. $B(0)$, $B_2(D_\infty)$, $B_3(D_{3h})$, $B_4(T_d)$ и $B_6(I_h)$), содержащие только структурно-эквивалентные центры) исследована методом X_α -РВ.⁶¹ Использовалась модель касающихся атомных сфер; обменно-корреляционный параметр заимствован из таблиц, опубликованных в работе⁶². Расчеты свидетельствуют о наличии в системе МО рассмотренных кластеров вакантных p -состояний, т. е. данные группировки будут обладать выраженными акцепторными свойствами, и для их стабилизации потребуются введение в систему дополнительных электронов.

Отмечено,⁶¹ что с ростом КЧ и общей концентрации валентных электронов (КВЭ) растет ширина занятой «зоны», при этом происходит перераспределение и делокализация s - и p -состояний (формируются многоцентровые химические связи), а также изменяется средняя одноэлектронная энергия (на атом В)

$$\varepsilon \approx \frac{1}{N} \sum_i n_i \varepsilon_i,$$

где N — число атомов в кластере, n_i , ε_i — соответственно число заполнения и энергия i -орбитали. Например, величина $\varepsilon(B_2)$ составила 25.6, а $\varepsilon(B_6)$ — 33.8 эВ. Полученные результаты трактуются как косвенное свидетельство в пользу

большой стабильности высококоординированных структур бора⁶¹ и его соединений.⁶³

Попытка объяснить нестабильность идеального икосаэдра B_{12} и учесть возможные структурные релаксации, обусловливаемые эффектом Яна–Теллера вследствие частичного заполнения высших вырожденных орбиталей,⁶⁴ предпринята авторами работы⁶⁵. Для этого использовались методы молекулярной динамики в неэмпирической схеме Кара–Паринелло⁶⁶ и приближения локальной электронной плотности (ЛЭП).⁶⁷ В простейшем варианте данная ситуация рассмотрена⁶⁸ для случая понижения симметрии икосаэдра $I_h \rightarrow D_{3d}$.

Формализм используемой методики излагается в работах^{69–73}. Минимизацией полной энергии $E(\varphi, R)$, где φ — волновые функции, R — координаты атомов, установлено⁶⁵ наличие локального минимума $E(\varphi, R)$ для полиэдра симметрии C_i , характерной для кристаллических соединений бора. Наибольшей устойчивостью обладает «открытая» структура кластера B_{12} симметрии C_i (рис. 3), отвечающая минимальной энергии: $\Delta E = E(C_i) - E(C_s) = 0.62$ эВ. В последнем случае, несмотря на уменьшение количества межатомных связей — с 30 у $B_{12}(C_i)$ до 27 у $B_{12}(C_s)$, — стабильность фрагмента $B_{12}(C_i)$ растет за счет отсутствия «внекластерных» несвязывающих орбиталей (рис. 4).

Первый зонный расчет кристалла α - B_{12} выполнил Перро⁷⁴ методом «muffin-tin» орбиталей (МТО)⁷⁵ с потенциалом Кона–Шема.⁷⁶ Вычисления проводились для 14 k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна (НЧЗБ) (рис. 5). Энергетическая дисперсия зон (в направлении $\Gamma \rightarrow Z$) приводится на рис. 6. Согласно расчетам,⁷⁴ 18 нижних энергетических зон полностью заняты и отделены от нижних незаполненных зон запрещенной щелью (ЗЩ) с величиной непрямого перехода $\Delta E_g \approx 2.88$ эВ. Это значение соответствует экспериментально установленным неметаллическим свойствам α -бора.^{37–41}

Следует отметить, что ширина занятой полосы, согласно данным работы⁷⁴, составляет 9.87 эВ, что существенно меньше значения, полученного в экспериментах по методу рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС) — 15.5 эВ (см. 77). Отмеченное несоответствие обусловлено прежде всего применением модели касающихся атомных сфер к неплотно упакованным структурам,⁷⁴ к которым относится α - B_{12} (т. е. необходимостью введения поправок на несферичность потенциала, так называемых не «muffin-tin» поправок), а также неучетом корреляционных эффектов, которые, как известно,⁷⁸ существенно влияют на величину ЗЩ. Попытка минимизации области межатомного пространства (структурный фактор S варьирования в пределах (1.25–1.50) R_{MT} , где R_{MT} — радиус МТ-сферы) привела⁷⁴ к заметному увеличению ЗЩ (5.33 эВ) и ширины валентной полосы (16.13 эВ),

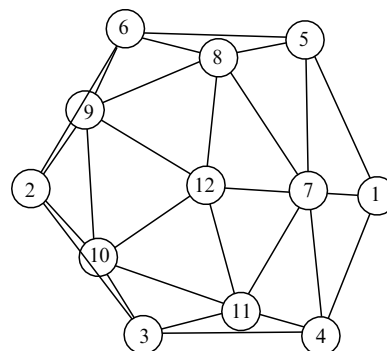


Рис. 3. Оптимизированная структура полиэдра B_{12} в структуре α -бора. 1–12 — номера атомов.

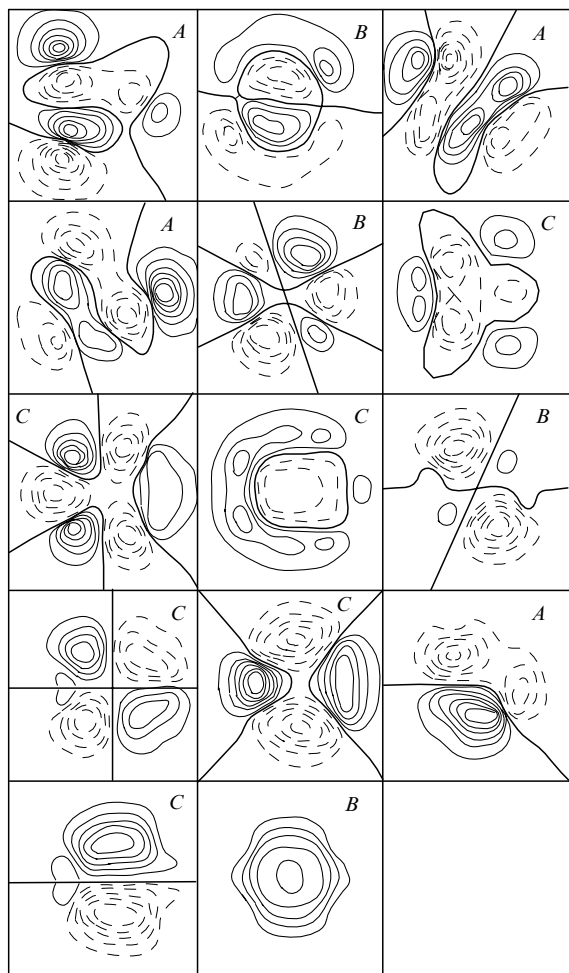


Рис. 4. Контурные карты волновых функций верхних занятых МО до оптимизированной структуры фрагмента B_{12} в плоскостях, включающих атомы 1, 7, 12, 2 (A); 3, 6, 8, 11 (B); 4, 5, 9, 10 (C), см. рис. 3.

значение которой оказалось гораздо ближе к экспериментальному.

Согласно данным несамосогласованного расчета методом присоединенных плоских волн (ППВ), $\alpha-B_{12}$ должен обладать полупроводниковыми свойствами.⁷⁹ На основе

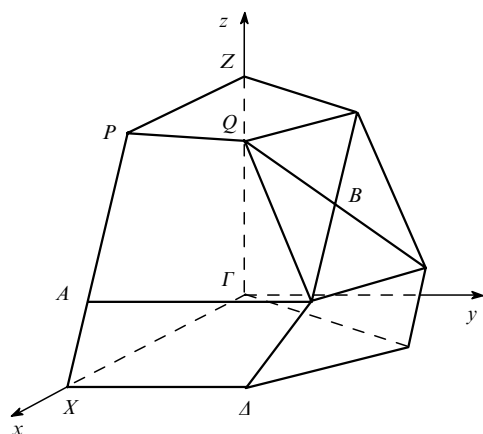


Рис. 5. Неприводимая часть зоны Бриллюэна $\alpha-B_{12}$.

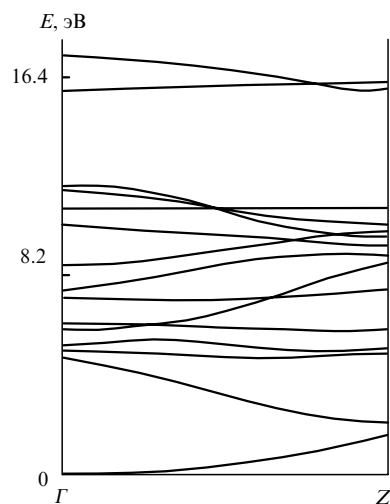


Рис. 6. Энергетические зоны $\alpha-B_{12}$.

анализа дисперсии энергетических зон предложена качественная схема межатомных связей в α -боре, включающая связи атома бора с пятью ближайшими соседями в группировке B_{12} , а также двух- и трехцентровые ковалентные взаимодействия с атомами бора, принадлежащими соседним полидрам.

Зонная структура α -ромбоэдрического бора рассчитывалась также методом псевдопотенциала⁸⁰ с параметрами Бассани и Бруста.⁸¹ Стартовый расчет привел к значению $\Delta E_g \approx 5.0$ эВ, что намного выше полученного в экспериментах по оптическому поглощению ($\Delta E_g \approx 2.0$ эВ (см.^{82,83})). Дальнейшая подгонка производилась «обрезанием» энергетического потенциала $v(q)$, и для значения $q \approx 3 k_F$ ($k_F \approx 1.2$ (ат.ед.)⁻¹ (см.⁸⁴)) было достигнуто удовлетворительное согласие с экспериментом.

Более корректный расчет кристалла, составленного фрагментами B_{12} , был выполнен *ab initio* методом в базе 2870 плоских волн.⁸⁵ Получены энергетические зависимости $E(\vec{k})$ и равновесные межатомные расстояния. Из анализа дисперсионных кривых $E(\vec{k})$ следует, что непрямая запрещенная зона (между вершиной валентной зоны X и дном зоны проводимости Γ) составляет 1.427 эВ; прямая запрещенная зона (прямой переход в точке Γ) — 1.780 эВ.

Интересным представляется вид карт зарядовых распределений, построенных для плоскости, включающей центры икосаэдра, а также для трех независимых граней B_{12} (рис. 7). В сферах атомов, расположенных по оси z дополнительно концентрируется зарядовая плотность, что указывает на их более заметное участие в химическом связывании внутри икосаэдров, чем атомов, расположенных в плоскости (100). Делается вывод,⁸⁵ что в кристаллах B_{12} наиболее существенны внутриикосаэдрические связи, а также взаимодействия между икосаэдрами, расположенными в различных плоскостях, тогда как связи между группировками B_{12} , принадлежащими одной плоскости, гораздо слабее. Еще один зонный расчет $\alpha-B_{12}$ методом ортогонализированной линейной комбинации АО (ОЛКАО)^{86,87} выполнен⁸⁶ в базе $1s, 2s \dots 3p$ -орбиталей. По форме дисперсионной зависимости $E(\vec{k})$ авторы работы⁸⁶ отнесли $\alpha-B_{12}$ к полупроводнику с величиной не прямой ЗЩ, равной 1.8 эВ. В табл. 1 приведены для сравнения соответствующие экспериментальные значения и величины ΔE_g , полученные в рамках иных расчетных схем. Наблюдаемые различия расчетных величин ЗЩ связаны, в первую очередь, с использованием разных схем учета обменно-корреляционной энергии и разных базисных наборов.

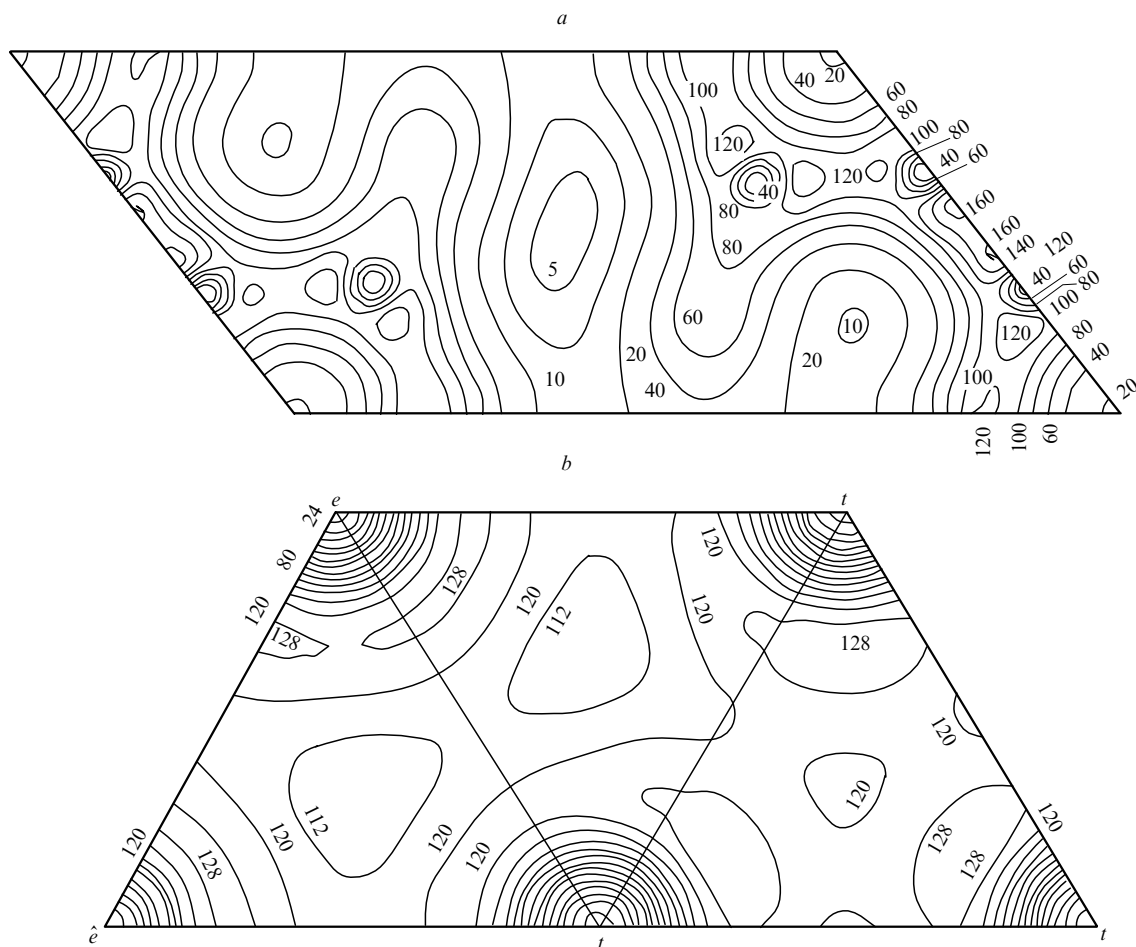


Рис. 7. Карты распределения плотности заряда (ρ) в кристалле α -B₁₂.

a — углы плоскости сечения совмещены с центрами соседних икосаэдров; b — распределение ρ в плоскостях трех граней икосаэдра B₁₂, включающих атомы бора в позициях t , e , e' (см. рис. 1). Числа на контурах — значения зарядовой плотности в миллиэлектронах на атомную единицу.

На рис. 8 представлены полные (ППС) и локальные (ЛПС) плотности состояний α -B₁₂. Зона A (число заполнения (ЧЗ) которой равно 8 e) составлена преимущественно

Таблица 1. Параметры энергетических спектров α -B₁₂ и α -B₅₀.⁸⁶

Параметр	α -B ₁₂	α -B ₅₀
Ширина ЗЩ, (эВ)		
непрямая ЗЩ	1.70 ($Z \rightarrow \Gamma$)	—
прямая ЗЩ	2.17 (Γ)	2.16 (Γ)
	4.12 (X)	3.20 (X)
	2.79 (Z)	3.95 (S)
	3.53 (A)	2.90 (Z)
	4.12 (D)	—
эксперимент ⁸³	1.19	—
расчет		
(непрямая ЗЩ, эВ)	1.43 (см. ⁸⁵)	—
	1.70 (см. ⁷⁹)	—
	2.40 (см. ¹¹⁰)	—
Ширина подзоны ^a , эВ		
C	10.00	10.67 (занятая)
		1.37 (выше E_F)
B	2.57	2.03
A	0.82	0.33

^a Подзоны A – C см. рис. 8.

B2s-функциями и отделена узкой (~ 0.5 эВ) щелью от зон B и C (ЧЗ = 12 и 16 e соответственно), причем зона B имеет смешанный p - s -характер; зона C отражает в основном распределение B2p-функций. Оптические характеристики α -B₁₂, вычисленные в работе⁸⁶, согласуются с экспериментальными данными.^{88,89} Поэтому, если воспроизвести форму спектров оптической абсорбции, можно объяснить генезис их основных пиков.

Завершая анализ электронных свойств α -B₁₂, обратим внимание на работу⁹⁰, в которой рассматривались теоретические модели возможных структурных трансформаций α -бора под воздействием высоких давлений (P). Основанием для расчетов таких моделей стали хорошо известные положения о том, что для конденсированных фаз с ковалентным типом межчастичных взаимодействий, характеризующимся существенной локализацией электронной плотности на межатомных связях, кинетическая энергия электронной подсистемы (E_k) возрастает за счет потенциальной энергии (E_p). Поскольку E_p и E_k пропорциональны объему ячейки (V) (соответственно $V^{-1/3}$ и $V^{-2/3}$), то повышение P , сопровождающееся уменьшением V , будет способствовать преимущественному росту E_k , т. е. будет приводить к более однородному распределению электронной плотности в объеме и, как следствие, к более плотноупакованным структурам. Отмеченная тенденция нашла подтверждение в многочисленных экспериментальных^{91–97} и теоретических^{98–103} исследованиях твердых тел.

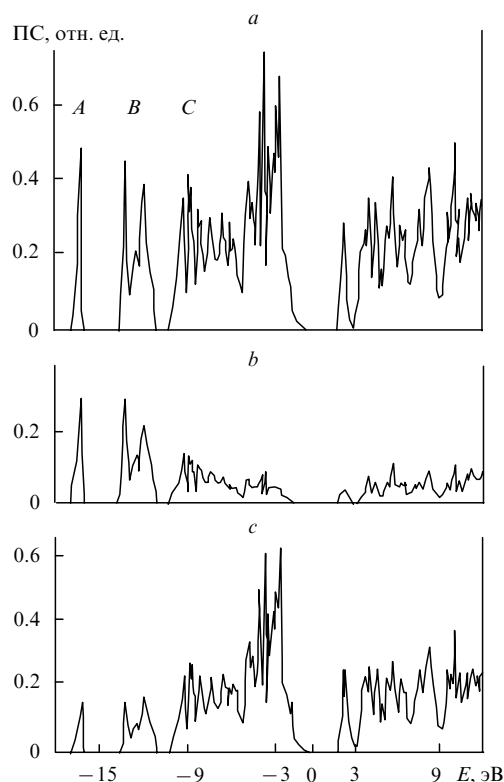


Рис. 8. Полная (a) и локальные плотности B2s- (b), B2p-состояний (c) для α -B₁₂.⁸⁶

Анализ обсуждаемого эффекта в работе⁹⁰ основан на расчетах полной энергии (E_{tot}) кристалла бора как функции объема, выполненных неэмпирическим методом псевдопотенциала (ПП) в формализме функционала ЛЭП^{104–107} и линеаризованным методом МТО (ЛМТО).¹⁰⁸

В качестве возможных аллотропных форм кристаллического бора рассмотрены α -B₁₂, бор со структурой алмаза (А), а также с простой кубической (ПК), гранецентрированной кубической (ГЦК), объемно центрированной кубической (ОЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетками. Учитывалась также возможность искажений ОЦК-решетки бора при переходе в объемно центрированную тетрагональную (ОЦТ) форму.

Зависимости полной энергии от объема по данным ЛМТО-расчетов⁹⁰ приведены на рис. 9. Отметим, что сходная зависимость получена в расчетах методом ПП. В табл. 2 представлены равновесные объемы, объемные модули и соответствующие им минимальные значения $E_{\text{tot}}(V_0)$ для всех упомянутых структур по данным расчетов методами ПП и ЛМТО, а также (для сравнения) экспериментальные результаты.¹⁰⁹ Как следует из приведенных данных, наиболее устойчивой структурой при нормальных давлениях является α -B₁₂. При повышении давления (уменьшении объема) должны наблюдаться структурный фазовый переход α -B₁₂ → ОЦТ (при $P \approx 210$ ГПа) и дальнейшая стабилизация ОЦК-формы бора (при $P \approx 360$ ГПа). Отмеченные переходы должны сопровождаться ослаблением отдельных локальных ковалентных связей В–В, прогрессирующим уменьшением запрещенной щели и переходом бора с ОЦК-структурой в металлоподобное состояние, сходное с состоянием алюминия.¹¹⁰

Тетрагональный α -B₅₀. Кристаллическая структура α -B₅₀ описана в работах^{111–116}. Тетрагональная ячейка α -B₅₀ с решеточными параметрами $a = 8.75$ и $c = 5.06$ Å включает четыре правильных икосаэдра и два атома бора В(А) с

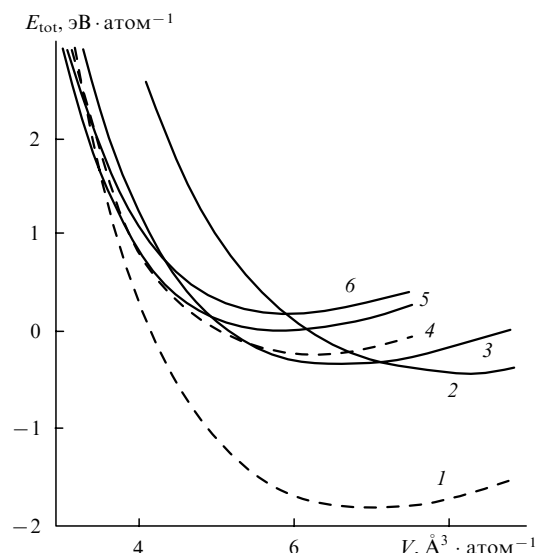


Рис. 9. Зависимость полной энергии от объема для α -B₁₂ (1), кристаллического бора со структурой алмаза (2), а также с простой кубической (3), объемно центрированной кубической (4), гранецентрированной кубической (5) и гексагональной плотноупакованной (6) подрешетками. Расчет методом ЛМТО.⁹⁰

Таблица 2. Равновесный объем (V_0), объемный модуль (B_0) и полная энергия E_{tot} для кристаллического бора с различными структурами.

Структура	$V_0, \text{\AA}^3$		$B_0, \text{Мбар}$		$-E_{\text{tot}}, \text{эВ} \cdot \text{атом}^{-1}$	
	ПП	ЛМТО	ПП	ЛМТО	ПП	ЛМТО
<i>Расчет</i>						
α -B ₁₂	7.05	6.93	2.49	2.66	1.43	1.83
А-алмаз	7.93	8.23	1.86	1.86	0.32	0.42
ПК	6.43	6.65	2.41	2.43	0.24	0.35
ГЦК	5.65	5.91	2.69	2.66	0.00	0.00
ГПУ	5.72	5.99	2.68	2.55	−0.19	−0.18
ОЦК	5.88	6.12	2.37	2.32	−0.38	−0.29
<i>Эксперимент</i> ¹⁰⁹						
	7.28		2.0		—	

координаций В₄. В зависимости от положения атомов бора, составляющих икосаэдр, по отношению к другим полиэдрам В₁₂ и атомам В(А) их можно разделить на четыре типа В(1) ... В(4) (см. рис. 1, b), причем каждый из последних может содержать в своем окружении лишь один атом бора, не принадлежащий данному икосаэдру.

Квантовохимический расчет α -B₅₀, проведенный в работе⁷⁹ простым методом ЛКАО, позволяет описать общую структуру электронно-энергетического спектра α -B₅₀. Спектр включает частично занятую валентную зону (ВЗ), составленную B2s,2p-состояниями (обуславливающую металлоподобные свойства тетрагонального α -бора), отделенную от низших свободных состояний ЗЩ, равной ~ 1.43 эВ. Дефицит электронов в пересчете на элементарную ячейку, необходимых для полного заполнения ВЗ (т. е. для перехода тетрагональной фазы в наиболее стабильное состояние, характеризующееся полупроводниковыми свойствами), составляет 10 е. Этим можно объяснить наблюдаемые тенденции к образованию на основе α -B₅₀ и p-элементов (углерод, азот) устойчивых соединений.

Наиболее корректный из известных нам расчетов α -B₅₀ выполнен методом ОЛКАО.⁸⁶ Анализ формы полученных

ПС для α -B₅₀ показывает, что данная фаза металлоподобна, а ЗЩ ($\Delta E_g \approx 2.16$ эВ) расположена на ~ 1.38 эВ выше уровня Ферми E_F . В спектре занятых состояний можно выделить три основные подполосы, заполнение которых составляет 8; 24 и 128 е соответственно. Основные различия параметров электронно-энергетических спектров α -B₁₂ и α -B₅₀ можно проследить по данным табл. 1. Разложение ППС на парциальные составляющие (соответствующие группам атомов B(A), B(1)... B(4), см. рис. 1, b) показывает, что максимальный вклад в область вблизи уровня Ферми (обуславливающую «металлизацию» α -B₅₀) вносят состояния атомов B(A) и B(1), образующие локальные связывающие орбитали в тетраэдрах [B(A)B(1)₄].

Авторы работы⁸⁶ обращают внимание на аналогию структур α -B₅₀ и фуллера C₆₀, а также электронного строения α -B₅₀ и YBa₂Cu₃O₇.

В последнем случае как α -B₅₀, так и сверхпроводящий оксид^{117–119} характеризуются наличием вблизи границы Ферми подполосы дырочных состояний, отделенных от более высокоэнергетических виртуальных состояний полупроводниковой щелью. Отмеченное подобие используется⁸⁶ как аргумент, позволяющий предположить для α -B₅₀ наличие сверхпроводящих свойств.

Существованием ряда незанятых состояний (заполнение которых требует дополнительно 10 е), отделяющих E_F от дна ЗЩ, объясняется относительная нестабильность α -B₅₀. Повышение устойчивости тетрагонального α -B₅₀ может быть достигнуто за счет введения элементов с большим числом электронов.^{120, 121} В качестве примера можно привести образование фазы B₄₈B₂C₂ (или B₄₈B₂N₂) и образование высших боридов *d*/*f*-элементов. Расчеты зависимости полной энергии α -B₅₀ от объема и оценки V_0 , B_0 и $P(V/V_0)$ показывают, что $B_0(\alpha\text{-B}_{50}) > B_0(\alpha\text{-B}_{12})$ (рис. 10). Это свидетельствует о большей твердости тетрагональной фазы. Зависимость $P(V/V_0)$ указывает на большую термодинамическую устойчивость α -B₅₀ (при $T = 0$ К), однако при повышении внешнего давления до ~ 360 ГПа возможен фазовый переход $\alpha\text{-B}_{50} \rightarrow \alpha\text{-B}_{12}$. Столь высокие давления могут привести к существенным структурным искажениям обеих фаз и не исключается возможность формирования иных структурных модификаций бора,⁸⁶ подобных рассмотренным в работе⁹⁰.

Рис. 11 иллюстрирует изменение оптических характеристик α -B₅₀: межзонной абсорбции (σ), действительной (ε_1) и мнимой (ε_2) частей диэлектрической проницаемости и функции энергетических потерь (ФЭП) в интервале энергий фотонов 0–10 эВ. На кривой $\sigma(E)$ обращают на себя внимание пики с энергиями ~ 1.1 и 1.5 эВ, связанные с переходами из занятой в свободную зону вблизи зоны Ферми. Минимум $\sigma(E)$ в области 2.0–5.5 эВ соответствует ЗЩ энергетического

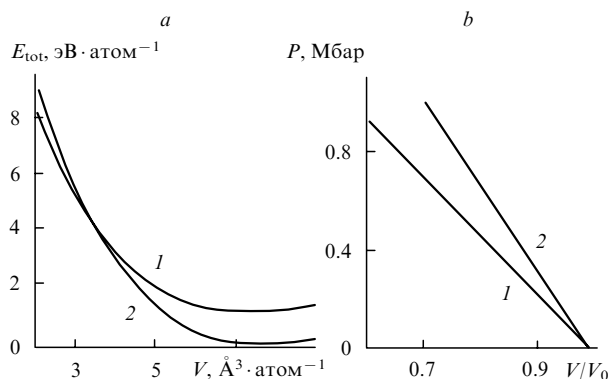


Рис. 10. Зависимости полной энергии (a) и давления (b) от объема для α -B₁₂ (1) и α -B₅₀ (2), V_0 — равновесный объем.

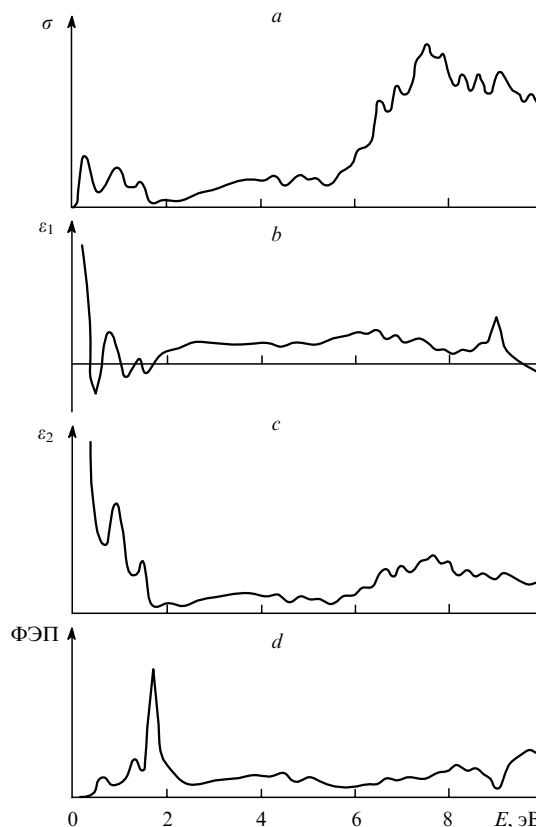


Рис. 11. Изменение σ (a), ε_1 (b), ε_2 (c), ФЭП (d) для α -B₅₀ в интервале энергий фотонов 0–10 эВ. Обозначения см. в тексте.

спектра. Выше 5.5 эВ интенсивность поглощения резко возрастает (переходы на незанятые состояния выше ЗЩ), и структура $\sigma(E)$ в этой области для α -B₅₀ становится подобной таковой для α -B₁₂.⁹⁰

Ромбоэдрический β -B₁₀₅. Кристаллическая структура β -B₁₀₅ описана в работах^{122–125}. Основным структурообразующим элементом является полиэдр B₈₄ (рис. 12), включающий центральный икосаэдр, координированный двенадцатью пентагональными пирамидами B₆, причем ячейка

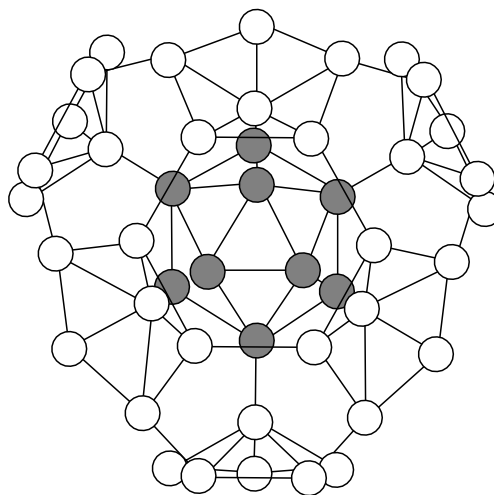


Рис. 12. Строение центральной части 84-атомного полиэдра — основного структурного элемента кристаллической решетки β -B₁₀₅.

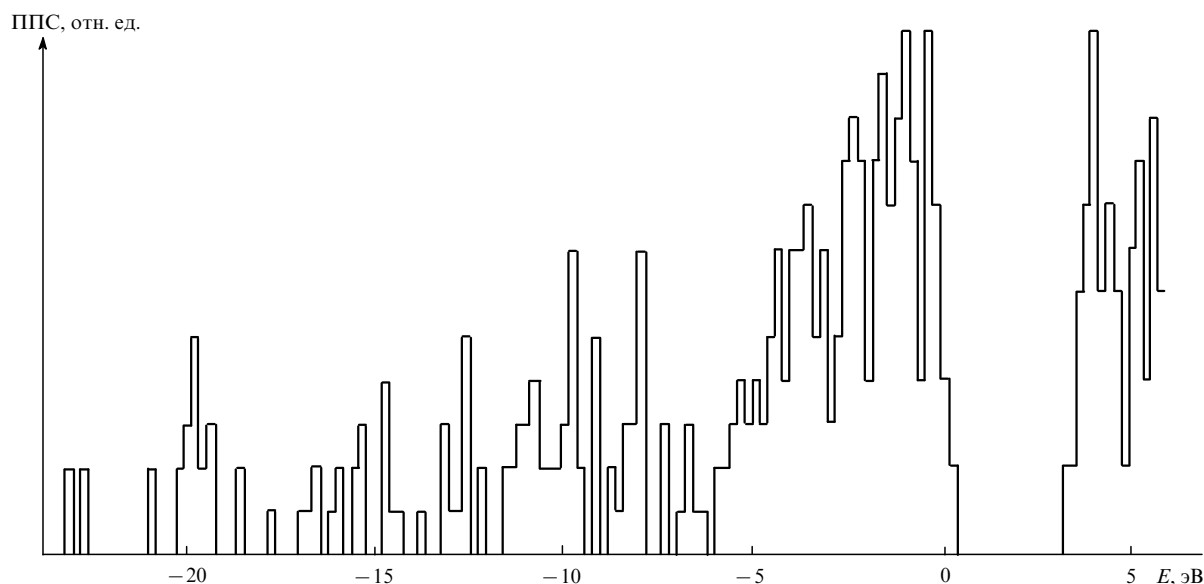


Рис. 13. Полная плотность состояний β -B₁₀₅. Расчет методом ЛКАО.

β -B₁₀₅ содержит 15 структурно неэквивалентных позиций, занимаемых атомами бора.

Отмеченные особенности строения β -B₁₀₅ весьма затрудняют расчеты его ЭЭС с привлечением строгих неэмпирических квантовохимических методов; в результате энергетический спектр β -бора рассчитан лишь в рамках упрощенного ЛКАО-подхода в двухцентровом приближении.⁷⁹ Получена многопиковая гистограмма ППС (рис. 13), однако отнесения отдельных ее пиков к отмеченным выше группам структурно-неэквивалентных центров β -B₁₀₅ в работе⁷⁹ не произведено. Для заполнения валентной полосы β -B₁₀₅ требуется 320 е, однако в объеме ячейки содержится лишь 315 е, поэтому β -B₁₀₅, как и α -B₅₀, должен обладать металлоподобными свойствами. Величина запрещенной щели β -B₁₀₅ (в области незанятых состояний) оценивается в ~ 2.7 эВ.

Многочисленные экспериментальные данные (см., например, обзор¹²⁶), показывают, что заполнение пустот решетки β -B₁₀₅ атомами переходных металлов в ряде случаев сопровождается повышением микротвердости системы, существенно меняет его проводящие свойства.^{127–129}

Оценивая ситуацию в целом, необходимо подчеркнуть, что экспериментальные исследования β -бора (с привлечением методов рентгеновской электронной спектроскопии (РЭС),^{130–134} рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС),^{135,136} электронного спектра поглощения,^{137–143} комбинационного рассеяния (КР),^{144–146} оже-электронной спектроскопии (ОЭС)¹³⁵ и спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)^{147–151} приводят к неоднозначным выводам о проводящих свойствах β -B₁₀₅. Так, согласно данным оптических методов и РФС,^{136,138–143} β -бор — полупроводник, с величиной не прямой ЗЩ, равной 0.65–1.73 эВ. Согласно данным ЭПР,^{147–151} в запрещенной щели β -B₁₀₅ существует система «ловушечных» уровней, составленных состояниями неэквивалентных групп атомов бора и обуславливающих несколько типов прыжковой проводимости. Эмпирическая схема зонной структуры β -B₁₀₅, отвечающая отмеченной ситуации, предложена в работе¹⁵² (рис. 14). Вергейт¹⁵³ подтвердил и развил данную модель, основываясь на анализе полученной в последнее время совокупности экспериментальных результатов^{154–159} (в основном по оптическим, ИК-, КР-спектрам, измерениям электропроводности, магнитных параметров) как для «чистого», так и легированного β -бора.

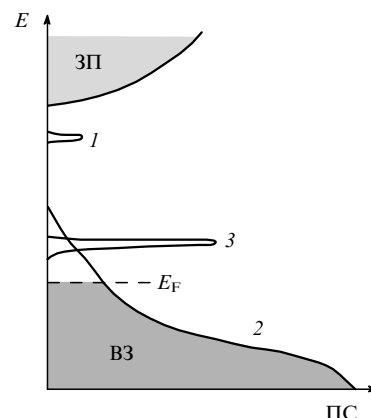


Рис. 14. Схема энергетической структуры ромбоэдрического β -бора. 1–3 — состояния, локализованные вблизи уровня Ферми, обуславливающие возможные типы прыжковой проводимости. Заштрихованы валентная зона и зона проводимости.

Несомненно, для корректной интерпретации имеющегося экспериментального материала (см. также^{160,161}) требуются детальные расчеты тонких особенностей спектра β -B₁₀₅.

2. Аморфный бор

Электронные факторы, определяющие относительную нестабильность кристаллических форм конденсированного бора, обуславливают существование его аморфного состояния. Как правило, это — пленки, образующиеся в результате нанесения бора на какие-либо поверхности. Условиям формирования и исследованию свойств аморфного бора посвящено значительное количество работ,^{2,5,25,37–41} хотя наибольший технологический и научный интерес представляют аморфные сплавы бора с металлами (типа M₈₀B₂₀). В экспериментальных работах, посвященных аморфному бору (АБ), наибольшее внимание уделяется изучению механизма и условий его перехода в кристаллическое состояние.^{162–165} По своим проводящим свойствам АБ относится к аморфным полупроводникам.^{151,166,167} Структуру АБ можно представить как конгломерат кластеров, составленных из V₁₂-полиэдров,^{168–176} размер которых варьируется в интервале 2–5 нм.¹⁷⁷

Сведения об электронных спектрах АБ немногочисленны и в подавляющем большинстве основаны на результатах РЭС.^{130–132, 177, 178} Так, согласно данным работ^{130, 177, 178}, ВК_α-спектр АБ подобен такому спектру для β-V₁₀S₅, за исключением несколько большей интенсивности спектрального напыла (для β-бора) вблизи энергии 179 эВ.

Совместив в единой шкале РЭС и спектр квантового выхода внешнего фотоэффекта, удалось оценить¹³¹ величину запрещенной щели АБ, составившую 1.2±0.2 эВ. Такое значение соответствует данным по фотопроводимости (1.27±0.05 эВ)¹⁷⁹ и оценкам ЗЩ по результатам измерений высокотемпературной проводимости пленок АБ (~1.00 эВ).¹⁴² Отмечается¹⁶⁶ также аналогия оптических свойств АБ и β-V₁₀S₅; изучение оптического поглощения и фотоэффекта для АБ приводит к величине не прямой ЗЩ, равной 0.56±0.03 эВ.

III. Карбиды бора

Карбиды бора (В_хС_у) характеризуются чрезвычайно интересным набором свойств.^{1, 7, 11, 15, 25, 28, 32–41, 180} Достаточно подробно исследованы фазовые соотношения в системе В–С, выявлено существование ряда индивидуальных фаз, а также твердых растворов (ТР) внедрения (например, бора или углерода в В₁₂С₃ (см.^{37–39, 41})). Согласно данным работ^{38, 39, 41, 180–186}, карбиды с малым содержанием углерода (от 9 до 20 ат. % С, т.е. от В₁₀С до В₁₂С₃) имеют структуры, генетически связанные с кристаллическим строением конденсированного бора. Основными структурообразующими элементами в таких карбидах являются икосаэдрические группировки типа В₁₂.

В ряде работ сообщается^{187–189} о синтезе высокоуглеродистых карбидов бора ВС_{3±х} с графитоподобной слоистой структурой. Кроме указанных фаз и ТР, известно большое число гетерофазных карбидов бора (В₁₃С₂ + С), нестехиометрических борокарбидных соединений В_{1–х}С_х,^{183–186, 190} композитов с участием В_хС_у (см.¹⁹¹). Достаточно подробно изучены электромагнитные,^{192–196} спектроскопические,^{197–199} и термические²⁰⁰ свойства ряда фаз В_хС_у, а также поведение борокарбидов в реакциях с металлами,²⁰¹ оксидами,²⁰² ферросплавами²⁰³ и т. д.

Феноменологическая модель¹⁸⁰ химической связи в карбидах бора, содержащих В₁₂-полиэдры (В₁₃С₂, В₁₂С₃), описывает их как электронодефицитные системы с «делокализованным» типом ковалентных связей, в которых электроны участвуют «попеременно». Для углерода предполагается возможность различных конфигурационных состояний (*sp*² и *sp*³). Используя значения энергий атомных термов бора и углерода, теплоты образования карбида бора и атомизации бора и углерода, авторы работы¹⁸⁰ оценили степени металличности, ковалентности и ионности межатомных связей в В₁₂С₃, которые составили 0.58; 0.93 и 0.35 соответственно. Безусловно, сугубо качественный характер этих оценок не может служить серьезным основанием для микроскопического описания (и тем более, прогноза) фундаментальных электронных свойств фаз В_хС_у.

Предметом рассмотрения пока немногочисленных теоретических работ, выполненных с привлечением современных вычислительных методов квантовой химии, являются три упорядоченные фазы — В₁₃С₂, В₁₂С₃ и ВС₃. В центре внимания исследователей, наряду с расчетами параметров ЭЭС карбидов, находится проблема однозначного определения их кристаллической структуры. Последняя обусловлена тем, что, например, для В₁₃С₂ и В₁₂С₃ до сих пор дискутируются вопросы сравнительной устойчивости возможных форм икосаэдров (В₁₂ и В₁₁С), входящих в структуру карбидов, а также состав «межикосаэдрических» трехатомных цепей (предлагаемые варианты — СВС, ССС, ВВС).

Карбид бора В₁₃С₂. Структура фазы В₁₃С₂ остается предметом обсуждения до настоящего времени. Так, в

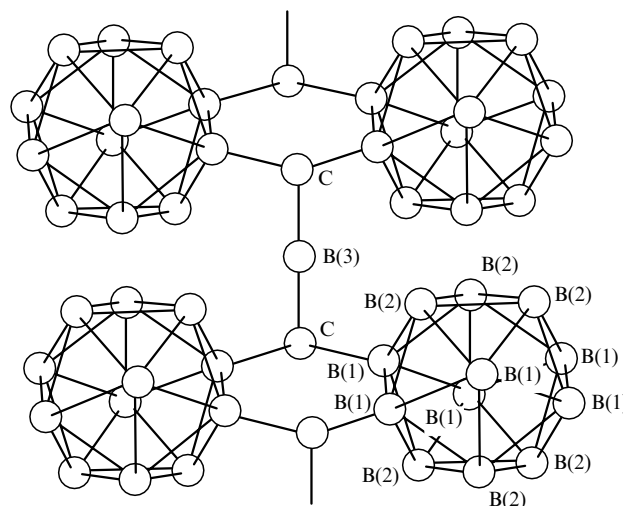


Рис. 15. Структура В₁₃С₂.²⁰⁴

работах^{194, 195, 197} в качестве элементов структуры предложены икосаэдры В₁₁С и цепи ВВС; альтернативный вариант — В₁₂ и СВС (рис. 15) — обсуждается в статьях^{204–206}. Авторы работ^{204–206} на основе рентгеновских дифракционных данных построили экспериментальные карты деформационного распределения электронной плотности (КДРЭП). Анализ этих карт позволяет сделать вывод о преобладании σ-связей В(3)–С между цепями С–В(3)–С и икосаэдром (С–В(1)), а также между атомами, составляющими икосаэдр (В(2)–В(2)).

Структурная модель, предложенная в исследованиях^{203–207}, была принята за основу расчетов электронных свойств В₁₃С₂, выполненных в зонном и кластерном вариантах.²⁰⁸ Получено, что дисперсия *E(k)* во всех симметричных направлениях зоны Бриллюэна не превышает ~3 эВ, причем ВЗ карбида заполнена лишь частично и отделена от ЗЩ (Δ*E*_g ≈ 4 эВ) подполосой свободных состояний, т.е. В₁₃С₂ должен проявлять металлоподобные свойства. В работе²⁰⁸ делается вывод, что проводимость карбидных фаз бора будет падать с ростом содержания углерода (В₁₃С₂ → В₁₂С₃, т.е. с заполнением свободного верхнего края ВЗ). Это в целом соответствует эмпирической трактовке изменения проводящих свойств В_хС_у.²⁰⁹

Псевдомолекулярные расчеты²¹⁰ с учетом граничных условий по Борну–Карману проводили с целью определения параметров связи и зарядовых состояний в В₁₃С₂ (табл. 3). Видно, что заселенности «внутриикосаэдрических» связей значительно меньше, чем связей атомов «в цепи». Относительные заряды различных атомов (В или С) отвечают соотношениям их электроотрицательностей. Такой вывод справедлив и для атомарных группировок, включающих рассматриваемые элементы. Общая тенденция поляри-

Таблица 3. Заселенности связи (*I*) и эффективные заряды (*q*) атомов и их группировок в фазе В₁₃С₂.²¹⁰

Атом ^a	<i>I</i> , e	Атом ^a	<i>q</i> , e
В(1)–В(1)	0.50	В(1)	0.20
В(1)–В(2)	0.49	В(2)	–0.16
В(2)–В(2)	0.52	В(3)	0.81
В(3)–С	1.05	С	–0.57
В(1)–С	0.83	I ^b	0.33
		II ^c	–0.33

^a Обозначения типов атомов см. рис. 15.

^b I — икосаэдр В₁₂. ^c II — цепь СВС.

зации зарядовой плотности (в направлении В → С) соответствует экспериментальным данным, полученным на основании КДРЭП.^{204–206}

Наиболее строгий неэмпирический расчет зонной структуры В₁₃С₂ проведен в работе²¹¹. Рассмотрены два альтернативных структурных типа карбида — В₁₂(СВС) и В₁₁С(ВВС). Для последнего учитывались три возможных варианта²¹² взаимного положения атомов углерода в цепи и в икосаэдре: в случае α(γ) атомы углерода располагались на конце цепи, а «икосаэдрический углерод» находился в экваториальной плоскости полиэдра «вблизи» (α) и «вдали» (γ) от атома углерода в цепи; вариант β предусматривал расположение углерода в нижней вершине икосаэдра, когда прямые С–С-связи отсутствуют.

Относительные устойчивости указанных структурных типов сравнивались на основании анализа их энергии связывания (табл. 4). Наиболее стабильной является форма В₁₂(СВС). Этот вывод подтверждается при сравнении величин свободной энергии *F*, которая для структуры В₁₁С(ВВС) с учетом числа возможных конфигураций (α, β, γ) рассчитывалась по формуле

$$F(\text{В}_{11}\text{С(ВВС)}) = -kT \ln \left[\exp \left(-\frac{15E_\alpha}{kT} \right) + \exp \left(-\frac{15E_\beta}{kT} \right) + \exp \left(-\frac{15E_\gamma}{kT} \right) \right],$$

а для В₁₂(СВС) — по формуле

$$F(\text{В}_{12}\text{СВС}) = -15E(\text{В}_{12}\text{СВС}).$$

В результате, используя значения энергий связывания (см. табл. 4), находим

$$F(\text{В}_{12}\text{СВС}) - F(\text{В}_{11}\text{С(ВВС)}) = -1.669 \text{ эВ на элементарную ячейку.}$$

Таблица 4. Энергия связывания (E_{coh} , эВ·атом^{−1}) для различных структур В₁₃С₂ и алмаза.²¹¹

Структура ^a	E_{coh}	Структура	E_{coh}
В ₁₂ (СВС)	7.1408	В ₁₂ (ВВС)	6.9312
В ₁₁ С(ВВС)		В ₁₁ С(СВС)	7.2592
α	7.0013	В ₁₂	6.8402
β	6.9926	Алмаз	8.3895
γ	6.9482		

^a Варианты α–γ — см. текст.

Наряду с энергетическими характеристиками, рассчитаны²¹¹ решеточные постоянные, равновесные объемы ячеек, длины связей и углы между ними. Для структуры В₁₂(СВС) эти характеристики согласуются с экспериментальными данными.^{204–207}

Таким образом, строгие квантовохимические расчеты энергетических состояний для различных структурных моделей карбида В₁₃С₂ дают убедительные аргументы для выбора

формы В₁₂(СВС) и позволяют обоснованно отказаться от рассмотрения альтернативных вариантов.^{194, 195, 197}

Карбид бора В₁₂С₃. Общие сведения о свойствах и структурных особенностях фазы В₁₂С₃ приводятся в работе^{37, 39, 41}.

В одной из первых моделей, посвященных качественному описанию природы химической связи в В₁₂С₃ рассматривалась структура типа В₁₂(ССС). Утверждалось, что в цепи С–С–С лишь четыре электрона участвуют в связи крайних атомов углерода с центральным. Это может явиться причиной неустойчивости карбида и открывает широкие возможности варьирования состава фазы по углероду (от 4 до 26 ат. % С).^{213, 214}

Первый упрощенный зонный расчет В₁₂С₃ (со структурной формулой В₁₂(ССС)) выполнен в работе⁷⁹. В качестве базиса использовались валентные $2s, 2p$ -функции бора и углерода, а кристаллический потенциал описывался в виде суперпозиции атомных потенциалов. Результаты такого расчета показали, что типичная полупроводниковая структура ВЗ содержит ЗЩ, равную ~3.8 эВ. На основании полуклассических оценок эффективных атомных зарядов предполагается перенос двух электронов от центрального (в цепи (ССС)) атома углерода на связи С–В₁₂.

С использованием так называемой «универсальной формы» матричных элементов в рамках псевдопотенциальной схемы предпринята попытка⁵⁶ сопоставить элементы зонных спектров В₁₂(ССС) и В₁₁С(СВС). Оценки одноэлектронных энергий связей в икосаэдрах, входящих в упомянутые структуры показывают, что данная величина для полиэдра В₁₁С оказалась на ~3.0 эВ выше, чем для В₁₂. Это рассматривается как качественное подтверждение «предпочтительности» СВС-цепей в В₁₂С₃.

Метод псевдопотенциала использован авторами работы²⁰⁸ для сравнительного анализа трех возможных структурных форм В₁₂С₃. Рассматривались следующие варианты: 1) В₁₁С(СВС) с заменой атома В(1) атомом углерода (см. рис. 15); 2) В₁₁С(СВС) с заменой атома В(2) атомом углерода; 3) В₁₂(ССС) с заменой атома В(3) атомом углерода. Приведенные в табл. 5 значения E_{tot} свидетельствуют о нестабильности структуры 3. Данные ИК-²¹⁵ и ЯМР-^{216, 217} (на ядрах ¹³С, ¹¹В) спектроскопии также указывают, что для В₁₂С₃ наиболее вероятно формирование цепей СВС, ориентированных по оси [111].

В работе²¹⁸ оценена энергия когезии В₁₂С₃ (структура 2) неэмпирическим методом самосогласованного псевдопотенциала и рассчитан равновесный параметр решетки, значение которого совпало с экспериментальным с точностью ~0.5%.

Попытка моделирования наиболее стабильной структуры В₁₂С₃ в рамках кластерного метода Хартри–Фока предпринята авторами статьи²¹⁹. Карбид бора имитировался фрагментом В₁₂С₃Н₁₆, в котором атомы водорода введены для компенсации «оборванных» связей. На основании сравнения E_{tot} для кластеров, содержащих «межикосаэдрические цепи» различной конфигурации, делается вывод о предпочтительности цепи СВС в сравнении с цепью СССР.

Наиболее полный из известных нам расчетов В₁₂С₃ (конфигурация В₁₁С(СВС)) выполнен в работе²²⁰ в базисе 3580 плоских волн в 32 точках НЧЗБ. Определены параметры

Таблица 5. Значения энергий края валентной зоны ($E_{\text{ВЗ}}$), зоны проводимости ($E_{\text{ЗП}}$), запрещенной щели $\Delta E_{\text{г}}$, зарядов (q) на атомах В(1) и В(2), икосаэдрах (q_n), полных энергий (в расчете на элементарную ячейку (E_{tot})) для структур В₁₂С₃.²⁰⁸

Структура ^a	$-E_{\text{ВЗ}}$	$-E_{\text{ЗП}}$	$\Delta E_{\text{г}}$	$-E_{\text{tot}}$	$q(\text{В(1)})$	$q(\text{В(2)})$	q_n
	эВ				<i>e</i>		
1	6.8	2.8	3.0	710.59	+0.12; +0.22	−0.22; −0.11	0.16
2	6.7	3.0	3.7	711.92	+0.22; +0.11	−0.12; −0.22	0.30
3	7.1	4.2	2.9	704.49	+0.16	−0.21	−0.33

^a 1–3 — см. текст.

зонной структуры, равновесные решеточные постоянные, величина (непрямой) ЗЩ (2.781 эВ), эффективные заряды атомов. Сопоставление когезионной энергии (E_{coh}) конфигурации $B_{11}C(CBC)$ с энергией альтернативной конфигурации $B_{12}(CCC)$ однозначно свидетельствует о предпочтительности формирования первой.

«Развертка» карт электронной плотности для граней икосаэдра $B_{11}C$ позволяет проследить за зарядовыми распределениями в полиэдре (рис. 16). Анализ таких распределений показывает, что связи В–В и В–С имеют преимущественно ковалентный характер.

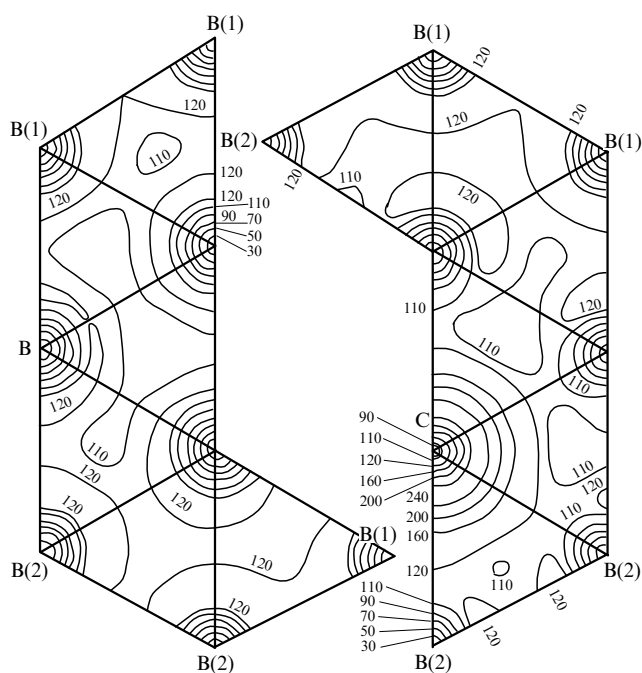


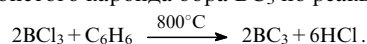
Рис. 16. Карты распределения плотности заряда в плоскостях граней икосаэдра $B_{11}C$ в структуре $B_{12}C_3$ (тип упорядочения $B_{11}C(CBC)$). Атомы В(1) и В(2) содержат в ближнем окружении один и два атома углерода соответственно. Числа на контурах — значения ρ в миллиэлектронах на атомную единицу.

Используя величину E_{coh} для карбида $B_{12}C_3$, полученную в работе²²⁰, авторы статьи⁸⁵ рассчитали теплоту его образования (ΔH)

$$\Delta H(B_{12}C_3) = 15E_{\text{coh}}(B_{12}C_3) - 3E_{\text{coh}}(C) - 12E_{\text{coh}}(B_{12}).$$

Значение $E_{\text{coh}}(B_{12})$ найдено в работе⁸⁵. В результате значение $\Delta H(B_{12}C_3)$ составило 1.632 эВ на элементарную ячейку, что достаточно близко к экспериментальным оценкам теплоты образования рассматриваемого карбида (1.795 и 1.940 эВ на элементарную ячейку, см. соответственно^{221, 222}). Некоторое занижение теоретической величины ΔH связано с использованием в расчетах²²⁰ валентного базиса.

Карбид BC_3 . В работах^{187–189} сообщается о синтезе слоистого карбида бора BC_3 по реакции



Указывается, что частичное замещение В → С (в структуре графита) происходит упорядоченным образом, когда гексагоны B_6 окружают кольца C_6 (рис. 17). Получающийся при таком замещении материал имеет меньшую плотность, чем графит (межатомные расстояния В–С больше расстояний С–С на ~10%), а также повышенную проводимость.¹⁸⁸

На первый взгляд, последнее обстоятельство может быть связано с дефицитом электронов в карбиде (по сравнению с графитом), что способствует возникновению определенной

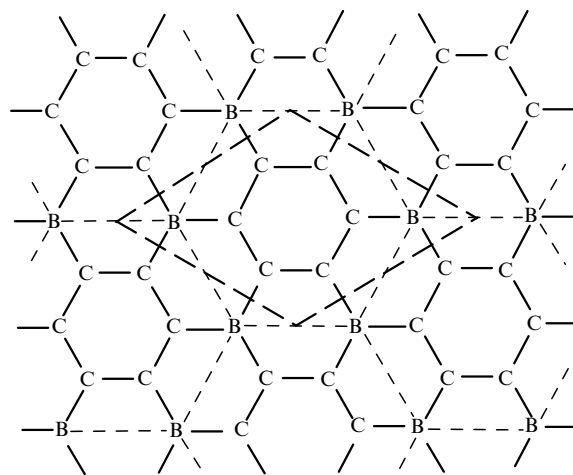


Рис. 17. Структура слоистого BC_3 . Выделена элементарная ячейка.

концентрации дырочных носителей. Для проверки данного предположения, а также для определения природы химического связывания в BC_3 были проведены^{188, 223–225} квантово-химические расчеты. Согласно оценкам, выполненным методом Хюккеля,¹⁸⁸ величина запрещенной щели для BC_3 составляет ~1.8 эВ, а уровень Ферми расположен вблизи дна зоны π -состояний.

Более строгие расчеты²²⁴ проведены *ab initio* псевдопотенциальным методом ЛКАО²²⁶ в базисе s - и p -функций. Поскольку для BC_3 межатомные расстояния (3.35 Å) много больше межатомных расстояний в слое, то на первом этапе проведен расчет монослоя BC_3 , формирующего структуру карбида. Плотность состояний (ПС) монослоев BC_3 и графита представлены на рис. 18. Анализ распределения элект-

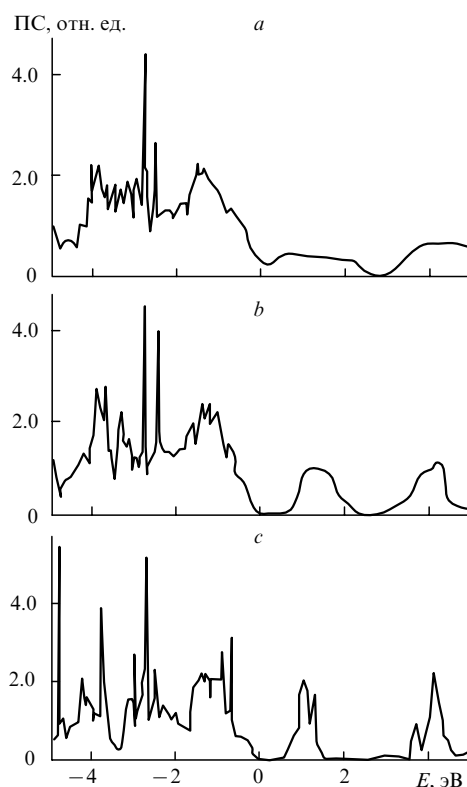
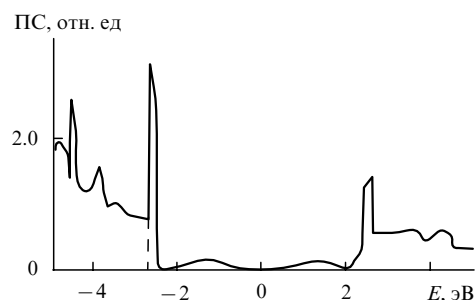


Рис. 18. Плотности состояний BC_3 с межатомными упаковками типа АА (а), АВ (b), а также монослоев BC_3 (с).²²⁴

Рис. 19. Плотность состояний графита.²²⁴

ронной плотности в слое графита и BC_3 показывает, что на атомах бора концентрируется меньшая электронная плотность, чем на замещаемых ими атомах углерода; в то же время электронное распределение в пределах кольца C_6 остается достаточно устойчивым, поскольку расстояния $\text{C}-\text{C}$ в графите и карбиде BC_3 близки.

По распределению ПС монослоя BC_3 (рис. 18) и графита (рис. 19) видно, что между занятыми и свободными состояниями существует ЗЩ с величиной непрямого перехода ~ 0.66 эВ. Учет межслоевого взаимодействия²²⁴ для двух возможных взаимных расположений соседних слоев — типа АА и АВ — ведет к исчезновению упомянутой ЗЩ, и материал приобретает металлические свойства с повышенной проводимостью для случая упаковки АА-типа.

Таким образом, проводящие свойства карбида определяются межслоевыми взаимодействиями.²²⁴ Однако энергия данных взаимодействий весьма мала (согласно оценкам,²²⁴ не выше ~ 0.1 эВ), тогда как общая энергия когезии BC_3 составляет ~ 7.8 эВ.

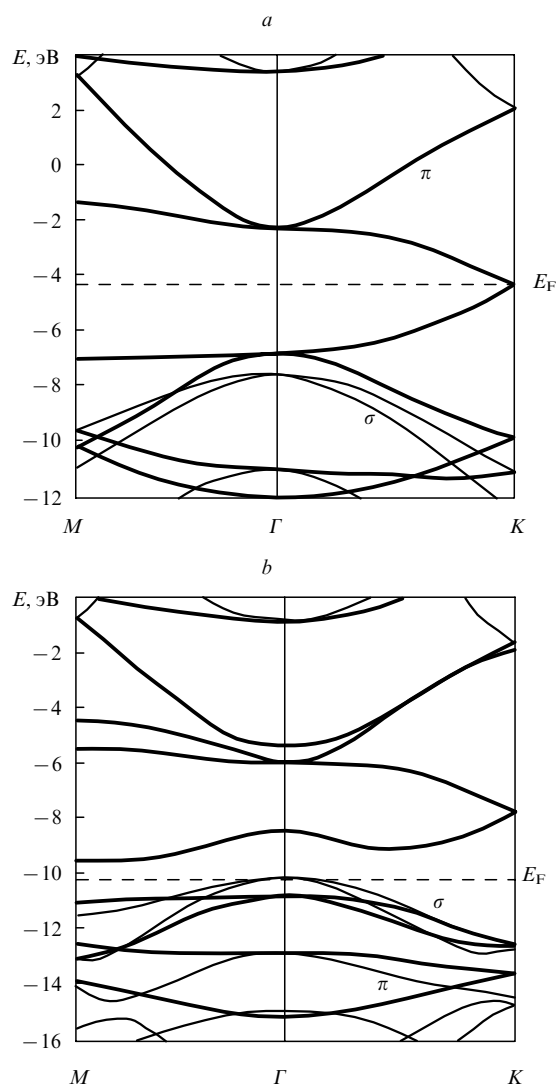
Более подробный анализ трансформации состава состояний вблизи уровня Ферми для BC_3 в сравнении с графитом проведен в работе²²⁵ на основе расчетов зонной структуры монослоев графита и BC_3 (рис. 20). Видно, что если для первого вещества σ -подобные зоны отстоят от уровня Ферми достаточно далеко и соответствующие состояния не могут принимать участия в процессах проводимости, то для карбида уровень Ферми (пониженный вследствие уменьшения общей электронной концентрации) пересекает в точке Γ зоны σ -состояния. Эти зоны, наряду с π -подобными состояниями, будут определять проводящие свойства карбида (дырочная проводимость).

Выше рассматривались вопросы, связанные с описанием электронных свойств карбидов бора строго определенного состава. Однако наряду с подобными фазами в системе В–С может существовать ряд ТР с переменным содержанием бора и углерода.

Попытка моделирования методом псевдопотенциала в приближении локальной электронной плотности электронных и структурных характеристик одного из таких растворов — B_xC_{1-x} — с графитоподобной структурой предпринята автором статьи²²⁷.

Отметим, что слоистые борокарбидные ТР получают, как правило, в виде пленок.¹⁸⁹ К подобным ТР можно отнести бедные по бору (не более 4%) системы (класс интеркалированных графитов).²²⁸

Основной задачей исследования²²⁷ было определение наиболее вероятного типа упорядочения элементов замещения — атомов бора — в решетке графита. Для этого сопоставлялись величины полной энергии упорядоченных и неупорядоченных структур для составов B_xC_{1-x} . Отмечено, что межкластерные взаимодействия способствуют сегрегации атомов бора и формированию дальнего порядка в случае ТР с незначительным содержанием бора ($x \leq 0.25$). Высказано предположение,²²⁷ что для борокарбидов с большим содержанием бора будет наблюдаться нарушение регулярно-

Рис. 20. Дисперсия энергетических зон монослоев графита (a) и BC_3 (b). Утолщенными линиями выделены состояния σ - и π -симметрии.²²⁵

сти в расположении атомов-компонентов и изменение исходного (графитоподобного) типа кристаллической структуры. Данный эффект обусловлен прежде всего существенным различием атомных радиусов бора и углерода.²²⁷

IV. Нитриды бора

Кристаллический нитрид бора BN, благодаря комплексу его необычных свойств и исключительной технологической значимости^{15, 20, 26, 28–34, 36} является одним из наиболее изученных соединений бора с p -элементами. Известны три основные модификации структуры BN: гексагональная (графитоподобная) — г-BN; кубическая (сфалеритоподобная) — к-BN и вюрцитоподобная — в-BN. Последняя может быть получена, в частности, в результате фазового превращения г-B при термобарической обработке.

Методы синтеза, кристаллические структуры, условия фазовых переходов (в том числе, влияние дефектов упаковки, примесей и т. д.) нитридов бора подробно обсуждаются в работах^{26, 229–237}.

Весьма обширен экспериментальный материал, позволяющий составить общую картину строения ЭЭС нитрида бора. Данные получены методами РЭС, ОЭС, РФС, абсорбционной спектроскопии.^{238–244} В работе²⁴³ исследована ани-

зотропия дисперсии зон в слоистом BN с привлечением техники поляризованных РЭС. Данный эффект обсуждался также при изучении комптоновских профилей γ -BN и спектров неупругого рассеяния электронов.^{245, 246}

Инфракрасная и оптическая спектроскопия широко используются для описания диэлектрических свойств нитридов;^{247–257} их достаточно подробное соотнесение с результатами квантовохимических расчетов (по данным, опубликованным до 1987 г.) проведено в работе²⁵⁸. Авторы статей^{259–262} для изучения параметров ЭЭС нитридов использовали метод спектроскопии энергетических потерь электронов. Люминесцентные свойства BN рассмотрены в работах^{263–267}.

Большой комплекс исследований проведен по теоретическому описанию фундаментальных свойств BN. Так, первый расчет κ -BN — одного из представителей класса полупроводников III–V-типа — выполнен упрощенным методом сильной связи.²⁶⁸ В последующем с использованием практически всех известных расчетных (зонных и кластерных) схем проведены вычисления ЭЭС и многочисленных свойств γ -BN,^{269–286} κ -BN,^{287–325} ν -BN.^{332–335}

Не останавливаясь на их сравнительном анализе, а также ряде существующих несоответствий между результатами конкретных работ (что представляется неизбежным при использовании различных вычислительных схем, базисных наборов, способов выбора потенциальных параметров и т. д.), дадим общее описание электронных свойств всех трех модификаций BN, основываясь на расчетах в рамках единых подходов.^{324, 325}

Результаты ОЛКАО-расчетов зонной структуры γ -BN и ν -BN приведены на рис. 21, *a, b*. Низкоэнергетические зоны γ -BN сформированы в основном $(N, B)2s$ -состояниями и отделены от основной гибридной $(Np - B)2p$ -зоны запрещенной щелью; качественно подобны зонные структуры ν -BN и κ -BN (рис. 21, *c*). Основные отличия параметров электронной структуры нитридов бора можно проследить, используя данные табл. 6. Так, для слоистого нитрида дисперсия $E(\vec{k})$ вдоль направления k_z относительно невелика. Все модификации BN имеют непрямую ЗЩ. Для γ -BN ширина ВЗ минимальна; для κ - и ν -BN эти значения сравнимы, что обусловлено близким типом окружения атомов-компонентов и свидетельствует о локальном характере межатомных взаимодействий, которые в нитридах бора имеют гетерополярную природу, определяемую, в частности, переносом заряда $B \rightarrow N$ (табл. 6).

В последние годы исследователи уделяют все больше внимания ЭЭС нитридов бора, содержащих разнообразные структурные дефекты. Изучение микроскопических свойств сложных систем (керамик, композиционных материалов и т. д.), включающих нитриды в качестве составляющих, должно получить, по нашему мнению, доминирующее развитие. Однако к настоящему времени это направление представлено

Таблица 6. Электронные и оптические характеристики нитридов бора.³²⁵

Параметр	γ -BN	κ -BN	ν -BN
ЗЩ, эВ			
непрямая	4.07 ($H \rightarrow M$)	5.18 ($\Gamma \rightarrow X$)	5.81 ($\Gamma \rightarrow X$)
прямая	8.9 (Γ)	8.7 (Γ)	8.0 (Γ)
	4.6 (M)	10.3 (X)	9.3 (X)
	5.6 (L)	12.4 (L)	10.7 (L)
	10.5 (A)	11.8 (K)	10.6 (A)
	4.2 (H)	—	12.8 (H)
	4.5 (K)	—	11.7 (K)
Ширина зоны, эВ			
верхняя ВЗ	10.40	10.94	11.76
щель между ВЗ	4.42	3.28	2.93
нижняя ВЗ	4.02	6.92	6.28
Эффективный заряд на атоме, e			
B	2.70	2.80	2.99
N	5.30	5.20	5.01
Полная энергия, ат.ед. на молекулу			
	–12.7638	–12.7123	–12.7011
Давление, электронно-ядерной системы, Мбар			
	3.35	3.70	3.90
Диэлектрическая проницаемость			
$\epsilon(0)$	3.61	3.86	4.17
$\epsilon_1(0)$	4.32	—	4.16
$\epsilon_{11}(0)$	2.21	—	4.18
Основные плазмонные пики, эВ			
	11.6	27.3	26.4
	23.7	32.5	32.0
	36.3	38.5	

пока немногочисленными работами. Отметим среди них наиболее интересные.

Так, исследования оптических свойств пленок γ -BN (перспективных для использования в качестве пассивирующих, диэлектрических пленок, рентгеновских мембран) показали их существенную зависимость от стехиометрии (отношения B/N).^{326–329, 331} Попытка интерпретировать отмеченный факт в рамках расчетов методом сильной связи предпринята в работе³³⁰. В качестве модели использована двумерная графитоподобная структура; вариация состава γ - B_xN_y (в предположении беспорядочного типа замещения $B \rightarrow N$) учитывалась в приближении когерентного потенциала.³³¹

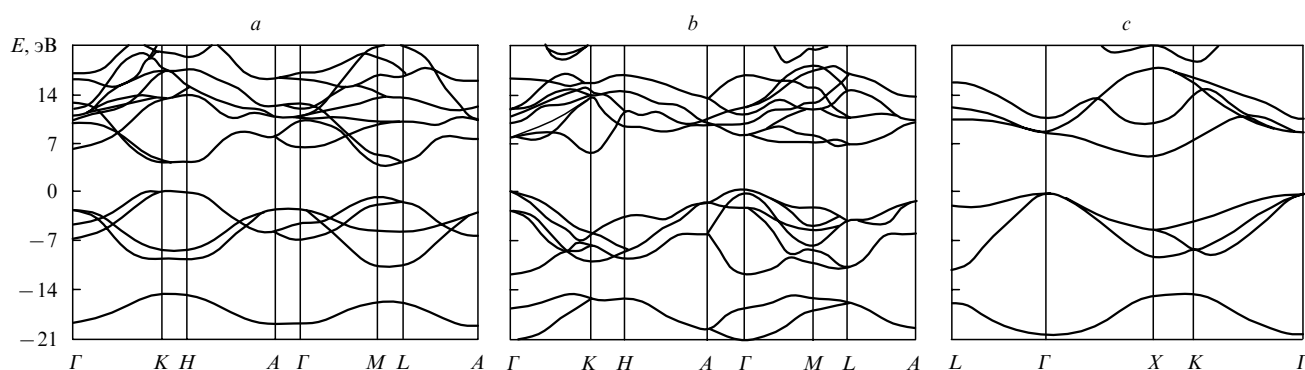


Рис. 21. Энергетические зоны γ -BN (*a*), ν -BN (*b*) и κ -BN (*c*).

Полученные распределения состояний π -типа указывают на отсутствие ЗЩ, что противоречит экспериментальным данным,³²⁹ согласно которым ΔE_g для пленок г-BN уменьшается от ~ 5.0 до ~ 2.5 эВ при изменении В/Н от 1 до 5.1.

Учет частичного упорядочения атомных конфигураций позволяет воспроизвести экспериментально зафиксированную ЗЩ (рис. 22). Возникает также дополнительная подполоса π -состояний бора. Ширина последней возрастает симбатно росту отношения В/Н.³³⁰ Поэтому в тонких пленках г- B_xN_y должна наблюдаться регулярность пространственного распределения атомов-компонентов, в общих чертах соответствующая таковой в кристаллах г-BN.

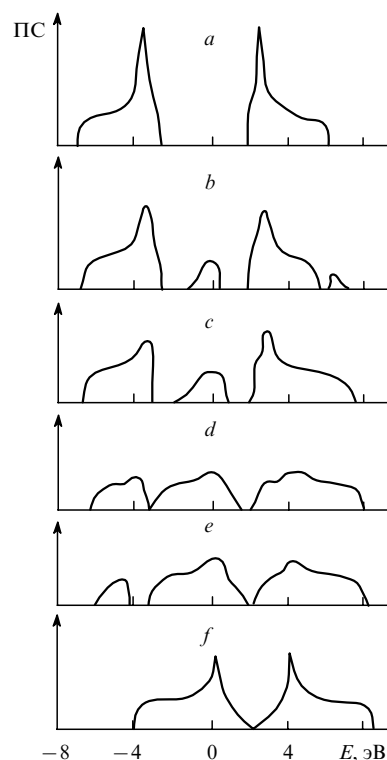


Рис. 22. Распределения плотностей π -состояний в двумерном слое нитрида бора.³³⁰
В/Н: а — 1; б — 1.25; с — 2; д — 5; е — 8; ф — чистый бор.

Особенности энергетических состояний для гетерогенной системы алмаз–нитрид бора анализировались с помощью линейаризованного метода присоединенных плоских волн (ЛППВ).³³² Использовалась сверхячейка, моделирующая атомную геометрию межфазной области, включавшая N/N слоев ($N = 1; 3; 5$) межфазной границы (100) C/BN. Показано, что уже для $N = 3$ энергетика внутренних уровней, заряды в сферах для атомов центрального слоя каждого составляющего близки к аналогичным величинам идеальных кристаллов BN и алмаза. Распределение прифермиевских зон для 5/5-слойной системы иллюстрирует рис. 23. Видно, что «дну» полосы проводимости соответствуют зоны BN (разрыв зон в точке X составляет ~ 0.7 эВ), в то время как «потолок» ВЗ составлен преимущественно состояниями алмаза. Величина разрыва зон составляет ~ 1.42 эВ.

Отметим работу³³³, в которой метод эффективного гамильтониана^{334, 335} (в параметризации Дель Ре³³⁶) использован для теоретического обоснования оптимизации карбамидной технологии получения г-BN. В частности, в технологическом процессе карбамид $(NH_2)_2CO$ (1) заменялся его производными — циануровой кислотой $H_3C_3N_3O_3$ (2) или меламинам $(NH_2)_2CO$ (3). При оптимизации были оценены³³³ заряды на атомах и энергии связывающих состо-

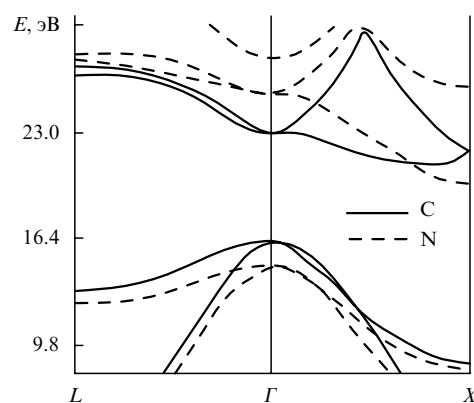


Рис. 23. Энергетические зоны гетерофазной системы (110) алмаз–нитрид бора.

яний молекул 1–3, а также в ортоборной кислоте и борном ангидриде.

Авторы работы³³³, учитывая электронное строение атомов исходных реагентов и продуктов реакции, показали, что формирование г-NB при взаимодействии карбамида, циануровой кислоты и меламина с H_3BO_3 можно рассматривать как электрофильное замещение. При таком замещении атомы бора и углерода в H_3BO_3 , борном ангидриде и исходных веществах 1–3 выступают в качестве электрофильных и нуклеофильных реагентов соответственно. Принимая во внимание связь электронной плотности атомов и значений их свободных энергий, рассматриваемые реагенты 1–3 можно расположить в следующий ряд по убыванию реакционной способности по отношению к ортоборной кислоте: $(NH_2)_3C_3N_3 > H_3C_3N_3O_3 > (NH_2)_2CO$.

В работе³³³ делается вывод, что замена $(NH_2)_2CO$ на меламина в многостадийной карбамидной технологии способствует (ввиду его высокой реакционной способности по отношению к H_3BO_3) снижению стадийности, а замена карбамида на циануровую кислоту — уменьшению выделения NH_3 , т. е. повышению экологической чистоты процесса.

V. Карбонитриды бора

Синтез ряда слоистых ТР на основе графита и г-BN-карбонитридов бора^{188, 337, 338} инициировал исследования их электронных спектров, предпринимались также попытки теоретического моделирования мотивов атомного упорядочения в данных системах.^{339–341}

Методом гауссовых орбиталей ЛКАО (ГО ЛКАО)³⁴² рассчитан³³⁹ кластер, составленный тремя шестиугольниками монослоя г-BN, в которых «центральный» атом азота заменен на углерод. Предполагалось (с учетом атомных радиусов N, C), что атом углерода расположен над плоскостью г-BN на расстоянии $0.76 \text{ \AA}$. С помощью найденной константы сверхтонкого взаимодействия с ядром ^{13}C (~ 1.8 Гс) стало возможным качественно объяснить величину расщепления ЭПР-спектра нитрида бора, обогащенного углеродом.^{343, 344}

Рассматривая карбонитрид бора состава BC_2N как двумерный кристалл, автор работы³⁴⁰ провел зонные РМХ-расчеты монослоев BC_2N для трех различных взаимных положений атомов-компонентов в узлах выбранной в качестве элементарной 8-атомной плоской ячейки (рис. 24). Межслоевые взаимодействия не учитывались. Найдено, что в зависимости от типа упорядочения резко меняются проводящие свойства системы. Так, на энергетической диаграмме π -подобных зон BC_2N со структурой I (см. рис. 24) запрещенная щель отсутствует, а для упорядоченных структур II, III (см. рис. 24, б, в) $\Delta E_g \approx 1.8$ и 2.9 эВ соответственно. Согласно фотоэмиссионным данным и результатам экспери-

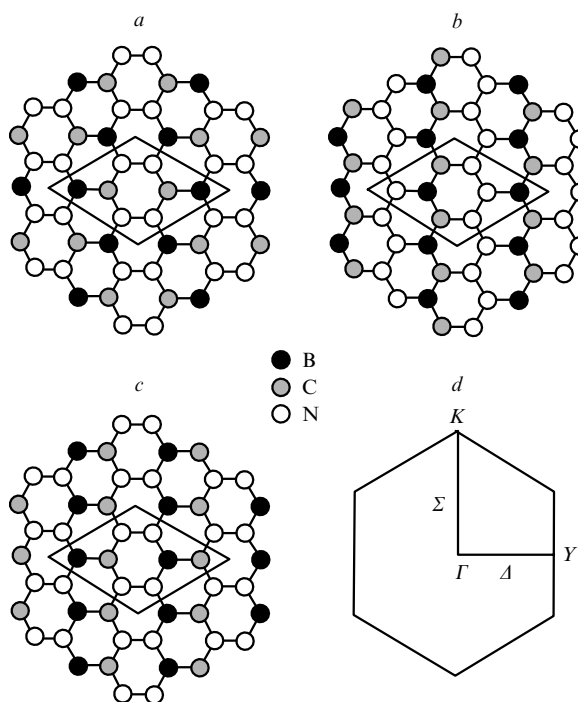


Рис. 24. Модели атомного упорядочения (*a–c*) атомов-компонентов в монослое карбонитрида бора; *d* — зона Бриллюэна, использованная для расчетов BC_2N .

Тип атомного упорядочения: *a* — *I*; *b* — *II*; *c* — *III*. Выделена элементарная ячейка.

ментов по проводимости,³⁴¹ твердый раствор BC_2N обладает металлоподобными свойствами, поэтому в работе³⁴⁰ утверждается, что для BC_2N наиболее вероятна структура типа *I*.

Проблема атомного упорядочения и его влияния на электронные свойства BC_2N рассматривалась также с помощью метода псевдопотенциала.³⁴¹ Обсуждены те же три модели структурного упорядочения в монослоях (см. рис. 24, *a–c*). Судя по величинам энергий сцепления и химической связи (табл. 7), наиболее стабильной следует считать форму *II*. Согласно расчетам фаза *I* должна проявлять металлические свойства, фазы *II*, *III* — полупроводниковые (рис. 25). Заметим, что использование модели двумерной структуры (неучет межслоевого взаимодействия) может существенно влиять на получаемые результаты. Так, в работах^{224, 307} показано, что межслоевые взаимодействия (в направлении *c* для g-BN , BC_3) на ~ 1 эВ увеличивают дисперсию π -зон, которые определяют проводящие свойства ТР. Следовательно, их описание требует проведения дальнейших расчетов с учетом указанного фактора.

Таблица 7. Энергии химической связи (E_b), когезии (E_{coh}) и величины запрещенной щели (ΔE_g) для карбонитрида бора BC_2N с различными структурами монослоев.³⁴¹

Структура ^a	E_b	E_{coh}	ΔE_g , эВ
	эВ на молекулу		
<i>I</i>	23.7	20.0	—
<i>II</i>	24.7	21.2	1.6
<i>III</i>	23.7	18.5	0.5

^a См. рис. 24.

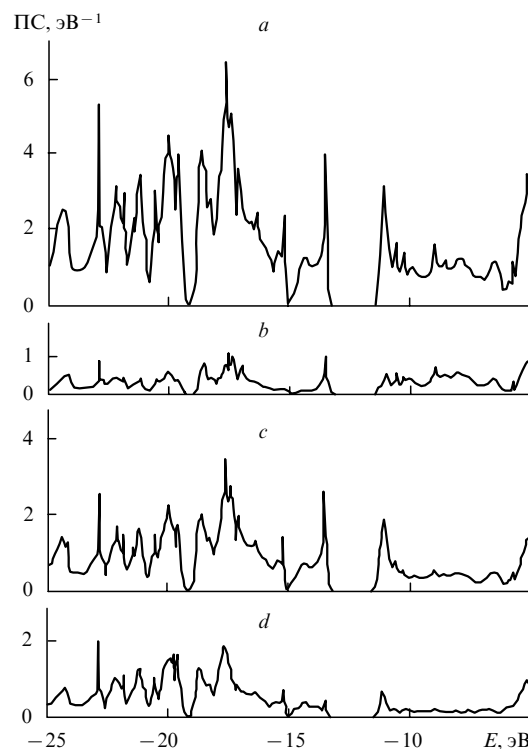


Рис. 25. Полная (*a*) и парциальные (*b–d*) плотности состояний BC_2N для атомного упорядочения по модели *II* (см. рис. 24).

Парциальная плотность состояния атома: *b* — B; *c* — C; *d* — N.

VI. Наноструктуры на основе бора, карбидов и нитридов бора

К наноструктурным материалам относятся метастабильные кластерные образования — наносферы, нанокластеры, нанотрубы. Быстрое развитие их химии и технологии обуславливается поиском новых веществ, не имеющих природных аналогов и отличающихся уникальными топологическими, сверхпроводящими, каталитическими и другими свойствами.^{345–349} Наибольший прогресс в этом направлении связан с синтезом и исследованием свойств углеродных наностержней — фуллеренов.^{348, 350–356}

Первые попытки теоретического обоснования возможности существования полиэдрических кластеров углерода (C_n) и углеводорода (C_mH_m) были предприняты авторами статьи³⁵⁷. В этой работе в рамках классической модели π -электронных систем и расчетов по методу Хюккеля рассмотрены структура электронных оболочек и резонансные энергии ненасыщенных группировок C_{20} и C_{60} — карбододекаэдра и карбо-*s*-икосаэдра. В последующих многочисленных публикациях^{358–370} обсуждены особенности электронного строения C_{60} -футболлена, его изомеров, большого числа высших фуллеренов, предприняты попытки интерпретации их строения и свойств (см., например, обзор³⁷¹). Для сферических фуллеренов C_n с большим числом атомов углерода ($n > 78$, гигантские фуллерены) предложен^{372–375} ряд достаточно сложных структур (так называемые баррелены, капсульты, торены и др.). В работах^{376–378} обсуждены свойства углеродных цилиндрических макромолекул (тубулены) и нитевидных кристаллов, сформированных на основе нанотрубок.

В последнее время одновременно с развитием технологий получения новых наноматериалов заметные успехи достигнуты в квантовой химии наноструктур, формируемых с участием или на основе бора и его соединений с неметаллами.

Хорошо известны попытки модификации свойств (в том числе сверхпроводящих) твердофазных C_n -фуллеренов путем введения в их структуру примесей внедрения — щелочных металлов, выступающих в качестве доноров электронов.^{364, 379–382} Обратный эффект — допирование углеродных фуллеренов дырками — может быть достигнут при частичном замещении $B \rightarrow C$,³⁸³ либо при внедрении примеси галогенов.³⁸⁴

Роль бора — «дырочного донора» — в формировании электронных свойств кристалла BC_{59} изучена неэмпирическим зонным методом.³⁸⁵ Расчеты равновесной постоянной решетки (a_0) показали, что замещение $B \rightarrow C$ приводит к сжатию полиэдра BC_{59} (относительно C_{60}) и изменению a_0 от 14.2 для C_{60} (см.³⁸⁶) до 13.5 Å для BC_{56} . Распределение ПС в области валентной зоны для C_{60} -фуллерена³⁸⁰ и BC_{59} подобны, исключение составляет дополнительный частично заполненный максимум вблизи поверхности Ферми (рис. 26, а), составленный состояниями бора с примесью $C2p$ -состояний π -типа ближайших к бору атомов углерода. Формирование указанных состояний (сходных с акцепторными уровнями в обычных полупроводниках) наглядно прослеживается на карте полной зарядовой плотности (рис. 26, б). Следовательно, введение бора в состав твердофазного C_{60} будет сопровождаться «металлизацией» последнего за счет образования в его валентном спектре примесных акцепторных состояний. Оценочные расчеты показали,²⁸⁵ что указанный процесс будет экзотермическим; наиболее вероятно получение «смешанного» C_{60}/BC_{59} -фуллерена.

Замещение $B \rightarrow C$ приводит к уменьшению концентрации электронов (в расчете на «молекулу» C_{60}) и система BC_{59} обладает уже открытой электронной оболочкой. Увеличение «электронного дефицита» при повышении содержания бора будет определять прогрессирующие трудности при попытках получения богатых бором фуллеренов B_xC_{60-x} .

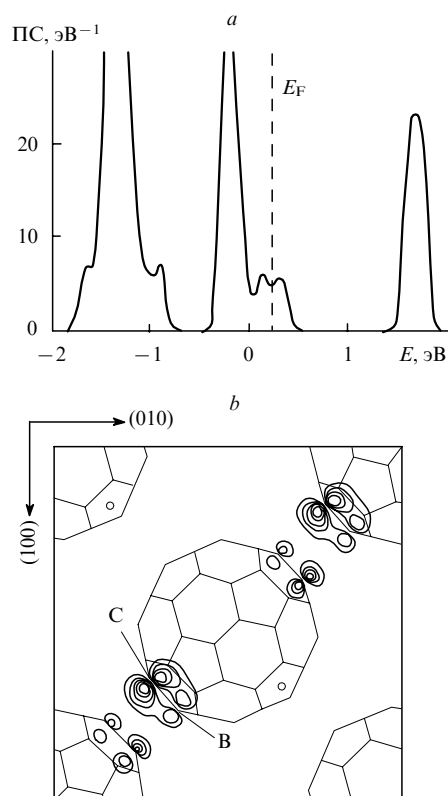


Рис. 26. Полная плотность состояний BC_{59} (а) и изоэлектронные контуры зарядовой плотности (в энергетическом интервале $E_F - 0.1$ эВ) (б).

Электронные свойства смешанных полиэдрических кластеров $B_nC_mN_k$ рассматривались в ряде работ^{387–396}. Так, в исследовании³⁸⁷ рассчитаны теплоты образования B_2C_{58} , $C_{58}N_2$, $BC_{58}N$, $B_{24}C_{12}N_{25}$ и $B_{30}N_{30}$, использующиеся при обсуждении стабильности данных группировок по отношению к C_{60} .

Авторы работы³⁹⁷, приняв во внимание изoeлектронность молекулы BH и атома углерода, высказали предположение о возможности получения наносфер на основе BH — структурных аналогов углеродных фуллеренов. Для этого можно использовать лазерную абляцию слоистых графитоподобных боридов щелочноземельных металлов в атмосфере водорода. Отметим, что идея синтеза стабильных борогидридных кластеров восходит к ранним концепциям Лонге-Хиггинса и Робертса,⁴⁹ предложивших на основе представлений теории МО так называемое «правило $(n+1)$ ». В соответствии с этим правилом можно определить электронную концентрацию для устойчивых борогидридов состава $B_nH_n^{2-}$ как систем с замкнутыми электронными оболочками.

Для проверки предположения авторов работы³⁹⁷ в рамках теории функционала локальной электронной плотности были сделаны³⁹⁸ оценки относительной стабильности аналога C_{60} — $(BH)_{60}$, а также $(BH)_{32}$, $(BH)_{12}$ и некоторых гомологов этих систем. Анализ показывает, что борогидридные наноконфлекс более устойчивы в ионном состоянии, их устойчивость также возрастает с уменьшением среднего радиуса поперечного сечения группировки (табл. 8).

Таблица 8. Энергия когезии кластеров на основе BH и углерода³⁸⁹.

Кластер	$-E_{coh}$, эВ	Кластер	$-E_{coh}$, эВ
$B_{12}H_{12}$	9.37	$B_{12}H_{12}^{2-}$	9.98
$B_{32}H_{32}$	9.29	$B_{32}H_{32}^{2-}$	9.44
$B_{60}H_{60}$	8.82	$B_{60}H_{60}^{2-}$	8.86
C_{60}	8.50		

Своими необычными механическими и проводящими свойствами наряду с наносферами, выделяются нанотрубы (НТ) — коаксиально ориентированные волокна, образующие игольчатые кристаллы.

Теоретически системы, подобные упомянутым выше, можно рассматривать как набор НТ диаметром несколько нанометров. Каждая НТ может быть получена свертыванием соответствующей планарной атомной сетки и будет характеризоваться диаметром и типом геликоидального упорядочения (хиральностью). Если конструировать НТ указанным образом, то их диаметр (d) и хиральность можно описать вектором (рис. 27)

$$\vec{c}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2,$$

это так называемые (n,m) -НТ, тогда

$$d = \frac{|\vec{c}_h|}{\pi} = a \frac{(3(n^2 + m^2 + nm))^{1/2}}{\pi},$$

где a — межатомные расстояния в плоской сетке.

Исследования, проведенные для графитовых НТ,^{372, 399–406} выявили зависимость электронных свойств последних от диаметра и хиральности. Например, тип проводимости меняется от полупроводникового до металлического в зависимости от d .

В работах^{407–409} предприняты попытки прогнозировать электронные свойства ряда наноразмерных трубчатых структур, которые можно сформировать на основе известных слоистых борогидридных фаз с гексагональной решеткой — $g-BN$, BC_3N и BC_3 .

Электронное строение боронитридных нанотрубок в рамках метода сильной связи Слэтера — Костера⁴¹⁰ рассмотрено

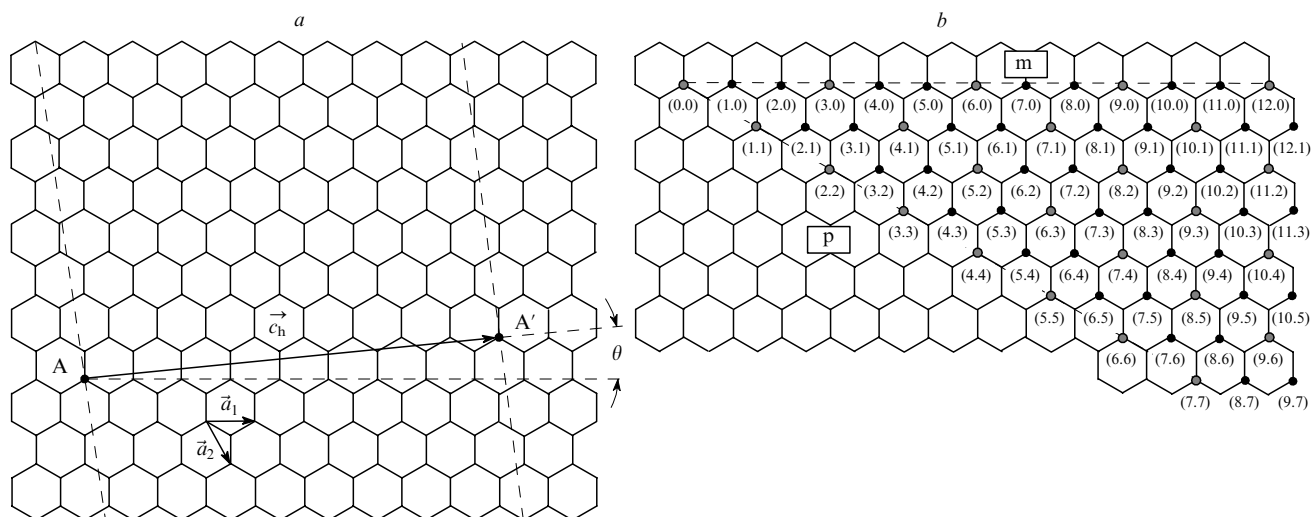


Рис. 27. Схема, иллюстрирующая выбор вектора $\vec{c}_h$, определяющего диаметр и хиральность нанотрубок, формируемых сверткой монослоев (совмещаются точки A, A') (a) и возможные векторы для хиральных графитовых нанотрубок (b). m — металлический, p — полупроводниковый характер нанотрубки.⁴⁰¹

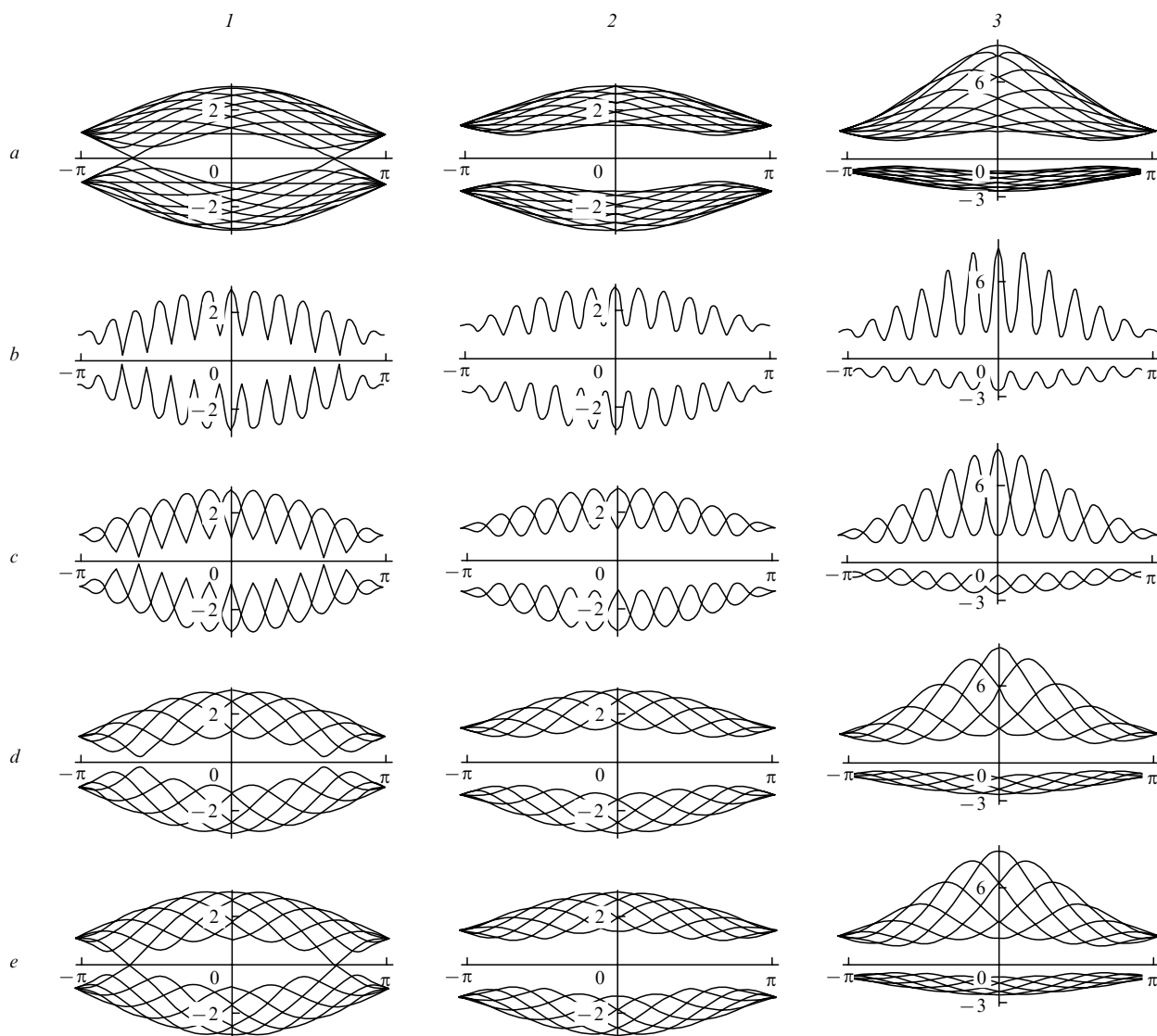


Рис. 28. Энергетические зоны для углеродных (1) и BN (2, 3) нанотрубок со структурными индексами (n,m). (n,m): a — (12,0); b — (12,1); c — (12,2); d — (6,5); e — (6,6); 1,2 — расчет методом Хюккеля; 3 — π -зоны нанотрубок BN, расчет расширенным методом Хюккеля.

в работе⁴⁰⁷. С учетом специфики химической связи в г-BN (значительного вклада ионной составляющей) электронные свойства НТ на его основе должны быть менее чувствительны к их размерам и структуре, чем такие же свойства НТ на основе графита; это имеет большое технологическое значение при синтезе соответствующих наноматериалов с заданными параметрами. Показано,⁴⁰⁷ что все рассмотренные НТ являются полупроводниками с величиной ЗЩ, изменяющейся от ~ 4.5 до 1.0 эВ с уменьшением радиуса трубы. Такое изменение можно соотнести с изменением ΔE_g г-BN под воздействием внешнего давления (см. раздел IV). Менее чувствительными к вариации радиуса являются хиральные (n,m) -НТ в отличие от $(n,0)$ -НТ. Кроме того, $(n,0)$ -НТ — полупроводники с прямой ЗЩ (переход $(\Gamma-\Gamma)$), тогда как (n,m) -НТ имеют непрямую ЗЩ (переход $\Delta-\Gamma$). Изменение хиральных углов θ (см. рис. 27) наиболее заметно для труб малого диаметра, тогда как НТ с $d > 12$ Å имеют широкую ЗЩ, и ее величина мало зависит от хиральности. Качественно данную ситуацию можно объяснить тем, что при малых радиусах НТ расстояние между диаметрально расположенными атомами бора и азота сопоставимо с межслоевыми расстояниями в г-BN, и его изменение (в зависимости от хиральности: $d(4,0) = 6.4$ Å и $d(4,4) = 10.6$ Å) будет существенно отражаться на степени прямого взаимодействия указанных атомов между собой.

Отмеченную трансформацию энергетических зон нанотруб г-BN в зависимости от их структуры наглядно иллюстрирует рис. 28, на котором приведены результаты расчетов⁴¹¹ нанотруб г-BN по методу Хюккеля и зонные состояния изоструктурных углеродных квазиодномерных систем.

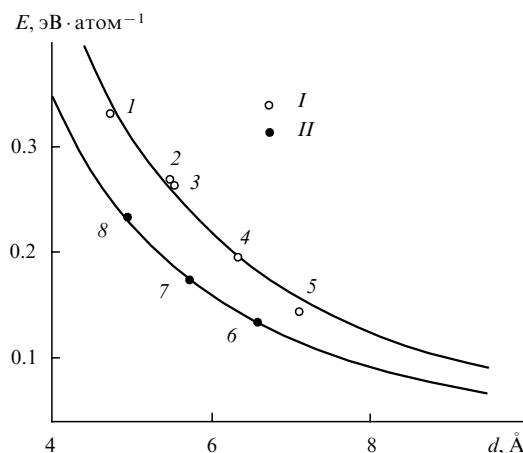


Рис. 29. Энергия деформации для нанотруб на основе BC_3 (I) и графита (II). (n,m) : 1 — (6,0); 2 — (7,0); 3 — (4,4); 4 — (8,0); 5 — (9,0); 6 — (4,0); 7 — (2,2); 8 — (3,0).

Электронная структура НТ на основе высшего карбида бора BC_3 изучена в работе⁴⁰⁹. Для оценки механических свойств нанотруб BC_3 проведены расчеты энергий их упругой деформации, значения которой оказались меньше, чем для НТ на основе графита (рис. 29). Это может свидетельствовать о большей стабильности нанотруб BC_3 .⁴⁰⁹

Зонная структура $(n,0)$ -НТ BC_3 ($n = 3, 4, 5, 6$) представлена на рис. 30. Видно, что с увеличением диаметра НТ тип

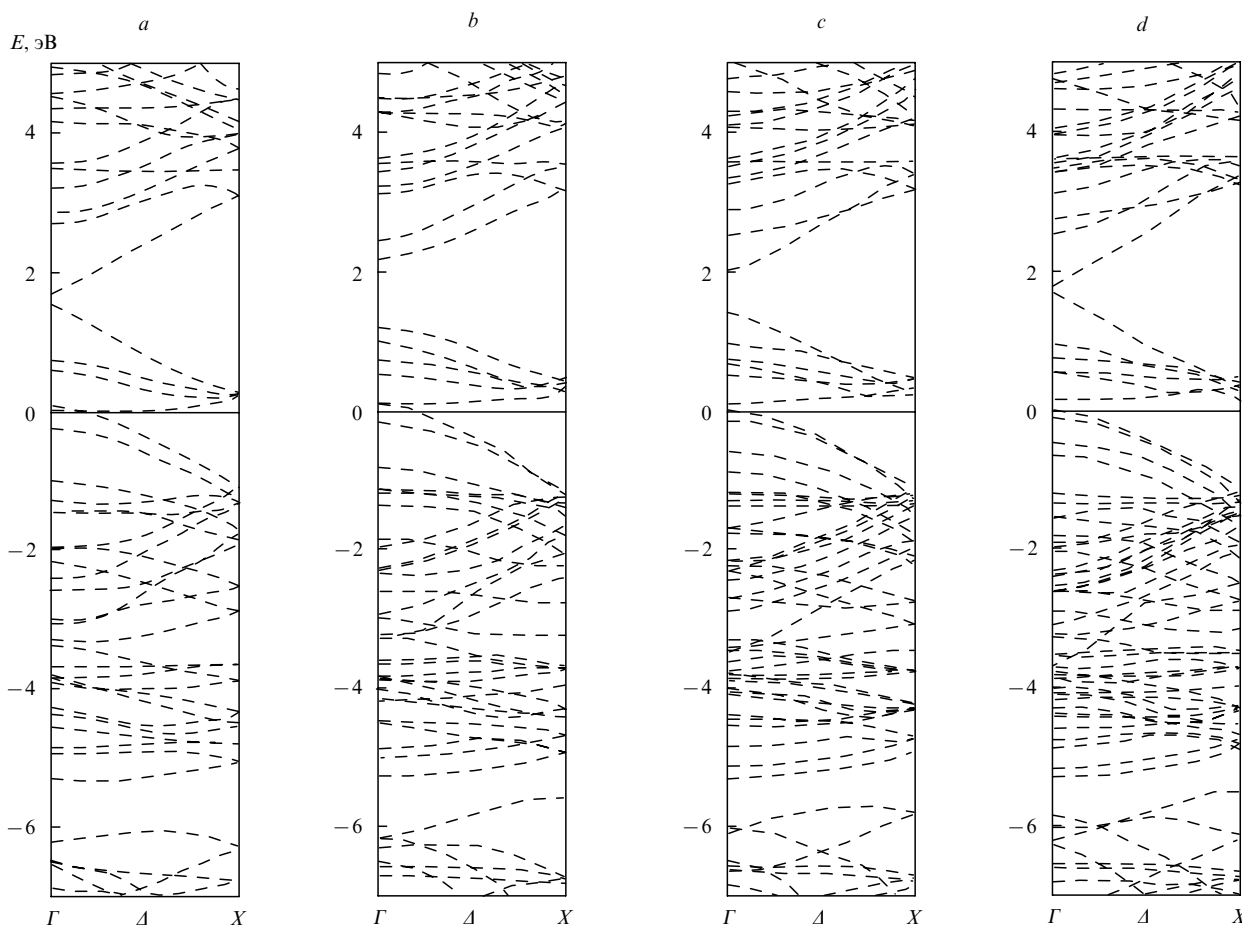


Рис. 30. Зонная структура нехиральных нанотруб BC_3 в зависимости от их диаметра. (n,m) : а — (3,0); б — (4,0); в — (5,0); д — (6,0).

проводимости будет меняться от металлического к полупроводниковому. Данный эффект связан с заметными отклонениями (для НТ малого диаметра) углов между отдельными связями от 120° ; в результате σ -взаимодействия образуются за счет как sp^2 -, так и sp^3 -гибридизации. Последний тип гибридизации определяет энергетику границ валентной и зоны проводимости, т. е. величину ЗЩ. С ростом диаметра НТ углы между связями приближаются к таковым в плоских сетках (120°), а ΔE_g для НТ — к величине ЗЩ в монослоях BC_3 . Более корректное изучение нанотрубок BC_3 должно включать рассмотрение не только единичных, но и систем коаксиальных НТ, которые могут быть получены сверткой нескольких сеток карбида бора.⁴⁰⁹ Это обусловлено тем, что межслоевое взаимодействие играет решающую роль в формировании проводящих свойств карбида.²²⁴

Как известно,³⁴¹ плоские сетки карбонитрида бора BC_2N , в зависимости от типа упорядочения атомов-компонентов могут проявлять металлические либо полупроводниковые свойства. Поэтому можно ожидать, что при свертке монослоев BC_2N с типами упорядочения *I* и *II* (см. рис. 24, *a*, *b*) в цилиндры будут образовываться НТ с существенно различными свойствами. Геометрия (n,n) -нанотрубок BC_2N типа *I* и *II* при $n = 4$ приведена на рис. 31. Расчеты методом сильной связи⁴⁰⁸ свидетельствуют, что зонные структуры НТ малых диаметров ($n = 2$) сохраняют свойства проводимости, присущие исходным монослоям, однако для (n,m) -НТ типа *I* в зависимости от диаметра и хиральности возможна (как и для графитовых НТ) смена типа проводимости от металлического до полупроводникового. Авторы работы⁴⁰⁸ предполагают, что наиболее устойчивыми будут (n,n) -НТ типа *II*, атомная конфигурация которых (см. рис. 31) обеспечивает возникновение максимального числа наиболее прочных C—C- и B—N-связей.

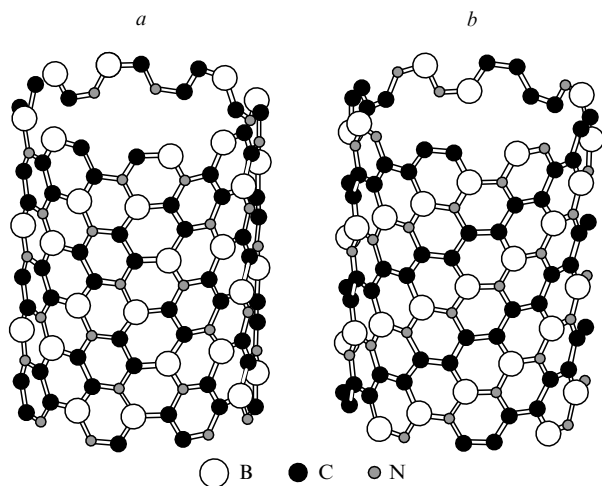


Рис. 31. Возможные атомные геометрии нанотрубок на основе гексагонального карбонитрида бора.

Тип атомного упорядочения в исходных монослоях: *a* — *I*; *b* — *II*.

Авторы работы⁴⁰⁸ обращают внимание на анизотропию проводимости монослоев BC_2N . Они предполагают возможность возникновения круговых токов для хиральных НТ, образуемых на основе монослоев. Такие НТ могут играть роль нанокатушек. Много вопросов, требующих теоретического описания, связано с капиллярным эффектом в борсодержащих нанотрубках. Большое значение имеет микроскопическое моделирование влияния разнообразных примесей и структурных нарушений на свойства нанотрубок, которые могут возникать при их синтезе.

Один из случаев нарушения «идеальности» нанотрубок BC_2N рассмотрен в работе⁴⁰⁸. В расчете примесные атомы

углерода замещали атомами азота или бора. Отмечено, что при замещении $C \rightarrow N$ в энергетическом спектре системы возникает акцепторный уровень на ~ 0.03 эВ выше верхнего края ВЗ, тогда как при замене $C \rightarrow B$ генерируется донорный уровень ниже края зоны проводимости. Следовательно, тип проводимости полупроводниковых карбонитридных НТ (*n*- или *p*-типа) может регулироваться направленным изменением их стехиометрии, когда электронная либо дырочная концентрация могут повышаться для составов $B_{1-x}C_{2+x}N$ либо $BC_{2+x}N_{1-x}$ соответственно.

Отметим, что в последнее время опубликован ряд работ, посвященных вопросам синтеза как трубчатых углеродных наноструктур, содержащих примеси замещения (бор, азот),^{412,413} так и боронитридных НТ.^{414–417} В работе⁴¹⁷, в частности, обсуждается топология концевых групп НТ.

VII. Фосфиды и арсениды бора

Среди известных^{5,7,10,22,32} фосфидов и арсенидов бора наиболее изученными^{258,293,295,297,302,306,418–423} являются сфалеритоподобные ВР и ВAs, относящиеся к группе III–V-полупроводников. Зонные структуры ВР и ВAs (рис. 32) типичны для соединений упомянутой группы. Валентная зона включает низкоэнергетическую подполосу преимущественно *s*-состояний, отделенную энергетической щелью от зоны гибридных *p-p*-состояний, причем дисперсия $E(k)$ для ВAs гораздо больше, чем для ВР. Основное внима-

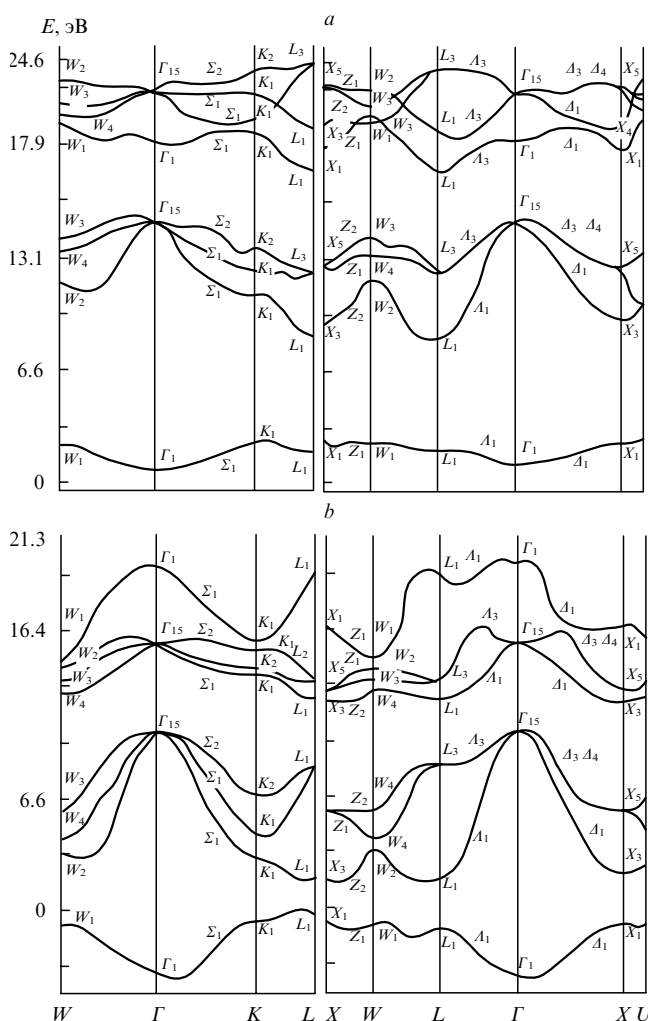


Рис. 32. Валентные зоны сфалеритоподобных ВР (*a*) и ВAs (*b*). Расчет методом ППВ.⁴²³

ние в упомянутых работах уделялось оценкам величины ЗЩ, о порядке которой можно судить, используя данные табл. 9. Видно, что для прямой ЗЩ при $BP \rightarrow VAs$ -переходе ΔE_g для не прямой ЗЩ уменьшается на ~ 1.1 эВ и увеличивается на ~ 0.2 эВ.

Таблица 9. Результаты теоретических расчетов и экспериментальные значения прямой (ΔE_g^p) и не прямой (ΔE_g^{np}) запрещенной щели, решеточной постоянной (a) и объемного модуля (B_0) для BP и VAs.

Параметр	Расчет	Эксперимент	Ссылки
<i>Результаты для BP</i>			
ΔE_g^p , эВ	5.0	—	297
	4.0	—	423
ΔE_g^{np} , эВ	6.2	2.0	424, 426
	6.0	2.1	425, 427
	4.2	2.0	418, 230
	2.2	2.4	297, 428
	2.4	—	423
a , Å	4.60	4.54	315, 431
B_0 , ГПа	171	173	315, 431
<i>Результаты для VAs</i>			
ΔE_g^p , эВ	3.6	—	421
	4.2	—	423
ΔE_g^{np} , эВ	1.6	1.5	421, 429
	1.3	1.4	423, 430
a , Å	4.83	4.78	315, 431
B_0 , ГПа	149	—	315

Расчеты оптических свойств^{258, 295, 297, 302, 306, 418–423} позволяют достаточно надежно интерпретировать экспериментальные результаты. Наиболее интенсивный пик $\epsilon_2(\omega)$ для BP обусловлен междзонным переходом $X_{5v} \rightarrow X_{3c}$, следующий по интенсивности — переходом $\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{15c}$.⁴²³ Максимум с энергией 5.7 эВ соответствует переходу $L_{3v} \rightarrow L_{1c}$. Для VAs основной пик $\epsilon_2(\omega)$ можно отнести⁴²³ к переходу $L_{3v} \rightarrow L_{1c}$, следующий (как и для BP) определяется переходом $\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{15c}$.

Зонные расчеты объемных модулей, решеточных постоянных BP, VAs проведены в работе⁴²³; расхождение с экспериментом не превышает $\sim 1.5\%$ (см. табл. 9).

Нам известна лишь одна работа⁴³², в которой методом РЭС изучена более сложная система — BP_xAs_{1-x} . Сопоставлением параметров $PL_{2,3}$, PK_β и BK_α -спектров TP с соответствующими данными РЭС для BP и VAs (см.^{81, 433–436}) установлено,⁴³² что наряду с РЭС-максимумами, отражающими $P3s, 3p - B2p$, $P3s, 3p - B2s$ и $P3p - B2p$ -взаимодействия, в спектрах $PL_{2,3}$, PK_β и BK_α квазибинарной системы BP–VAs фиксируется дополнительная субструктура, которую можно связать⁴³² с образованием прямых P–As-взаимодействий.

Сведения об электронной структуре иных фаз, образующихся в системах B–(P, As), ограничиваются данными РЭС (для $B_{12}P_2$ (см.^{81, 436})) и расчетами $B_{12}P_2$ и $B_{12}As_2$, выполненными методами ППВ,⁵³ сильной связи¹¹⁰ и псевдопотенциала.⁴³⁷ Согласно данным работы¹¹⁰, электронное строение $B_{12}P_2$ и $B_{12}As_2$ близко к таковому для α - B_{12} . Эти фазы имеют плоские валентные зоны, величины не прямой ЗЩ составляют ~ 2.5 ($B_{12}P_2$) и ~ 2.3 эВ ($B_{12}As_2$).

VIII. Оксиды бора

Среди описанной в литературе^{5, 7, 14, 32, 34} довольно многочисленной группы оксидов бора и его более сложных кислородсодержащих соединений методами РЭС, ОЭС, РФС

исследованы ЭЭС триоксида бора B_2O_3 ^{131, 238, 241, 438–443} и борной кислоты H_3BO_3 ,^{131, 241, 438, 444} имеющих достаточно близкие кристаллографические характеристики и играющих важную роль, в частности, в технологии синтеза борсодержащих стекол.

При начальном изучении BK_α -спектров эмиссии и поглощения B_2O_3 ^{131, 238, 438–441} выявлен ряд спектральных максимумов, отражающих^{399–402} примешивание состояний бора к $O2s$ - (длинноволновой спутник РЭС) и $O2p$ -подполосам. Селективные максимумы абсорбционных спектров объясняются экситонным механизмом их формирования. Данная интерпретация получила качественное подтверждение в полуэмпирических кластерных расчетах методом ППДП минимальных группировок, имитирующих B_2O_3 (кластеры BO_3^{3-} , BO_3V) и H_3BO_3 (кластер H_3BO_3).⁴⁴⁵ В частности, согласно данным работы⁴⁴⁵, низкоэнергетический пик поглощения связан с возбуждением $B1s$ -электронов и их переходом на вакантную $2a_2$ -МО (в системе МО фрагмента BO_3^{3-}), составленную $2p_z$ -орбиталями бора. Следующие по энергии широкие подполосы поглощения могут быть определены подзонами $B2p_{x,y}$ -состояний.

Комплексное исследование B_2O_3 и H_3BO_3 методами РЭС, ОЭС и РФС выполнено в работе²⁴¹. Сравнение измеренных энергий связи внутренних $B1s$ -уровней в триоксиде с расчетными МО-данными⁴⁴⁵ позволило оценить эффективные заряды на атомах В (+0.6 е). Рис. 33 иллюстрирует структуру валентной полосы B_2O_3 . На рисунке приведены РФС и (О,В) K_α рентгеноэлектронные спектры, четко фиксирующие две основные занятые подполосы: нижняя составлена вкладками $O2s$ - и $B2s$ -состояний, верхняя — имеет смешанный тип $B2s - O2p - B2p$. Уровень Ферми совпадает с коротковолновым максимумом BK_α -спектра.

Следует отметить, что РФ-спектр практически не отражает вклады $B2p$ -состояний в ВЗ, что связано с малым значением сечения фотоионизации $B2p$ -состояний (0.0002) в сравнении с остальными: 0.0193 ($O2p$), 0.022 ($B2s$) и 0.1405 ($O2s$).⁴⁴⁶ Два пика РФ-спектра с энергиями 10.7 и 6.9 эВ соответствуют пикам (11.5 и 7.2 эВ) OK_α -РЭС и образуют дублетную полосу II (см. рис. 33), перекрывающуюся с широкой подполосой с максимумом 14.4 эВ (пик I). С учетом значений сечений фотоионизации последнюю подполосу можно связать с $B2s$ -состояниями. Сопоставление интенсивностей пиков I и II, полученных экспериментально, с теоретическими значениями, рассчитанными в предположении атомных и гибридных sp^2 -конфигураций атомов-компонентов, дает возможность²⁴¹ предположить наличие ковалентных связей в плоских слоях, составленных атомами треугольниками (структура B_2O_3 описана, например, в работах^{447–449}) и образующихся в основном в результате перекрывания $B2p$ -, $O2p$ - и $B2s$ -функций.

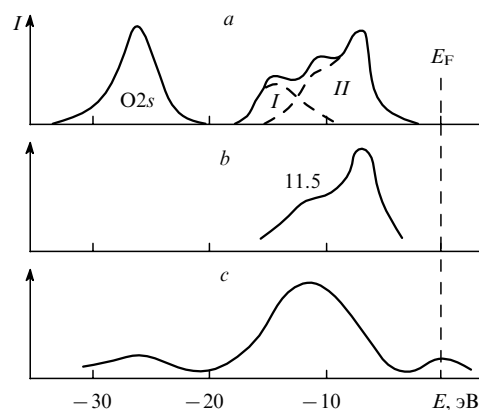


Рис. 33. РФС (a) и рентгеновские эмиссионные OK_α - (b) и BK_α - (c) спектры B_2O_3 .

Результаты исследования B_2O_3 и H_3BO_3 методом вторичной ионной масс-спектропии²⁴¹ указывают на ослабление отдельных В—О-связей в борной кислоте в сравнении с триоксидом, что может быть связано с образованием дополнительных взаимодействий О—Н в H_3BO_3 .

Оже-спектры B_2O_3 и H_3BO_3 (рис. 34) содержат шесть четко выделенных пиков.^{241, 450} В исследовании²⁴¹ с использованием значений энергий связи внутренних и валентных состояний проведены расчеты возможных оже-переходов *KLL*, включая межатомные. Показано, что пики 5, 6 обусловлены несколькими возможными переходами *KLL*, а низкоэнергетические пики 1–4 — плазмонной природой их формирования. Более узкие пики для H_3BO_3 могут свидетельствовать, по мнению авторов работы²⁴¹, о более простой структуре ВЗ борной кислоты, чем B_2O_3 .

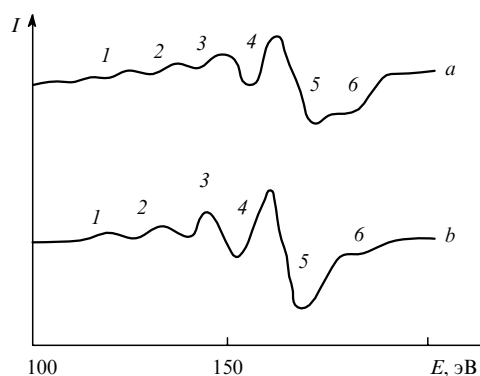


Рис. 34. Дифференциальные ОЭС B_2O_3 (a) и H_3BO_3 (b). 1–6 — см. текст.

Дальнейшие исследования BK_x -спектров B_2O_3 предприняты в работах^{443, 444}. Подтверждена характерная трехпиковая структура спектра, проведена его интерпретация. Низкоэнергетический максимум (спутник BK_x , отстоящий от основного на ~ 14.5 эВ) образован⁴⁴⁴ за счет вкладов *p*-состояний эмиттирующего центра в $O2s$ -подполосу. Высокоэнергетическая субструктура BK_x -спектра, совпадающая с краем полосы поглощения, имеет «резонансную» природу,⁴⁴⁴ и в ее формировании принимают участие орбитали, относящиеся (в невозбужденном состоянии) к виртуальным уровням π^* -симметрии.

В качестве подтверждения последнего приводится⁴⁴⁴ сравнительный анализ BK_x -полос для ряда минералов ($AlBO_3$, $Be_2(BO_3)OH$, $Mg[(OH)_3BO_3(OH)_3]$, $CaB_2Si_2O_8$, BPO_3), из которых два первых содержат бор в тригональной, остальные — в тетрагональной координации. В BK_x -спектрах четко фиксируется интенсивный высокоэнергетический спутник для КЧ = 3 (нижние свободные состояния σ^* - и π^* -симметрии), тогда как при КЧ = 4 (свободные состояния лишь σ^* -симметрии) данный спектральный максимум практически отсутствует.

В работе⁷⁷ приведен BK_x -спектр субоксида бора состава $B_{13}O_{12}$, в структуре которого атомы кислорода образуют цепи О—В—О между икосаэдрами B_{12} .⁴⁵¹ В результате эмиссионная линия субоксида оказывается подобной таковой для α - B_{12} ; при этом ширина BK_x -полосы $B_{13}O_{12}$ оказывается на ~ 0.3 эВ меньше, чем для кристаллического α -бора.

Несомненно, более детальное описание природы химической связи, тонких особенностей ЭЭС оксидов бора требует проведения их квантовохимических расчетов.

IX. Заключение

В обзоре представлены основные данные по некоторым, наиболее изученным методами квантовой химии классам

твердофазных соединений бора с неметаллами. Не меньший интерес представляют фундаментальные и технологические свойства других боридов неметаллов в кристаллической или молекулярной формах — гидриды (бораны), галогениды, силициды бора.

Изучение свойств рассмотренных нами боридов, а также их использование в поиске новых высокoeffективных материалов интенсивно продолжаются. Об этом можно судить, в частности, по кругу проблем, обсуждавшихся на международном симпозиуме по бору и боридам, среди которых были следующие: исследования в области аморфного состояния бора, бора, допированного различными примесями (в том числе переходными и редкоземельными металлами), аморфных сплавов бора; роль неметаллических боридов в тонкопленочных технологиях, проблемы нанесения и функциональные свойства борсодержащих покрытий; политипизм боридов, факторы, определяющие образование политипов; ультрадисперсные, монокристаллические бориды и их свойства; создание сверхтвердых материалов, полифункциональной керамики (системы B_4C — TiB_2 , Al — B — C , Al — B — Ti и др.), двух- и многослойных композиционных материалов с участием боридов.

Эти тенденции в развитии исследовательских программ в области материаловедения боридов будут, на наш взгляд, определять в ближайшее время приоритетные направления в развитии теоретических квантовохимических моделей, методов описания и прогноза свойств боридов.

Литература

1. Г.В.Самсонов, Л.Я.Марковский, А.Ф.Жигай, М.Г.Валяшко. *Бор, его соединения и сплавы*. Изд-во АН УССР, Киев, 1960
2. Бор. (Под ред. Г.С.Жданова, В.А.Эпельбаума, Н.Г.Севастьянова). Госхимиздат, Москва, 1958
3. F.N.Horn. *Boron*. Plenum, New York, 1960
4. А.А.Немордук, З.К.Каралова. *Аналитическая химия бора*. Наука, Москва, 1964
5. М.Г.Васильева, В.М.Лалыкина, Н.А.Махарашвили. *Анализ бора и его неорганических соединений*. Атомиздат, Москва, 1965
6. W.Klein. In *Boron*. PWN, Warszawa, 1970
7. *The Chemistry of Boron and its Compounds*. (Ed. E.L.Muetterties). Wiley, New York, 1967
8. Бор: получение, структура и свойства. (Под ред. Ф.И.Тавадзе). Наука, Москва, 1970
9. H.J.Goldschmidt. *Interstitial Alloys. Vol. 1*. Butterworths, London, 1967
10. T.Lundstrom, S.Lundqvist. *Borides, Silicides, and Phosphides*. Methuen, London, 1965
11. B.Post, F.W.Glaser. *Refractory Binary Borides*. Interscience, New York, 1963
12. Г.В.Самсонов, Я.С.Уманский. *Твердые соединения тугоплавких металлов*. Металлургиздат, Москва, 1957
13. R.Greatrex. *Annu. Repts. Progr. Chem.*, **81A**, 29 (1984)
14. Ю.Б.Кузьма. *Кристаллохимия боридов*. Вища школа, Львов, 1983
15. *Boron-Rich Solids. AIP Conference Proceedings*. (Eds D.Emin, F.Aselage, C.L.Beckel). American Institute Physics, New York, 1968. № 140
16. D.Emin. *Phys. Today*, **40**, 55 (1987)
17. *Boron: Synthesis, Structure and Properties*. (Eds J.A.Kohn, W.E.Nyc, G.K.Galae). Plenum, New York, 1960
18. T.Serebryakova. *J. Less-Common Met.*, **67**, 499 (1979)
19. *Высокотемпературные карбиды*. (Под ред. Г.В.Самсонова). Наукова думка, Киев, 1975
20. *Гидриды: методы получения, свойства и области применения. Т. I, II*. Зинатне, Рига, 1984
21. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник*. (Под ред. Т.Я.Косолаповой). Металлургия, Москва, 1986
22. W.P.Pearson. *Handbook of Lattice Spacing of Structure and Structure of Metals and Alloys*. Pergamon Press, Oxford, 1967
23. W.G.Wyckoff. *Crystal Structures*. Wiley, New York, 1967

24. *General Introduction to Boron Chemistry*. (Ed. E.L.Muetterties). Wiley, New York, 1967
25. *Boron and Refractory Borides*. (Ed. V.J.Matkovich). Springer-Verlag, Berlin, 1977
26. *Synthesis and Properties of Boron Nitrides*. (Ed. J.J.Pouch, S.A.Alteroviz). Trans. Tech., Aedermannsdorf, Switzerland, 1990
27. *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology — Crystal and Solid State Physics*. (Ed. O.Madelung). Springer-Verlag, Berlin, 1972
28. *Бориды и материалы на их основе*. (Под ред. Т.Я.Косолаповой). Ин-т материаловедения АН УССР, Киев, 1986
29. 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
30. W.Y.Ching. *J. Am. Ceramic Soc.*, **73**, 3135 (1990)
31. Ю.Б.Кузьма, И.Ф.Чабан. *Двойные и тройные системы, содержащие бор*. Металлургия, Москва, 1990
32. Г.В.Самсонов, Т.И.Серебрякова, В.А.Неронов. *Бориды*. Атомиздат, Металлургия, 1976
33. Г.В.Самсонов, И.М.Виницкий. *Тугоплавкие соединения*. Металлургия, Москва, 1976
34. Т.И.Серебрякова, В.А.Неронов, П.Д.Пешев. *Высокотемпературные бориды*. Металлургия, Москва, 1991
35. W.N.Lipscomb. *Boron Hydrides*. Benjamin, New York, 1963
36. *Бориды и материалы на их основе*. (Под ред. Т.И.Серебряковой, Т.Я.Косолаповой, Г.Н.Макаренко). Ин-т проблем материаловедения АН Украины, Киев, 1994
37. In *Boron-Rich Solids. AIP Conference Proceedings*. (Eds D.Emin, T.Aselage, A.Switendick). American Institute Physics, New York, 1990. № 231
38. *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*. (Ed. R.Freer). Kluwer Academic, Dordrecht, 1990
39. *Proceedings of the 9th International Symposium Boron, Borides, and Related Compounds*. (Ed. H.Werheit). Univ. Duisburg, Duisburg, 1987
40. In *Boron. Landolt Boernstein, New Series, Group II (Semiconductors)*. (Eds O.Madelung, M.Schulz, H.Weiss). Springer-Verlag, Berlin, 1973. P. 17e
41. *Proceedings of the 11th International Symposium on Boron, Borides, and Related Compounds*. (Ed. H.Werheit). Univ. Tsukabuda, Tsukabuda, 1993
42. G.V.Samsonov. *Electron Technol.*, **3**, 9 (1970)
43. Г.В.Самсонов, Н.Ф.Прядко, Л.Ф.Прядко. *Электронная локализация в твердом теле*. Наука, Москва, 1976
44. A.W.Laubengayer, D.T.Hurd, A.E.Newkirk, J.L.Hoard. *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1924 (1943)
45. L.V.McCarty, J.S.Kasper, F.N.Horn. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4507 (1958)
46. B.F.Decker, J.S.Kasper. *Acta Crystallogr.*, **12**, 503 (1959)
47. J.L.Hoard. *Adv. Chem.*, **32**, 42 (1961)
48. V.I.Matkovich, Jr.R.Giese, J.Economy. *Z. Kristallogr.*, **122**, 116 (1965)
49. H.C.Longuet-Higgins, V.de Roberts. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **230**, 110 (1955)
50. W.L.Lipscomb, D.Brytton. *J. Chem. Phys.*, **33**, 275 (1960)
51. G.Bambakidis, R.P.Wagner. *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 1023 (1981)
52. U.Rossler. In *Boron. Vol. 2*. Plenum, New York, 1965. P.101
53. A.C.Switendick. In *Boron-Rich Solids. International Conference*. Albuquerque, New York, 1986. P.260
54. J.C.Slater, K.H.Johnson. *Phys. Rev. B, Solid State*, **5**, 844 (1972)
55. O.K.Golikova, M.M.Kazanin, V.M.Orlov. *J. Less-Common. Met.*, **67**, 363 (1979)
56. M.Schilfgaarde, W.A.Harrison. *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 1093 (1985)
57. W.A.Harrison. *Phys. Rev. B, Solid State*, **27**, 3592 (1983)
58. W.A.Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids*. Freeman, San Francisco, 1980
59. B.Sykja, S.Liwell. *Surf. Sci.*, **141**, 199 (1984)
60. B.Sykja, S.Liwell. *Surf. Sci.*, **156**, 650 (1985)
61. С.А.Просандеев, Ю.Б.Пацерно, В.П.Саченко. *Теор. эксперим. химия*, **5**, 601 (1984)
62. K.Schwarz. *Phys. Rev. B, Solid State*, **5**, 2466 (1972)
63. K.E.Spear. *Refractory Mat.*, 1976, **6**, 117 (1976)
64. R.Franz, H.Werheit. *Eur. Lett.*, **9**, 145 (1989)
65. R.Kawai, J.Weare. *J. Chem. Phys.*, **95**, 1151 (1991)
66. R.Car, M.Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2471 (1985)
67. W.Kohn, L.Sham. *Phys. Rev.*, **140A**, 1133 (1965)
68. К.Е.Соловьев, Е.М.Авербах, Я.А.Угай. *Физика твердого тела*, **26**, 114 (1984)
69. D.K.Remler, R.A.Madden. *Mol. Phys.*, **70**, 921 (1990)
70. P.Ballone, W.Andreoni, R.Car, M.Pirranello. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 271 (1988)
71. W.Andreoni, G.Postore. *Phys. Rev. B, Solid State*, **41**, 10243 (1990)
72. D.Hohl, R.O.Jones, R.Car, M.Pirranello. *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 540 (1987)
73. D.Hohl, R.O.Jones, R.Car, M.Pirranello. *J. Chem. Phys.*, **89**, 6823 (1988)
74. F.Perrot. *Phys. Rev. B, Solid State*, **23**, 2004 (1981)
75. O.K.Andersen. *Phys. Rev. B, Solid State*, **12**, 3060 (1975)
76. J.C.Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids*. McGraw-Hill, New York, 1965
77. Е.Р.Домашевская, Н.Е.Соловьев, В.А.Терехов, Я.А.Угай. *J. Less-Common Met.*, **47**, 189 (1976)
78. T.C.Collins, R.N.Euwema, G.G.Wepfer, A.B.Kunz. In *Elementary Excitations in Solids, Molecules, and Atoms*. (Eds J.T.Devreese, A.B.Kunz, T.C.Collins). Plenum, New York, 1974. P.117
79. D.W.Bullett. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **15**, 415 (1982)
80. H.Schoettke. *J. Less-Common Met.*, **91**, 159 (1983)
81. F.Bassani, D.Brust. *Phys. Rev.*, **131**, 1524 (1963)
82. F.H.Horn, E.A.Taft, D.W.Oliver. In *Proceedings of the 2nd International Symposium on Boron and Borides*. Plenum, New York, 1965. P.231
83. F.H.Horn. *J. Appl. Phys.*, **30**, 1611 (1959)
84. M.L.Cohen, V.Heine. *Solid State Phys.*, **24**, 37 (1966)
85. S.Lee, D.M.Bylander, L.Kleimann. *Phys. Rev. B, Solid State*, **42**, 1316 (1990)
86. Dond Li, Young-Nian Xu, W.Y.Ching. *Phys. Rev. B, Solid State*, **45**, 5895 (1992)
87. W.Y.Ching. *J. Am. Ceramic Soc.*, **73**, 3135 (1990)
88. H.Werheit, U.Kuhlman, N.E.Solov'ev, G.P.Triskarishvili, G.Tsagareishvili. In *The 10th International Symposium on Boron, Borides, and Related Compounds*. (Eds D.Emin, T.L.Aselage, A.C.Switendick). American Institute of Physics, New York, 1991. P.350
89. G.A.Samar, H.L.Tardy, E.L.Venturini, T.L.Aselage, D.Emin. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **36**, 780 (1991)
90. C.Mailhot, J.B.Grant, A.McMahan. *Phys. Rev. B, Solid State*, **42**, 9033 (1990)
91. Y.K.Vohra, K.E.Brister, S.Desgreniers, A.L.Ruoff, K.J.Chang, M.L.Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1944 (1986)
92. H.Olijnyk, S.Sikka, W.B.Holzappel. *Phys. Lett. A*, **103**, 263 (1984)
93. J.Z.Hu, I.L.Spain. *Solid State Commun.*, **51**, 263 (1984)
94. T.Kikegawa, H.Iwasaki. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **39**, 158 (1983)
95. T.Kikegawa, H.Iwasaki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**, 3417 (1987)
96. J.Jamieson. *Science*, **139**, 129 (1963)
97. Ю.Г.Зайнулин, С.И.Алямовский, А.И.Гусев, Г.П.Швейкин. *Влияние высоких давлений и температур на дефектные фазы внедрения*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1992
98. M.T.Yin, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B, Solid State*, **26**, 5668 (1982)
99. D.Schifert. *Phys. Rev. B, Solid State*, **19**, 806 (1979)
100. K.J.Chang, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B, Solid State*, **33**, 6177 (1986)
101. A.K.McMahan. *Physica B*, **139–140**, 31 (1986)
102. L.F.Mattheis, D.R.Hamann. *Phys. Rev. B, Solid State*, **34**, 2190 (1986)
103. R.J.Needs, R.M.Martin, O.H.Nielsen. *Phys. Rev. B, Solid State*, **33**, 2190 (1986)
104. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. (Eds S.Lundqvist, N.M.March). Plenum, New York, 1983
105. J.Ihm, A.Zunger, M.L.Cohen. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **12**, 4409 (1979)
106. O.H.Nielsen, R.M.Martin. *Phys. Rev. B, Solid State*, **32**, 3793 (1985)
107. D.R.Hamann, M.Schlueter, C.Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1494 (1979)
108. H.Skriver. *The LMTO Method*. Springer-Verlag, Berlin, 1984
109. *LASL Shock Hugoniot Data*. (Ed. S.P.March). Univ. California, Berkeley, 1980. P.24.
110. D.R.Armstrong, B.J.Perkins. *Theor. Chim. Acta*, **64**, 501 (1984)

111. J.L.Hoard, S.Geller, R.E.Hughes. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1892 (1951)
112. J.L.Hoard, R.E.Hughes, D.E.Sands. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4507 (1958)
113. G.Will, K.H.Kossobutski. *Z. Kristallogr.*, **142**, 387 (1975)
114. E.Amberger, K.Polborn. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31**, 949 (1975)
115. K.Ploog. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **32**, 981 (1976)
116. R.Naslain. In *Boron and Related Borides*. (Ed. V.I.Matkovich). Springer-Verlag, Berlin, 1977. P.139
117. W.Y.Ching, Y.-N.Xu, G.L.Zhao, K.W.Wong. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1333 (1987)
118. G.L.Zhao, Y.-N.Xu, W.Y.Ching, K.W.Wong. *Phys. Rev. B, Solid State*, **36**, 7203 (1987)
119. Г.П.Швейкин, В.А.Губанов, А.А.Фотиев, Г.В.Базуев, Б.В.Свободин. *Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников*. Наука, Москва, 1990
120. K.Ploog, H.Schmidt, E.Amberger, G.Will, K.H.Kossobutski. *J. Less-Common Met.*, **29**, 161 (1972)
121. G.Will, K.H.Kossobutski. *J. Less-Common Met.*, **47**, 33 (1976)
122. R.E.Hughes, C.H.L.Kennard, D.B.Sullener. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 361 (1963)
123. D.Geist, R.Kloss, H.Follmer. In *Boron*. PWN, Warszawa, 1970
124. J.L.Hoard, D.B.Sullenger, C.H.L.Kennard, R.E.Hughes. *J. Solid State Chem.*, **1**, 268 (1970)
125. J.L.Hoard, R.E.Hughes. In *The Chemistry of Boron and Its Compounds*. Wiley, New York, 1967. P.25
126. T.Lundstroem. In *Scientific Hard Materials Proceedings of International Conference, Jackson, 1981*. London, 1983. P.219
127. T.Lundstroem, L.E.Tegrenius, I.Hisashi. *Z. Kristallogr.*, **167**, 235 (1984)
128. Г.М.Климашин, В.В.Кутасов, Ф.К.Егоров. *Физика твердого тела*, **29**, 2869 (1987)
129. М.М.Казанин, В.В.Кутасов. *Phys. Status Solidi A*, **113**, 143 (1989)
130. R.S.Crips, S.E.Williams. *Philos. Mag.*, **6**, 365 (1961)
131. В.А.Фомичев. *Физика твердого тела*, **9**, 3167 (1967)
132. В.А.Фомичев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **31**, 957 (1967)
133. Н.Н.Ляховский, Т.М.Зимкина, В.А.Фомичев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **36**, 393 (1972)
134. E.Sobchak, K.Persy. *Phys. Scr.*, **22**, 88 (1980)
135. B.Seroczynska-Wojas. *Phys. Status Solidi A*, **30**, K73 (1975)
136. А.Н.Арсентьева-Гейл, А.А.Березин, В.В.Мельникова. *Физика твердого тела*, **17**, 2448 (1975)
137. N.Morita. *J. Sci. Res. Inst.*, **48**, 8 (1954)
138. W.Dietz, H.Herrmann. In *Boron. Vol. 2*. Plenum, New York, 1965. P.107
139. R.A.Bruges. In *Boron. Vol. 2*. Plenum, New York, 1965. P.119
140. F.L.Gelhard, V.P.Jacobsmeyers. In *Boron. Vol. 2*. Plenum, New York, 1965. P.133
141. E.Kierzek-Pecold, J.Kolodziejczak, A.Michalk, I.Praka. *Electron. Technol.*, **3**, 219 (1970)
142. K.Morita, A.Yamamoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 825 (1975)
143. K.K.Sidorin, M.G.Karin, V.N.Bobrovnikov. *J. Less-Common Met.*, **82**, 297 (1988)
144. A.D.Zdetsis, D.K.Papademitriou. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 61 (1988)
145. S.Manuinen, P.Suortti, V.Eteloniemi. *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2815 (1988)
146. A.D.Zdetsis, D.K.Papademitriou. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2816 (1988)
147. А.А.Березин, О.А.Голикова, М.М.Казанин. *Phys. Status Solidi A*, **20**, 447 (1973)
148. L.Kuebler, G.Gewinner, J.J.Loulmann, A.Inegle. *Phys. Status Solidi B*, **60**, 953 (1973)
149. H.Wertheim, H.G.Leis. *Phys. Status Solidi B*, **41**, 247 (1970)
150. D.Geist. *Z. Naturforsch., A, Phys. Sci.*, **28**, 953 (1993)
151. А.А.Березин, О.А.Голикова, В.К.Зайцев, Л.С.Стильбанс, Т.Хомидов. В кн. *Бор: получение, структура и свойства*. Наука, Москва, 1974. С.106
152. A.J.Nadolny. *J. Less-Common Met.*, **67**, 125 (1979)
153. H.Werheit. In *Proceedings of the 11th International Symposium on Boron, Borides, and Related Compounds*. Tsukabuda Univ., Tsukabuda, 1993. P.66
154. H.Werheit, U.Kuhlmann, T.Lundstroem. In *Proceedings of the 11th International Symposium on Boron, Borides, and Related Compounds*. Tsukabuda Univ., Tsukabuda, 1993, P.5
155. H.Werheit, U.Kuhlmann, M.Laux, T.Lundstroem. In *Proceedings of the 11th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. Tsukabuda Univ., Tsukabuda, 1993. P.92
156. H.Werheit, U.Kuhlmann, M.Laux, T.Lundstroem. *Phys. Status Solidi B*, **179**, 489 (1993)
157. U.Kuhlmann, H.Werheit, T.Dose. *J. Alloys Compd.*, **186**, 187 (1992)
158. H.Werheit, F.Kristen, R.Franz. *Phys. Status Solidi B*, **172**, 405 (1992)
159. H.Werheit, M.Laux, U.Kuhlmann. *Phys. Status Solidi B*, **176**, 415 (1993)
160. N.N.Greenwood. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press, Oxford, 1973
161. W.Klein. *J. Less-Common Met.*, **47**, 101 (1976)
162. Р.М.Пирцхалишвили, И.А.Байрамашвили, Т.В.Самкурашвили, Г.П.Ломидзе, Ш.А.Лоладзе, Н.И.Гудушаури. В кн. *Бор: получение, структура и свойства*. Наука, Москва, 1974. С.23
163. Я.А.Угай, Н.Е.Соловьев, Е.М.Авербах, А.Н.Парфенов. В кн. *Бор: получение, структура и свойства*. Наука, Москва, 1974. С.18
164. J.L.Hoard, A.E.Newkirk. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 170 (1960)
165. J.Gillespie. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2423 (1966)
166. Х.Верхайм, Г.Бинненбрук. В кн. *Бор, получение, структура и свойства*. Наука, Москва, 1974. С.110
167. R.Mosseri, J.F.Sadoc. In *Structure and Bonding in Non-Crystalline Solids*. (Eds G.Walrafen, A.A.Revesz). Plenum, New York, 1974, P. 45
168. L.S.Palatnik, A.A.Kozma, A.A.Nechitailo. *Z. Kristallogr.*, **28**, 36 (1983)
169. J.S.Kasper. *J. Less-Common Met.*, **47**, 17 (1976)
170. П.Д.Кервалишвили, Е.Р.Кутелива, Т.А.Дчиграшвили. *Физика твердого тела*, **27**, 1414 (1985)
171. О.А.Голикова. *Phys. Status Solidi A*, **101**, 277 (1987)
172. О.А.Голикова. *Phys. Status Solidi A*, **113**, K1 (1989)
173. R.G.Delaplane, U.Dahlberg, B.Graneli, W.S.Howells. *J. Non.-Cryst. Solids*, **104**, 249 (1988)
174. R.G.Delaplane, U.Dahlberg, W.S.Howells, B.Graneli. *J. Non.-Cryst. Solids*, **106**, 66 (1988)
175. H.Werheit. *Prog.Cryst. Growth Charact.*, **16**, 179 (1988)
176. U.Kuhlmann, H.Werheit, T.Lundstroem. *J. Phys. Chem. Solids*, **55**, 579 (1994)
177. N.F.Mott, E.Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford, 1979
178. D.Koster, S.Gof. *Physica*, **7**, 655 (1940)
179. А.П.Лукирский, Т.М.Зимкина. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **27**, 330 (1963)
180. П.С.Кислый, М.А.Кузенкова, Н.И.Бондарчук, Б.Л.Грабчук. *Карбид бора*. Наукова Думка, Киев, 1988
181. R.Greatrex. *Annu. Rep. Prog. Chem.*, **81**, 29 (1984)
182. D.Gosset, M.Colin. *J. Nucl. Mater.*, **183**, 161 (1991)
183. U.Kuhlmann, H.Werheit. In *Proceedings of the 11th International Symposium on Boron, Borides, and Related Compounds*. Tsukabuda Univ., Tsukabuda, 1993. P.84
184. U.Kuhlmann, H.Werheit. *Solid State Commun.*, **83**, 849 (1992)
185. H.Werheit, U.Kuhlmann, M.Laux. *J. Alloys Compd.*, **209**, 181 (1994)
186. H.Werheit, U.Kuhlmann, T.Lundstroem. *J. Alloys Compd.*, **204**, 197 (1994)
187. J.Kouvetakis, R.B.Kaner, M.L.Sattler, N.Bartlett. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1758 (1986)
188. J.Kouvetakis, R.B.Kaner, M.L.Sattler, N.Bartlett. *Mater. Res. Bull.*, **22**, 399 (1987)
189. M.Way, J.R.Dahn, T.Tiedje, K.Myrtle, M.Kasrai. *Phys. Rev. B, Solid State*, **46**, 1697 (1992)
190. D.Emin. In *Boron-Rich Solids. International Conference*, Albuquerque, New York, 1986. P.189
191. J.Sasaki, T.Kouvetakis, C.Shen. *Synth. Met.*, **34**, 1, (1989–1990)
192. H.Werheit, H.Binnenbrucks, A.Hausen. *Phys. Status Solidi B*, **47**, 153 (1971)
193. H.Werheit. *J. Less-Common Met.*, **67**, 143 (1979)
194. D.Emin, A.I.Howard, T.A.Green. In *Novel Refractory Semiconductors*. (Eds D.Emin, T.L.Aselage, C.Wood). MRS, Pittsburg, 1987. P.83

195. E.L.Venturini, D.Emin, T.L.Aselage. In *Novel Refractory Semiconductors*. (Eds D.Emin, T.L.Aselage, C.Wood). MRS, Pittsburg, 1987. P.93
196. H.Werheit. In *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides*. (Ed. R.Freer). Kluwer Academic, Dordrecht, 1990. P.677
197. D.R.Tallant, T.S.Aselage, A.N.Campbell, D.Emin. *Phys. Rev. B, Solid State*, **40**, 5649 (1989)
198. U.Kuhlmann, H.Werheit. *J. Alloys Compd.*, **205**, 87 (1994)
199. H.Werheit. In *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*. (Ed. R.Freer). Kluwer Academic, Dordrecht, 1990. P.705
200. J.L.Hoard, R.E.Hughes. In *The Chemistry of Boron and Its Compounds*. (Ed. E.L.Muetteries). Wiley, New York, 1967, P.25
201. Г.В.Самсонов, В.С.Нешпор, Л.М.Хренова. *Физика металлов и материаловедение*, **8**, 4 (1959)
202. Э.В.Марек, Г.Н.Макаренко. В кн. *Высокотемпературные карбиды*. (Под ред. Г.В.Самсонова). Наукова думка, Киев, 1975. С.122
203. В.Д.Орешник, В.И.Светлополюнский, Г.К.Козина, А.Д.Панасюк. В кн. *Высокотемпературные карбиды*. (Под ред. Г.В.Самсонова). Наукова думка, Киев, 1975, С.125
204. G.Will, K.H.Kossobutski. *J. Less-Common Met.*, **44**, 87 (1976)
205. G.Will, K.H.Kossobutski. *J. Less-Common Met.*, **47**, 43 (1976)
206. A.Kirfel, A.Gupta, G.Will. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35**, 105; 2291 (1979); **26**, 1311 (1980)
207. G.Will, A.Kirfel, A.Gupta. *J. Less-Common Met.*, **67**, 19 (1979)
208. D.R.Armstrong, J.Bollard, P.D.Perkins. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **39**, 324 (1983)
209. H.Werheit, K.De Groot, W.Malkemper. *J. Less-Common Met.*, **82**, 153 (1981)
210. P.G.Perkins, J.J.Stewart. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **76**, 520 (1980)
211. D.M.Bylander, L.Kleiman. *Phys. Rev. B, Solid State*, **43**, 1487 (1991)
212. C.Wood, D.Emin. *Phys. Rev. B, Solid State*, **29**, 4582 (1985)
213. Г.В.Самсонов, Е.М.Марковский. *Успехи химии*, **25**, 190 (1956)
214. A.H.Silver, P.J.Bray. *Am. Phys. Soc., Ser II*, **2**, 387 (1957)
215. M.Bouchacourt, F.Thevenot. *J. Less-Common Met.*, **82**, 277 (1981)
216. A.H.Silver, P.J.Bray. *J. Chem. Phys.*, **31**, 247 (1959)
217. N.M.Alexander. In *Boron-Rich Solids. International Conference*. Albuquerque, New York, 1986
218. L.Kleinman. In *Boron-Rich Solids. International Symposium on Boron, Borides, Related Compounds*. Albuquerque, New York, 1991
219. M.M.Florence, C.L.Beckel. In *Boron-Rich Solids. International Symposium on Boron, Borides, Related Compounds*. Albuquerque, New York, 1991. P.37
220. D.M.Bylander, L.Kleiman, S.Lee. *Phys. Rev. B, Solid State*, **42**, 1394 (1990)
221. D.Smith, A.Dworkin, E.R.Van Artsdalen. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2654 (1955)
222. J.Chase, C.A.Davies, J.R.Downey. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl.*, **1**, 451 (1985)
223. Y.S.Lee, M.Kertesz. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 299 (1987)
224. D.Tomanek, R.M.Wentzcovitch, S.G.Lonie, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B, Solid State*, **37**, 3134 (1988)
225. R.M.Wentzcovitch, M.L.Cohen, S.G.Lonie, D.Tomanek. *Solid State Commun.*, **67**, 515 (1988)
226. C.T.Chan, D.Vanderbilt, S.G.Lonie. *Phys. Rev. B, Solid State*, **33**, 2455 (1986)
227. R.Magri. *Phys. Rev. B, Solid State*, **49**, 2805 (1994)
228. R.Dahn, J.Reimers, A.K.Sleigh, T.Tiedje. *Phys. Rev. B, Solid State*, **45**, 3773 (1992)
229. R.S.Pease. *Acta Crystallogr.*, **5**, 536 (1952)
230. R.Wentorf. *J. Chem. Phys.*, **38**, 1144 (1957)
231. T.Soma, A.Sawaoka, S.Saito. *Mater. Res. Bull.*, **7**, 755 (1974)
232. T.Sato, T.Isgii, N.Setaka. *J. Am. Ceram. Soc.*, **162C**, 755 (1982)
233. А.В.Курдюмов. *Физика твердого тела*, **17**, 2469 (1975)
234. А.В.Курдюмов, В.А.Пилипенко. *Докл. АН СССР. Техн. физика*, **244**, 348 (1979)
235. В.А.Песин, Н.И.Ткаченко, Л.И.Фельдчун. *Журн. физ. химии*, **53**, 2794 (1979)
236. Л.С.Палатник, Л.И.Гладких, З.И.Колупаева, М.Н.Габарак. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **21**, 1495 (1985)
237. В.А.Курдюмов, А.Н.Пилипенков. *Фазовые превращения в улероде и нитриде бора*. Наукова думка, Киев, 1979
238. V.A.Fomichev, M.A.Rumsch. *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1015 (1968)
239. K.Hamrin, G.Johansson, U.Gelius. *Phys. Scr.*, **1**, 277 (1970)
240. Е.А.Жураковский, Я.В.Зауличный, Г.И.Савин. *Влияние условий нагружения на некоторые параметры электронной структуры модификаций нитрида бора, кристаллизующихся при ударном сжатии. Препринт*. Ин-т проблем материаловедения АН УССР, Киев, 1983
241. D.J.Joyner, D.M.Hercules. *J. Chem. Phys.*, **72**, 1095 (1980)
242. J.Barth, C.Kunz. *Solid State Commun.*, **36**, 453 (1980)
243. G.Draeger, O.Bruegger. *Phys. Status Solidi B*, **124**, 11 (1984)
244. Е.О.Филатов, Т.А.Гужова. В кн. *15-ое Всесоюз. совещ. по рентгеновской и электронной спектроскопии. (Тез. докл.)*. Т. 2. ЛГУ, Ленинград, 1988. С.170
245. C.Beyrenther, R.Hierl, G.Wiech. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **79**, 1081 (1975)
246. C.Tarvio, S.Schnatterly. *Phys. Rev. B, Solid State*, **40**, 7852 (1989)
247. H.Philipp, E.Taft. *Phys. Rev.*, **127**, 1157 (1962)
248. P.J.Gielisse, S.Mitra, J.Plendl. *Phys. Rev.*, **155**, 1039 (1967)
249. M.Rand, J.F.Roberts. *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 423 (1968)
250. R.Chernenko. *Solid State Commun.*, **14**, 511 (1974)
251. A.Halperin, A.Katzir. *J. Phys. Chem. Solids*, **36**, 89 (1975)
252. W.Baronian. *Mater. Res. Bull.*, **7**, 119 (1972)
253. R.Many, J.Thomas, G.Jezequel. *J. Phys. Lett. (Paris)*, **42**, L473 (1981)
254. D.Hoffman, G.Doll, P.C.Eklund. *Phys. Rev. B, Solid State*, **30**, 6051 (1984)
255. И.А.Петруша, В.Г.Малоголовец. *Журн. прикл. спектроскопии*, **32**, 747 (1980)
256. T.Sato. *Proc. Jpn. Acad.*, **61B**, 459 (1985)
257. M.Yokoyama, M.Okamoto, T.Namada. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 555 (1989)
258. В.В.Соболев, В.В.Немошкленко. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников*. Наукова думка, Киев, 1988
259. J.Hosoi, T.Oikawa, M.Inone. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **27**, 243 (1982)
260. T.Oikawa, J.Hosoi, M.Ione. In *The 10th International Congress on Electron Microscopy, Frankfurt/M, 1982*. Vol. 1. P.601
261. U.Buchner. *Phys. Status Solidi B*, **81**, 227 (1977)
262. R.Leapman, P.Fejes, J.Sileox. *Phys. Rev. B, Solid State*, **28**, 2361 (1983)
263. S.Larach, R.E.Sharader. *Phys. Rev.*, **102**, 582 (1956)
264. S.Larach, R.E.Sharader. *Phys. Rev.*, **104**, 68 (1956)
265. V.D.Tkachev, V.B.Shepilo, A.M.Zaitzev. *Phys. Status Solidi B*, **127**, K65 (1985)
266. L.Vel, G.Demazeau, J.Etourneau. *Mat. Sci. Engin.*, **10B**, 149 (1991)
267. В.Д.Ткачев, В.Б.Шипило, А.М.Зайцев. *Физика и техника полупроводников*, **19**, 795 (1985)
268. R.Taylor, C.Coulson. *Proc. Phys. Soc.*, **65A**, 834 (1952)
269. E.Doni, E.Parravicini. *Nuovo Cimento*, **64B**, 117 (1969)
270. В.П.Смирнов, М.С.Нахмансон. *Вестн. ЛГУ, Физика. Химия*, **10**, 39 (1971)
271. М.С.Нахмансон, В.П.Смирнов. *Физика твердого тела*, **13**, 3288 (1971)
272. J.Zupan. *Phys. Rev. B, Solid State*, **6**, 2477 (1972)
273. J.Zupan, D.Kolar. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **5**, 3097 (1972)
274. A.Zunger. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **7**, 76 (1974)
275. A.Zunger. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **7**, 96 (1974)
276. A.Zunger, A.Kutzir, A.Halperin. *Phys. Rev. B, Solid State*, **13**, 5560 (1976)
277. E.Tegeler, N.Kosuch, G.Wiech, A.Faessler. *Phys. Status Solidi B*, **91**, 223 (1979)
278. R.Dovesi, C.Pisani, C.Roetti. *Int. J. Quantum Chem.*, **17**, 517 (1980)
279. J.Robertson. *Phys. Rev. B, Solid State*, **29**, 2131 (1984)
280. R.Tyk, J.Felsteiner, I.Gertner. *Phys. Rev. B, Solid State*, **32**, 2625 (1985)
281. Z.Catanelli, M.Posternak, A.Baldereschi, A.Freeman. *Phys. Rev. B, Solid State*, **36**, 6105 (1987)
282. M.Vracko, C.M.Liegener, J.Ladik. *Int. J. Quantum Chem.*, **37**, 241 (1990)
283. А.Барри. Автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук. ЛГУ, Ленинград, 1991
284. О.В.Боев, С.Е.Кулькова. *Физика твердого тела*, **34**, 2218 (1992)

285. H.La, S.H.Lin, R.W.Carpenter. *J. Appl. Phys.*, **73**, 7422 (1993)
286. K.Kobayashi, T.Sato, Y.J.Ihaya. *Chem. Phys. Lett.*, **219**, 53 (1994)
287. L.Kleiman, J.Phillips. *Phys. Rev.*, **117**, 460 (1960)
288. F.Bassani, M.Yashimoto. *Phys. Rev.*, **130**, 20 (1963)
289. P.Chow, L.Lin. *Phys. Rev.*, **140**, 1817 (1965)
290. D.Stocker. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **270**, 397 (1962)
291. L.M.Cohen, T.K.Bergstresser. *Phys. Rev.*, **141**, 789 (1966)
292. D.Wiff, R.Keown. *J. Chem. Phys.*, **47**, 3113 (1967)
293. В.Г.Алешин, В.П.Смирнов. *Физика твердого тела*, **11**, 1920 (1969)
294. В.Г.Алешин, В.П.Смирнов, Б.В.Ганцевич. *Физика твердого тела*, **10**, 2282 (1969)
295. В.В.Немошкаленко, В.Г.Алешин. *Физика твердого тела*, **12**, 59 (1970)
296. А.А.Левин. *Введение в квантовую химию твердого тела*. Химия, Москва, 1974
297. L.F.Hemstreet, C.Y.Fong. *Phys. Rev. B, Solid State*, **6**, 1464 (1972)
298. V.G.Aleshin, Yu.N.Kutscherenko. *Solid State Commun.*, **19**, 903 (1976)
299. Е.И.Шифрович, Л.З.Баявичус, И.Б.Батарунас. *Литовский физ. сборник*, **13**, 221 (1973)
300. A.Zunger, A.J.Freeman. *Phys. Rev. B, Solid State*, **17**, 2030 (1978)
301. Y.F.Tsay, A.Vaidayagathan, S.Mitra. *Phys. Rev. B, Solid State*, **19**, 5422 (1979)
302. Л.М.Шелудченко, Ю.Н.Кучеренко, К.К.Сидорин, В.Г.Алешин, В.В.Немошкаленко. *Структура электронных состояний в тетраэдрических кластерах*. Ин-т металлофизики, АН УССР, Киев, 1973
303. P.G.Perkins, A.K.Marwaha, J.J.Stewart. *Theor. Chim. Acta*, **57**, 1 (1980)
304. R.Dovesi, C.Pisani, C.Roetti. *Phys. Rev. B, Solid State*, **24**, 4170 (1981)
305. C.Prasad, J.Dubey. *Phys. Status Solidi B*, **125**, 629 (1984)
306. M.Z.Huang, W.Ching. *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 977 (1985)
307. R.M.Wentzcovitsch, K.J.Chang, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B, Solid State*, **34**, 1071 (1986)
308. R.M.Wentzcovitsch, S.Fahy, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Phys. Rev. B, Solid State*, **38**, 6191 (1988)
309. P.E.Van Camp, V.E.Van Doren, J.T.Devresee. *Phys. Status Solidi B*, **146**, 573 (1988)
310. P.E.Van Camp, V.E.Van Doren, J.T.Devresee. *Solid State Commun.*, **71**, 105 (1989)
311. E.Knittle, R.M.Wentzcovitsch, R.Jeanloz, M.L.Cohen. *Nature (London)*, **337**, 349 (1989)
312. E.Takahashi, A.Lino, A.C.Ferranz, J.R.Leite. *Phys. Rev. B, Solid State*, **41**, 1691 (1990)
313. S.K.Estreicher, C.H.Chu, D.Marynick. *Phys. Rev. B, Solid State*, **40**, 5739 (1990)
314. M.Gandugliapirvano, G.Stollhoff. *Phys. Rev. B, Solid State*, **44**, 3526 (1991)
315. M.Causa, R.Dovesi, C.Roetti. *Phys. Rev. B, Solid State*, **43**, 11937 (1991)
316. H.Aourag, B.Khelifa, A.Belaïdi. *Mater. Chem. Phys.*, **25**, 531 (1990)
317. S.Sakai, Y.Ueta, Y.Terauchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4413 (1993)
318. B.N.Onwuogba. *Solid State Commun.*, **89**, 289 (1994)
319. В.В.Ильясов, Н.Ю.Сафонцева, В.Ю.Никифоров. *Физика твердого тела*, **36**, 451 (1994)
320. S.Matar, V.Gonnet, G.Demazeau. *J. Phys. (France)*, **4**, 335 (1994)
321. Р.А.Эварестов. *Квантовохимические методы в теории твердого тела*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1982. С.214
322. I.Gorczyca, N.E.Christensen. *Physica B*, **185**, 410 (1993)
323. N.E.Christensen, I.Gorczyca. *Phys. Rev. B, Solid State*, **50**, 4397 (1994)
324. K.T.Park, K.Terakura, N.Hamada. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **20**, 1241 (1987)
325. Y.-N.Xu, W.Y.Ching. *Phys. Rev. B, Solid State*, **44**, 7787 (1991)
326. A.Adams, C.Capio. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 399 (1980)
327. T.Yuzurika, D.Hess. *Thin Solid Films*, **140**, 199 (1986)
328. P.L.King, L.Pan, P.Pianetta. *J. Vac. Sci. Technol.*, **6B**, 162 (1988)
329. M.Wiggins, C.Aita. *J. Vac. Sci. Technol.*, **2A**, 322 (1984)
330. A.Sakuma. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 19 (1990)
331. K.Yasuda, A.Yoshida, M.Takeda, T.Sagawa. *Phys. Status Solidi A*, **90**, K7 (1985)
332. W.Pickett. *Phys. Rev. B, Solid State*, **38**, 1316 (1988)
333. Н.П.Лякишев, М.И.Гасик, А.Н.Порада, О.И.Поляков, С.Н.Пикалов. *Металлы*, (3) 22 (1992)
334. Л.А.Блюменфельд, А.К.Кукушкин. *Курс квантовой химии и строение молекул*. Изд-во МГУ, Москва, 1980
335. H.Berthod, A.Pullman. *J. Chem. Phys., Chem. Biol.*, **62**, 942 (1986)
336. G.Del Re. *J. Chem. Soc.*, **11**, 4031 (1958)
337. Т.Я.Косолапова, Б.Н.Макаренко, Т.И.Серебрякова, Е.В.Прилуцкий, О.И.Чернышова. *Порошковая металлургия*, (1), 27 (1971)
338. A.C.Badzian. *Mater. Res. Bull.*, **16**, 1385 (1981)
339. М.Б.Хусидман, В.С.Нешпор, Л.И.Фельдгун. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **22**, 694 (1986)
340. J.P.LaFemina. *J. Phys. Chem.*, **94**, 4346 (1990)
341. A.Y.Liu, R.M.Wentzcovitch, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B, Solid State*, **39**, 1760 (1989)
342. Р.А.Эварестов. *Квантовохимические методы в теории твердого тела*. Наука, Ленинград, 1982
343. A.W.Moore, Singer L.S. *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 343 (1972)
344. М.Б.Хусидман. *Радиохимия*, **16**, 916 (1974)
345. W.Weltner, R.J.van Zee. *Chem. Rev.*, **89**, 1713 (1989)
346. M.Dowerstal, B.Lindgren, U.Sassenberg. *Z. Phys.*, **19**, 447 (1991)
347. P.W.Fowler. *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1824 (1993)
348. H.Kroto, A.Allaf, S.P.Balm. *Chem. Rev.*, **91**, 1213 (1991)
349. B.Dunlap. *Phys. Rev. B, Solid State*, **46**, 1933 (1992)
350. M.Ozaki, A.Takahashi. *Chem. Phys. Lett.*, **127**, 242 (1986)
351. R.L.Dish, M.Schulman. *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 456 (1986)
352. M.Newton, R.Stanton. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2469 (1986)
353. M.Kataoka, T.Nakajima. *Tetrahedron*, **42**, 6437 (1988)
354. T.Shibuya, M.Yoshitani. *Chem. Phys. Lett.*, **137**, 13 (1987)
355. B.Dunlap. *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, **22**, 257 (1988)
356. N.Troullier, J.L.Martins. *Phys. Rev. B, Solid State*, **46**, 1754 (1992)
357. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн. *Докл. АН СССР*, **209**, 610 (1973)
358. T.Schmalz, W.Seitz, D.Klein, G.Hite. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1113 (1988)
359. P.Fowler. *Chem. Phys. Lett.*, **131**, 444 (1986)
360. P.Fowler, J.E.Cremona, J.I.Steer. *Theor. Chim. Acta*, **73**, 1 (1988)
361. D.E.Manolopoulos, P.Fowler. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 1 (1991)
362. P.Fowler, R.Batten, D.E.Manolopoulos. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **87**, 3103 (1991)
363. P.Fowler, D.E.Manolopoulos. *Nature (London)*, **355**, 428 (1992)
364. D.Bakowies, W.Thiel. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3705 (1991)
365. K.Raghavachari, C.Rohlfing. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2463 (1992)
366. R.L.Disch, J.Schulman. *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 465 (1986)
367. J.Barker, P.Fowler, P.Lazzaretti, M.Melagoli, R.Zanasi. *Chem. Phys. Lett.*, **184**, 182 (1991)
368. H.Luthi, J.Alnilof. *Chem. Phys. Lett.*, **185**, 357 (1991)
369. F.Negri, G.Orlando, F.Zerbetto. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2909 (1992)
370. R.C.Jowrey, M.Ross, J.Callahan. *J. Phys. Chem.*, **96**, 4755 (1992)
371. В.И.Соколов, И.В.Станкевич. *Успехи химии*, **62**, 455 (1993)
372. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
373. P.M.Ajayan, S.Iijima. *Nature (London)*, **358**, 23 (1992)
374. L.Chernozatonski. *Phys. Lett.*, **166**, 55 (1992)
375. D.Urgate. *Nature (London)*, **359**, 707 (1992)
376. M.McKee, W.C.Herndon. *J. Mol. Struct.*, **153**, 75 (1987)
377. M.Haase, R.Zoellner. *J. Org. Chem.*, **57**, 1031 (1992)
378. P.Ajayan, S.Iijima. *Nature (London)*, **361**, 332 (1993)
379. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн. В кн. *Физические и математические методы в координационной химии*. Штинина, Кишинев, 1980, С.144
380. S.Saito, A.Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2637 (1991)
381. S.Saito, A.Oshiyama. *Phys. Rev. B, Solid State*, **44**, 11536 (1991)
382. A.Oshiyama, S.Saito. *Solid State Commun.*, **82**, 41 (1992)
383. T.Guo, C.Jin, R.E.Smalley. *J. Phys. Chem.*, **95**, 4948 (1991)
384. Y.Miyamoto, A.Oshiyama, S.Saito. *Solid State Commun.*, **82**, 437 (1992)
385. Y.Miyamoto, N.Hamada, A.Oshiyama, S.Saito. *Solid State Commun.*, **86**, 1749 (1992)
386. R.Fleming. In *Clusters and Cluster-Assembled Materials*. (Eds R.Averback, J.Bernhold, D.L.Nelson). Mathematical Research Society, Pittsburgh, 1991. P.115
387. X.Xia, D.Jelski, J.Bowser, T.George. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6493 (1992)
388. J.Bowser, D.Jelski, T.George. *Inorg. Chem.*, **31**, 154 (1994)

389. T.Guo, C.Jin, R.Smalley. *J. Phys. Chem.*, **95**, 4948 (1991)
390. R.Smalley. In *Large Carbon Clusters*. (Eds G.Hammond, V.Kuck). American Chemical Society, Easton, 1991. P.95
391. W.Andreoni, F.Gyri, M.Parrinello. *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 159 (1992)
392. H.R.Karfunkel, T.Dressler, A.Hirsch. *J. Comput. Aided Mol. Des.*, **6**, 521 (1992)
393. Y.Miyamoto, N.Hamada, A.Oshiyama, S.Saito. *Phys. Rev. B, Solid State*, **46**, 1749 (1992)
394. N.Kurita, K.Kobayashi, H.Kumahora, K.Tago, K.Ozawa. *Chem. Phys. Lett.*, **198**, 95 (1992)
395. N.Kurita, K.Kobayashi, H.Kumahora, K.Tago, K.Ozawa. *Phys. Rev. B, Solid State*, **46**, 4850 (1992)
396. S.J.La Placa, P.A.Roland, J.J.Wynne. *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 163 (1992)
397. W.N.Lipscomb, L.Massa. *Inorg. Chem.*, **31**, 2297 (1992)
398. A.A.Quong, M.P.Pederson, J.Q.Broughton. *Phys. Rev. B, Solid State*, **50**, 4787 (1994)
399. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, R.Saito. *Phys. Rev. B, Solid State*, **45**, 6234 (1992)
400. J.W.Mintmire, B.I.Dunlap, C.T.White. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 631 (1992)
401. R.Saito, M.Fujita, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Phys. Rev. B, Solid State*, **46**, 1804 (1992)
402. B.I.Dunlap. *Phys. Rev. B, Solid State*, **46**, 1933 (1992)
403. R.Saito, M.Fujita, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2204 (1992)
404. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, R.Saito. *Solid State Commun.*, **84**, 201 (1992)
405. N.Hamada, S.Sawada, A.Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579 (1992)
406. X.Blase, L.X.Benedict, E.L.Shirley, S.G.Louie. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1878 (1994)
407. A.Rubio, J.L.Corkill, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B, Solid State*, **49**, 5081 (1994)
408. Y.Miyamoto, A.Rubio, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Phys. Rev. B, Solid State*, **50**, 4976 (1994)
409. Y.Miyamoto, A.Rubio, S.G.Louie, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B, Solid State*, **50**, 18360 (1994)
410. J.C.Slater, G.F.Koster. *Phys. Rev.*, **94**, 1498 (1958)
411. H.Zhu, D.J.Klein, W.A.Seitz. *Inorg. Chem.*, **34**, 1377 (1995)
412. O.Stephan, P.Ajayan, C.Collieux, Ph.Redlich, J.Lambert, P.Bernier, P.Lefin. *Science*, **266**, 1683 (1994)
413. Z.Weng-Sien, K.Cherry, N.G.Chopra, X.Blase, Y.Miyamoto, A.Rubio, M.L.Cohen, S.G.Louie, A.Zettl, R.Gronsky. *Phys. Rev. B, Solid State*, **51**, 11229 (1995)
414. P.Gleize, M.Schouler, P.Gadelle, M.Calliet. *J. Mater. Sci.*, **29**, 1575 (1994)
415. P.Gleize, S.Herreyre, P.Gadelle, M.Mermoux, M.Cheynet, L.Abello. *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 1413 (1994)
416. N.Chopra, R.J.Luyken, K.Cherry, V.H.Crespi, M.L.Cohen, S.G.Louie, A.Zettl. *Science*, **269**, 966 (1995)
417. A.Loisean, F.Willaime, N.Demoney, G.Hug, H.Pascard. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4737 (1996)
418. P.J.Manca. *J. Chem. Phys.*, **20**, 268 (1960)
419. В.В.Соболев. *Физика твердого тела*, **6**, 3124 (1964)
420. J.Van Vechten. *Phys. Rev.*, **187**, 1007 (1969)
421. D.J.Stukel. *Phys. Rev. B, Solid State*, **1**, 3458; **1**, 4791 (1970)
422. В.В.Немошкालенко, В.Г.Алешин. *Электронная спектроскопия кристаллов.*, Наукова думка, Киев, 1985
423. C.Prasad, M.Sahay. *Phys. Status Solidi B*, **154**, 201 (1989)
424. N.Scalar. *J. Appl. Phys.*, **33**, 2999 (1962)
425. B.Stone, D.Hill. *Phys. Rev. Lett.*, **4**, 282 (1960)
426. R.Archer, R.Koyama, E.Loebner, R.Lucas. *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 538 (1964)
427. C.Wang, M.Cardona, A.Fischer. *RCA Rev.*, **25**, 159 (1964)
428. Г.А.Курбатов, В.К.Сидорин, А.М.Шелудченко. *Физика полупроводников*, **17**, 7 (1983)
429. S.Ку. *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 813 (1966)
430. T.Chu, A.Hyslop. *J. Appl. Phys.*, **43**, 276 (1972)
431. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Landolt-Boernstein, New Series.* (Ed. O.Madelung). Springer-Verlag, Berlin, 1982
432. Е.Р.Домашевская, В.А.Терехов, Ya.A.Ugai, V.T.Sharai. *J. Less-Common Met.*, **67**, 229 (1979)
433. A.N.Gusatsinskii, S.A.Nemnonov. *Phys. Status Solidi*, **12**, 759 (1965)
434. V.A.Fomichev, I.I.Zhukova, I.K.Polushina. *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1025 (1968)
435. M.Ficher. *Spectrochim. Acta, Part B*, **30**, 417 (1975)
436. И.И.Ляховская, Т.М.Зимкина, В.А.Фомичев. *Физика твердого тела*, **12**, 174 (1970)
437. I.Morrison, D.Bylander, L.Kleinman. *Phys. Rev. B, Solid State*, **45**, 1533 (1992)
438. C.H.O'Brien, H.W.Skinner. *Proc. R. Soc. London, A, Math. Phys. Sci.*, **176**, 229 (1940)
439. D.W.Fisher, W.L.Baum. *Anal. Chem.*, **37**, 902 (1965)
440. М.А.Румш, В.А.Фомичев, Т.М.Зимкина, И.И.Ляховская. *Вестник ЛГУ, Физика. Химия*, **19**, 49 (1969)
441. R.C.Ehlert, R.A.Mattson. *Adv. X-Ray Anal.*, **9**, 456 (1966)
442. N.Finn, W.L.Jolly. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1540 (1976)
443. A.Mansour, S.Schnatterly. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 567 (1987)
444. S.Luck, D.S.Urch. *Phys. Scr.*, **41**, 970 (1990)
445. М.С.Нахмансон, В.И.Барановский. *Физика твердого тела*, **12**, 2458 (1970)
446. J.Scofield. *J. Electron. Spectrosc.*, **8**, 129 (1976)
447. S.Strong, L.Kaplow. *Acta Crystallogr., Part B*, **24**, 1032 (1968)
448. S.Strong, A.Wells, L.Kaplow. *Acta Crystallogr., Part B*, **27**, 1662 (1971)
449. G.E.Gurr, P.W.Montgomery, C.D.Knutson, B.T.Gorres. *Acta Crystallogr., Part B*, **26**, 906 (1970)
450. G.Dagoury, D.Vigner. *Phys. Lett. A*, **57**, 193 (1976)
451. A.F.Wells. *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon, Oxford, 1975
452. *Proceedings of the International Symposium on Boron, Borides, and Related Compounds. ISBB-96.* Univ. Wien, Wien, 1996

BORON AND ITS COMPOUNDS WITH NONMETALS: CHEMICAL BONDING AND ELECTRONIC PROPERTIES

A.L.Ivanovskii

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
91, Pervomaiskaya ul., 620219 Ekaterinburg, Fax +7(343)244-4495*

Theoretical and experimental data on electronic structure, chemical bonding, and charge distributions in the condensed boron and boron compounds with a number of *sp*-elements have been generalised. The applicability of quantum chemistry methods to a description of physicochemical properties of boron and borides of nonmetals, as well as prospects of using computational methods in theoretical materials science of borides, are discussed.

Bibliography — 452 references.

Received 8th August 1996