

Нестехиометрические дибориды s-, p-, d-металлов: синтез, свойства и моделирование

А.Л.Ивановский, И.Р.Шейн, Н.И.Медведева

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620041 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (343) 374–4495*

Систематизированы результаты исследований в области синтеза, изучения свойств и моделирования электронного строения диборидов металлов, проведенных в последние годы. Открытие в 2001 г. сверхпроводимости MgB_2 с температурой критического перехода $T_c \approx 39$ К положило начало современному этапу интенсивных исследований диборидов, одним из наиболее интересных результатов которого стало обнаружение для ряда диборидов s-, p-, d-металлов со структурой типа AlB_2 нестехиометрии по катионной подрешетке. Показано, что для некоторых нестехиометрических диборидов области гомогенности могут быть весьма широкими, а наличие металлических вакансий приводит к существенному изменению их физико-химических свойств. Обсуждены методы синтеза катион-дефицитных диборидов s-, p-, d-металлов и проанализированы результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния катионных вакансий на свойства этих соединений.

Библиография — 221 ссылка.

Оглавление

I. Введение	491
II. Синтез и свойства нестехиометрических диборидов s-, p-, d-металлов	492
III. Моделирование нестехиометрических фаз $M_{1-x}B_2$	497
IV. Заключение	507

I. Введение

Достичь идеального упорядоченного кристаллического состояния твердофазных систем при $T > 0$ К невозможно. Явление нестехиометрии как следствие нарушения регулярности структуры кристаллов за счет наличия точечных дефектов характерно для всех соединений в конденсированном состоянии. Основным признаком нестехиометрии — экспериментально наблюдаемое несоответствие химического состава и числа узлов подрешеток кристалла. Иными словами, при делении всех соединений на стехиометрические и нестехиометрические исходят из современных возможностей экспериментального наблюдения явлений, обусловленных наличием решеточных дефектов.

А.Л.Ивановский. Доктор химических наук, заведующий лабораторией квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН.

Телефон: (343) 374–5331, e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

И.Р.Шейн. Кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник того же института. Телефон: (343) 362–3115, e-mail: shein@ihim.uran.ru

Н.И.Медведева. Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник того же института. Телефон: (343) 362–3554, e-mail: medvedeva@ihim.uran.ru

Область научных интересов авторов: квантовая химия, компьютерное моделирование.

Дата поступления 16 января 2008 г.

Один из наиболее распространенных типов точечных дефектов кристаллов — решеточные вакансии; их наличие приводит к существенным изменениям свойств нестехиометрических соединений в области гомогенности. Например, известны¹ нестехиометрические фазы с исключительно широкими областями гомогенности (до 30–55 ат.%) по неметаллической подрешетке — кубические (типа $B1$) карбиды, нитриды и оксиды d-металлов III–V групп. Свойства этих соединений могут радикально меняться в зависимости от числа углеродных, азотных или кислородных вакансий. Контролируемое введение определенной концентрации решеточных вакансий (и сопутствующие эффекты атомно-вакансионного упорядочения) рассматривают как один из методов создания материалов с заданными характеристиками.^{1,2}

Многие бориды металлов, в отличие от упомянутых выше систем, в равновесных условиях имеют очень узкие области гомогенности.^{3–13} При изучении свойств боридов долгое время игнорировали эффекты нестехиометрии, обусловленные наличием структурных вакансий.

Открытие в 2001 г. сверхпроводимости с температурой критического перехода $T_c \approx 39$ К у диборида магния¹⁴ можно считать началом современного этапа интенсивных исследований диборидов металлов (MB_2) и ряда родственных материалов.^{15–24} В частности, было обнаружено, что наряду с такими факторами, как, например, присутствие примесей углерода или иных элементов, линейных дефектов и микронапряжений в кристаллах, негативное влияние на

значение T_c образцов MgB_2 оказывает также нестехиометрия по подрешетке магния.²²

К настоящему времени наличие катионной нестехиометрии в диборидах ряда s-, p-, d-металлов можно считать установленным фактом. Так, в образцах $Mg_{1-x}B_2$ ($x \approx 0.04-0.05$) могут присутствовать вакансии в металлической подрешетке,^{25,26} они также могут возникать в Mg-подрешетке при допировании подрешетки бора углеродом (составы $Mg_{1-x}(B_{1-y}C_y)_2$, где $x \leq 0.1$)²⁷ или в присутствии кислорода.²⁸ Гораздо более значительные концентрации металлических вакансий наблюдали для диборида алюминия ($Al_{1-x}B_2$, $x \approx 0.1-0.11$)^{29,30} и особенно для диборидов ниобия и тантала ($Nb_{1-x}B_2$ и $Ta_{1-x}B_2$, $x = 0.01-0.5$).³¹

Присутствием решеточных вакансий обусловлены заметные изменения структурных, электрофизических и ряда иных физико-химических свойств боридов металлов, причем влияние вакансий на определенные свойства разных боридов может иметь противоположный характер. Например, известно (см. обзоры¹⁹⁻²¹), что сверхпроводимость MgB_2 обусловлена сильным электрон-фононным взаимодействием с участием ангармонических фононных мод E_g и квази-плоских прифермиевских σ -электронных зон планарных сеток атомов бора, поэтому любые нарушения структуры кристалла (в том числе за счет присутствия вакансий) будут негативно влиять на величину T_c . Действительно, при наличии 5% Mg-вакансий значение T_c диборида магния снижается на $\sim 2-3$ К.²² Для «идеального стехиометрического» диборида ниобия $NbB_{2.0}$, наоборот, сверхпроводимость (вплоть до температуры < 2.5 К) отсутствует,³²⁻³⁴ тогда как для катион-дефицитных образцов $Nb_{1-x}B_2$ значение T_c составляет ~ 9 К.^{31,35-38}

Кроме диборидов эффекты катионной нестехиометрии отмечены у ряда иных боридных фаз (например, гексаборидов $M_{1-x}B_6$ (см.³⁹) или пентаборидов $M_{2-x}B_5$ (см.⁴⁰⁻⁴⁸)). Другой тип решеточных дефектов кристаллических боридов — вакансии в подрешетке бора — для диборидов металлов менее характерен. Этот факт можно легко объяснить, учитывая специфику химических связей в фазах MB_2 (наиболее сильными являются ковалентные связи в плоских гексагональных сетках атомов бора).^{12-19,49-59}

В настоящем обзоре обобщены накопленные в последние годы (начиная с 2001 г.) сведения о синтезе катион-дефицитных диборидов s-, p-, d-металлов и проанализированы результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния катионных вакансий на свойства AlB_2 -подобных диборидов.

II. Синтез и свойства нестехиометрических диборидов s-, p-, d-металлов

К настоящему времени наиболее надежные экспериментальные сведения о наличии катионной нестехиометрии получены для MgB_2 , AlB_2 , NbB_2 , TaB_2 и MoB_2 . Сведения о методах синтеза и свойствах стехиометрических диборидов широко представлены в справочных и обзорных работах^{3-11,60-62}.

Напомним, что стехиометрические дибориды металлов типа AlB_2 имеют гексагональную структуру (пространственная группа $D_{6h}^1 - P6/mmm$), число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 1$.³⁻¹¹ Атомы бора находятся в центрах тригональных призм, образованных атомами металлов (М). Призмы соприкасаются гранями и образуют трехмерную упаковку. Координационные числа и координационные многогранники атомов М — 20 и $[MB_{12}M_8]$, атомов бора — 9 и $[BM_6B_3]$ соответственно. Позиции атомов в ячейке: $1M(a)$:

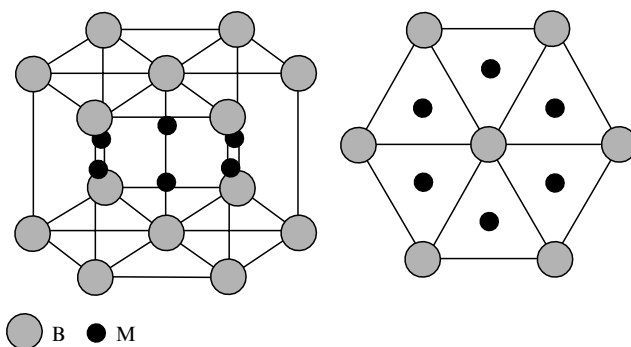


Рис. 1. Кристаллическая структура AlB_2 -подобных диборидов металлов.

0, 0, 0; $2B(d)$: $1/3, 2/3, 1/2$ и $2/3, 1/3, 1/2$. Межатомные расстояния: $B-B = a/\sqrt{3}$; $B-M = (\sqrt{a^2/3} + \sqrt{c^2/4})$, $M-M = a$ (в слое), где a и c — постоянные решетки. Структуру MB_2 представляют состоящей из плоских гексагональных сеток атомов металла и графитоподобных сеток бора, чередующихся в последовательности $\dots/M/B_2/M/B_2/\dots$ (рис. 1).

1. Система Mg–В. Диборид магния MgB_2

Согласно исследованиям фазовых равновесий (рис. 2), в системе Mg–В существуют три основные фазы: MgB_2 , MgB_4 и MgB_7 . В литературе приведены также данные о высших бориде магния: MgB_{12} (см.⁶³) и MgB_{20} .⁶⁴

Поликристаллические образцы сверхпроводящего MgB_2 чаще всего получают твердофазным синтезом из исходных элементов.^{16,18,20,22} Предлагаемые методики различаются выбором составов шихты, атмосферы, режимов барической и термической обработки. Известны следующие способы получения поликристаллического MgB_2 : механохимический синтез, кристаллизация из растворов, метод самораспространяющегося синтеза, обработка кристаллического или аморфного бора парами магния.^{16,18,20,22,63-73} Предложены способы получения монокристаллов MgB_2 ,⁷⁴⁻⁷⁸ а также пленок диборида магния. В последнем случае используют

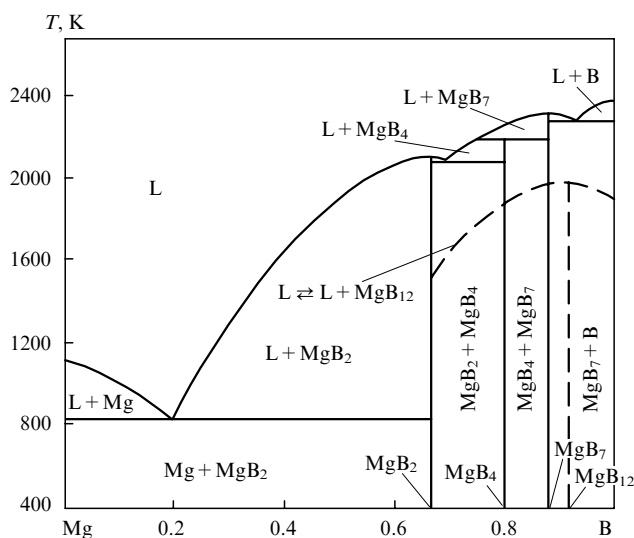


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Mg–В.⁶³

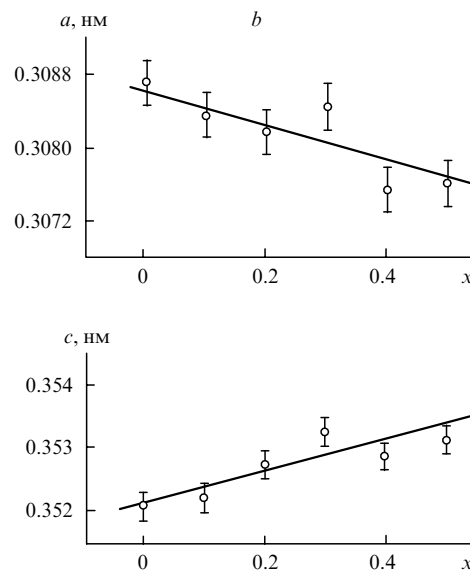
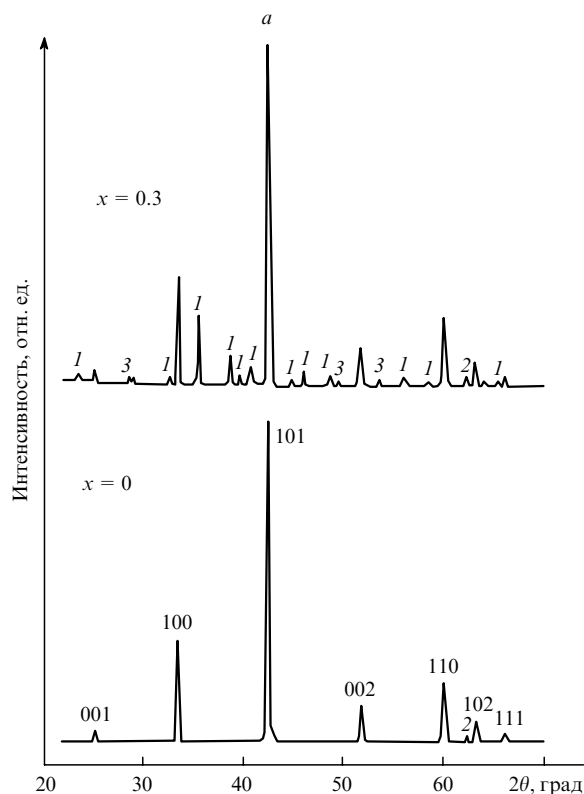


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции (a) и параметры решетки (b) образцов диборида магния в зависимости от состава исходной шихты $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$).¹⁰⁴ На спектре образца $\text{Mg}_{0.7}\text{B}_2$ обозначены пики, соответствующие MgB_4 (1), MgO (2) и другим примесным фазам (3).

два основных подхода — *ex situ* и *in situ*. В процессах *ex situ* на первом этапе на подложку наносят пленки бора, которые затем насыщают магнием. Во втором случае (*in situ*) пленки MgB_2 получают в рамках одного эксперимента.^{79–93} Синтезированы образцы нанокристаллического MgB_2 .^{94–96}

Установлено, что на свойства MgB_2 (в том числе на параметры сверхпроводимости) наряду с иными дефектами (дислокациями, дефектами упаковки,⁹⁷ мезоскопическими областями неомогенности,⁹⁸ меж- и внутризеренными границами,⁹⁹ различного рода радиационными дефектами¹⁰⁰ или примесями замещения¹⁰¹ и т.д.) влияют структурные дефекты — вакансии в подрешетке магния.^{25, 26, 102–107} В частности, предложена перколяционная теория сверхпроводимости $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$, в соответствии с которой предполагается сосуществование «строго стехиометрического» $\text{Mg}_{1.0}\text{B}_2$ и обогащенной катионными дефектами фазы диборида, образующейся при кластеризации вакансий магния.^{103, 104}

Катионные вакансии в решетке MgB_2 могут возникать в следующих случаях:

- в процессе синтеза образцов диборида магния^{25, 26, 102–107} в зависимости от кинетических и термодинамических условий его протекания;
- при допировании $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ примесями (например, углеродом или кислородом);^{27, 28}
- в случае целенаправленного создания вакансий в образцах MgB_2 , например путем их радиационной обработки.^{97, 108–117}

Исследования^{105, 118} структуры и некоторых свойств образцов диборида магния, полученных твердофазным синтезом, в зависимости от состава исходной шихты $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) показали, что при дефиците магния образуются

двухфазные образцы ($\text{MgB}_2 + \text{MgB}_4$) с незначительными добавками MgO и других примесных фаз (рис. 3).

Согласно данным рентгеновской дифракции, с ростом x (отношения $\text{B}:\text{Mg}$) в составе шихты параметры решетки MgB_2 меняются противоположным образом: расстояние между плоскими сетками атомов бора (параметр c) растет, параметр a уменьшается (см. рис. 3). Эти изменения связывают¹⁰¹ с присутствием вакансий в подрешетке магния (и, возможно, с небольшим количеством атомов бора, располагающихся в межузельных позициях). При этом параметры решетки второй фазы (MgB_4) остаются в пределах ошибки измерений практически неизменными.^{105, 118}

В исследованиях^{25, 26, 101–107, 119–121} однофазных образцов $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ показано, что область гомогенности гексагонального диборида магния весьма узкая: $0 \leq x \leq 0.1$; образцы состава $\text{Mg}_{0.9}\text{B}_2$ становятся¹⁰² многофазными, с неомогенной микроструктурой, нерегулярными размерами зерен и высокой пористостью (рис. 4). В области гомогенности $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ с ростом концентрации катионных вакансий критическая температура понижается на 1–3 градуса.^{22, 119–121}

Выполнена серия экспериментов^{108–117} по исследованию радиационно-индуцированного (под действием протонов, нейтронов, γ -квантов, электронов и тяжелых ионов) дефектообразования в MgB_2 . При этом в большинстве случаев применяли значительные дозы облучения (от $5 \cdot 10^{17}$ до $5 \cdot 10^{19}$ см⁻²), при которых происходит рекомбинация точечных радиационных дефектов с образованием протяженных дефектов.

Систематическое исследование образования точечных дефектов (вакансий) в образцах MgB_2 проведено¹¹⁷ при их электронном облучении (со средней энергией $E \sim 10$ МэВ).

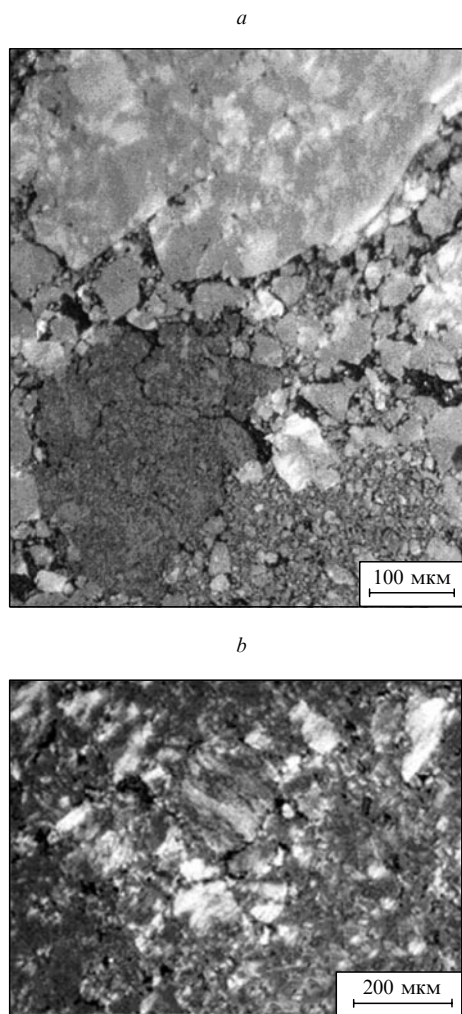


Рис. 4. Микроструктуры образцов составов $\text{Mg}_{0.9}\text{B}_2$ (a) и $\text{Mg}_{1.1}\text{B}_2$ (b).¹⁰⁵

При различных дозах облучения (от 0 до $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) определяли параметры решетки, интенсивность и ширину дифракционных линий. На основании анализа изменений этих величин сделано заключение,¹¹⁴ что на начальной стадии облучения MgB_2 высокоэнергетическими электронами преимущественно возникают вакансии в подрешетке магния, затем — в подрешетке бора, а при дозе облучения $\geq 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ вакансии образуются в обеих подрешетках. Дефекты типа антисайтов (смена позиций $\text{Mg} \leftrightarrow \text{B}$ в решетке) маловероятны (в основном из-за значительных различий ионных радиусов магния и бора).

Результаты экспериментальных исследований показали, что гексагональный MgB_2 может содержать весьма низкую концентрацию (до 5–9%) катионных вакансий, присутствие которых в образце приводит к незначительным изменениям параметров его решетки, а также ухудшает характеристики сверхпроводимости MgB_2 . Предположения о возможной кластеризации Mg -вакансий (например, на границах зерен с образованием особой «дефектной фазы»^{106, 107}), а также о присутствии в составе MgB_2 других типов точечных дефектов (вакансий в подрешетке бора или межузельных атомов бора и магния) прямых экспериментальных подтверждений пока не получили и, на наш взгляд, остаются дискуссионными.

2. Система Al–В. Диборид алюминия AlB_2

Очевидно, гексагональный AlB_2 — первая диборидная фаза, для которой, исходя из отклонения измеренной плотности синтезированного образца от теоретической величины, предположено¹²² наличие катионной нестехиометрии и предложен состав $\text{Al}_{0.9}\text{B}_2$.

Детальные исследования структуры и ряда свойств $\text{Al}_{1-x}\text{B}_2$ выполнены²⁹ на монокристаллических образцах, синтезированных двумя различными методами из расплавов Al–В. В обоих случаях получены гексагональные (пространственная группа $P6/mmm$) кристаллы с идентичными параметрами решетки: $a = 0.30050(1)$, $c = 0.32537(8)$ нм, и плотностью $\rho_{\text{exp}} = 2.9(1) \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Последняя величина соответствует теоретической плотности $\rho_{\text{theor}} = 2.98(2) \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, рассчитанной для состава $\text{Al}_{0.894}\text{B}_2$; другие опубликованные данные по плотности образцов диборида алюминия — 2.84 и $2.955 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (см.²⁹) — также близки к этому значению.

Поскольку синтез диборида алюминия проводили²⁹ из расплавов, обогащенных алюминием, постулировалось, что состав $\text{Al}_{0.894}\text{B}_2$ ($\sim \text{Al}_{0.9}\text{B}_2$) отвечает максимально возможному содержанию алюминия в однофазном дибориде. Составы поликристаллических образцов диборида алюминия, установленные по данным рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии ($\text{Al}_{0.93}\text{B}_2$, см.¹¹⁵) и по данным дифракции в синхротронных экспериментах ($\text{Al}_{0.89}\text{B}_2$, см.^{30, 123}), хорошо согласуются с этим выводом. В качестве дополнительных аргументов наличия Al-вакансий и неэквивалентного окружения атомов бора в $\text{Al}_{1-x}\text{B}_2$ могут служить данные по спектроскопии ЯМР на ядрах ^{11}B (см.²⁹), а также результаты сравнения теоретических и экспериментально измеренных фононных мод E_{2g} .³⁰

3. Система Nb–В. Диборид ниобия NbB_2

В отличие от рассмотренных диборидов s-, p-металлов с узкими областями гомогенности M_{1-x}B_2 ($0 \leq x \leq 0.1$) соответствующие фазы d-металлов могут содержать заметную концентрацию катионных вакансий.^{31, 35–38, 124–127} Среди последних наиболее изучены дибориды $\text{Nb}_{1-x}\text{B}_2$.^{35–38, 125–133}

Синтез $\text{Nb}_{1-x}\text{B}_2$ обычно проводят из исходных элементов. Например, поликристаллические образцы составов NbB_{2+y} ($y = 0, 0.03, 0.1$) получали¹²⁶ из соответствующей смеси порошков ниобия и кристаллического бора, спрессованных в таблетки, которые помещали в кварцевую ампулу и отжигали при 1000°C и давлении $P < 3.0 \cdot 10^5$ Торр в течение 30 ч. Авторы работ^{31, 125} использовали смеси ниобия и аморфного бора, которые помещали в трубку из нитрида бора, нагревали до $800–1200^\circ\text{C}$ и затем выдерживали при этой температуре в течение 0.5–2 ч при давлении $P \approx 1–6$ ГПа.

В соответствии с другим способом получения обогащенных бором образцов NbB_{2+y} ($\text{B}:\text{Nb} = 2.0–2.6$) предполагается³⁶ применение в качестве предшественника промышленно выпускаемого диборида ниобия в смеси с элементарным бором. Соответствующие таблетки помещали в стальную трубку и выдерживали при 1000°C в течение 3 ч в инертной атмосфере (Ar).

Структурный анализ показал,^{31, 36, 38, 134–136} что, как и в случае диборида магния, для NbB_2 с ростом отношения $\text{B}:\text{Nb}$ параметры решетки меняются противоположным образом: параметр a уменьшается, параметр c увеличивается

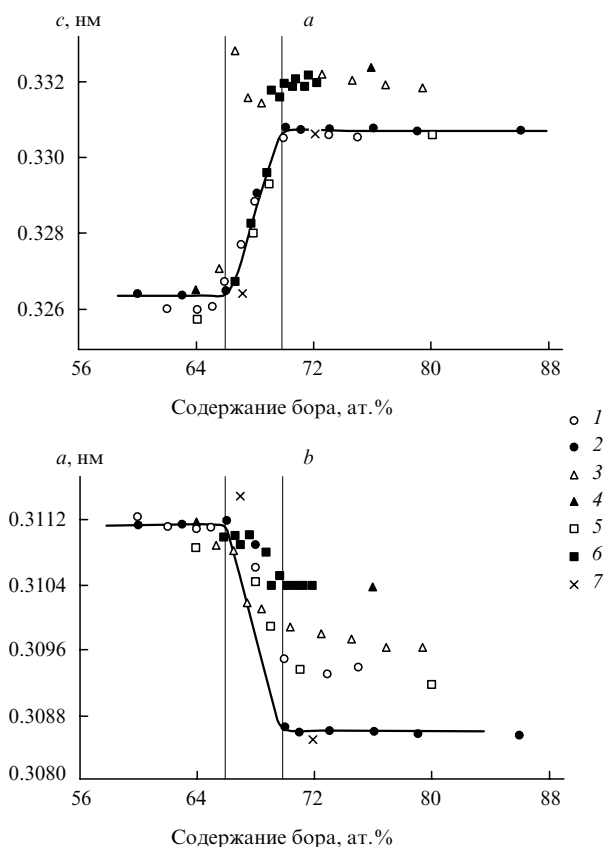


Рис. 5. Изменение параметров решетки c (а) и a (б) диборида ниобия в зависимости от содержания бора. Приведены данные работ ¹³⁴ (1), ³⁸ (2), ³¹ (3), ¹³⁵ (4), ¹³⁶ (5), ³⁶ (6), ¹⁴⁷ (7).

(рис. 5); объем ячейки уменьшается. Выполнен анализ ³⁸ трех структурных моделей фаз $Nb_{1-x}B_2$, богатых бором, которые соответствовали: 1 — полностью заполненной подрешетке бора и наличию вакансий в подрешетке Nb; 2 — внедрению дополнительных атомов бора в междузлия; 3 — заполнению дополнительными атомами бора вакантных узлов подрешетки ниобия. При сопоставлении ³⁸ результатов расчетов в рамках моделей 1–3 дифракционных спектров с экспериментальными данными установлена предпочтительность модели 1, т.е. наличия в $Nb_{1-x}B_2$ катионных вакансий. Предпринята также попытка ³⁸ моделирования эффекта упорядочения вакансий; однако при сравнении с экспериментальными дифракционными линиями какой-либо сверхструктуры выделить не удалось, что указывает на неупорядоченный характер распределения Nb-вакансий.

Наряду со структурными данными получены ^{31, 36, 38, 134–137} сведения о зависимости характеристик сверхпроводимости и магнитных свойств $Nb_{1-x}B_2$ от соотношения В: Nb (рис. 6).

4. Система Та – В. Диборид тантала TaB_2

В литературе имеются сведения о синтезе стехиометрических и нестехиометрических составов диборида тантала.^{31, 138–141} Серия поликристаллических катион-дефицитных образцов $Ta_{1-x}B_2$ ($0 \leq x \leq 0.24$) получена ³¹ в условиях высоких давлений и температур ($P = 5$ ГПа, $T = 1200^\circ\text{C}$) из смесей порошков тантала и аморфного бора, помещенных в трубку из

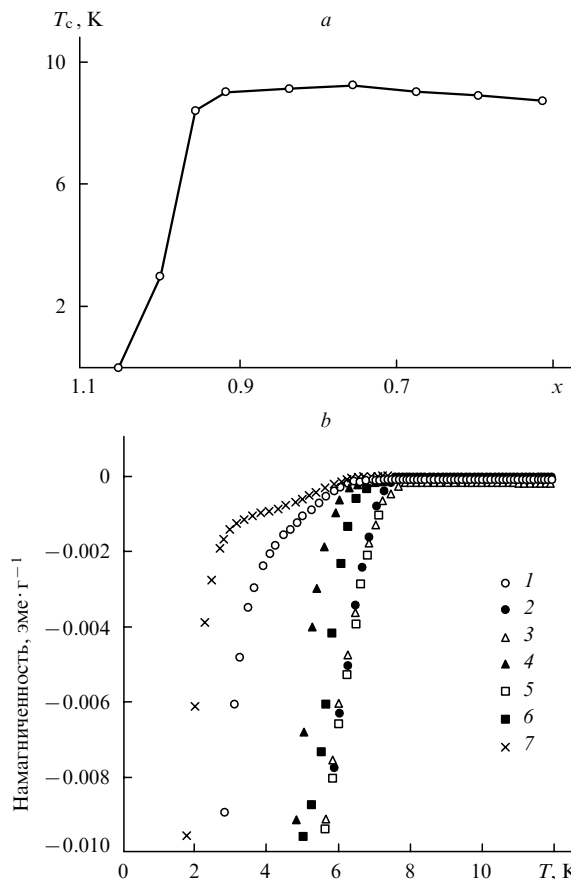


Рис. 6. Изменение значений T_c (а)³¹ и намагниченности (б)¹²⁸ $Nb_{1-x}B_2$ в зависимости от x . $x = 0.67$ (1), 0.80 (2), 0.91 (3), 0.95 (4), 1.00 (5), 1.05 (6), 1.11 (7).

нитрида бора. С изменением отношения В:Та наблюдали ^{31, 141} близкие к линейным изменения параметров a и c решетки (рис. 7). С увеличением дефицита тантала постоянные решетки для $Ta_{1-x}B_2$ ($x > 0.24$) не меняются, что свидетельствует о достижении границы области гомогенности фазы. Измерения магнитной восприимчивости показали, что T_c для $Ta_{1-x}B_2$ не превышает 2 К.²¹

5. Система Мо – В. Диборид (MoB_2) и пентаборид (Mo_5B_5) молибдена

Известно, что среди AlB_2 -подобных диборидов d-металлов наиболее устойчивы соединения металлов четвертой группы (Ti, Zr и Hf), тогда как устойчивость этих гексагональных фаз для d-металлов пятой и (особенно) шестой групп резко снижается.^{3–11} Это можно объяснить изменениями, во-первых, заполнения энергетических зон;^{50, 51, 142} во-вторых, плотностей состояний на уровне Ферми;¹⁴⁰ в-третьих, межатомных связей⁴⁹ или энергии когезии систем.^{19, 51, 52, 54, 143–145}

Диборид молибдена — одна из наименее термодинамически стабильных AlB_2 -подобных фаз, находящаяся на границе устойчивости гексагональных диборидов 4d-металлов, — вызывает определенный интерес исследователей. Полученная к настоящему времени информация о фазовых равновесиях в системе Мо – В (см.^{40–48, 146, 147}) весьма противоречива. Так, сообщается о существовании двух основных фаз боридов молибдена с номинальными составами

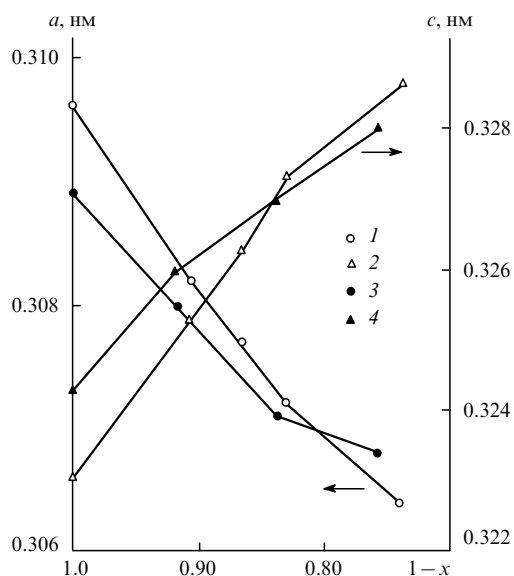


Рис. 7. Изменение параметров решетки a (1, 3) и c (2, 4) от состава диборида тантала, согласно данным работ³¹ (3, 4) и¹⁴² (1, 2).

$\text{Mo}:\text{B} \approx 0.4-0.5$ — гексагонального MoB_2 и ромбоэдрического Mo_2B_5 (их структурные параметры приведены в табл. 1), а также о наборе промежуточных фаз с дефицитом по молибдену ($\text{Mo}_{1-x}\text{B}_2$, $\text{Mo}_{2-x}\text{B}_5$) или бору (MoB_{2-x} , $\text{Mo}_2\text{B}_{5-x}$). Их образование определяется выбранным способом синтеза и его условиями.^{40-48, 146-149} Например, получение с использованием механохимического синтеза⁴⁸ различных продуктов (MoB_2 , Mo_2B_5 или $\text{MoB}_2 + \text{Mo}_2\text{B}_5$) зависит прежде всего от состава исходной шихты (от соотношения $\text{B}:\text{Mo}$).

Предпринята³¹ попытка синтеза катион-дефицитных составов $\text{Mo}_{1-x}\text{B}_2$ с использованием техники высокого давления, успешно примененной для получения нестехиометрических диборидов $\text{Nb}_{1-x}\text{B}_2$ и $\text{Ta}_{1-x}\text{B}_2$ (см. выше). При $P = 5$ ГПа и $T = 1100-1200^\circ\text{C}$ получены образцы составов $\text{Mo}_{1.0}\text{B}_2$, $\text{Mo}_{0.84}\text{B}_2$, однако в дифракционных экспериментах установлена их принадлежность к структурному типу Mo_2B_5 . Переход в сверхпроводящее состояние не зафиксирован.

Вместе с тем, согласно сообщению¹⁴⁷, стабилизация нестехиометрического гексагонального (AlB_2 -подобного) диборида молибдена может быть достигнута за счет примеси циркония (составы $(\text{Mo}_{0.96}\text{Zr}_{0.04})_x\text{B}_2$, где $1 < x < 0.85$). Сле-

дано заключение о возможности упорядочения вакансий,¹⁴⁵ однако интенсивность сверхструктурных пиков в экспериментах по нейтронной дифракции оказалась недостаточной для идентификации предполагаемой сверхструктуры. С увеличением числа металлических вакансий температура сверхпроводящего перехода повышалась с 5.9 до 8.2 К. Сообщается также о синтезе образцов нестехиометрического $\text{Mo}_{1-x}\text{B}_2$, стабилизированных титаном и гафнием.¹⁴⁵

6. Система $\text{Ag}-\text{B}$. Диборид серебра AgB_2

Для систем благородный металл–бор не характерно образование богатых по бору фаз ($\text{B}:\text{M} > 1$).³⁻¹¹ Между тем гипотетические AlB_2 -подобные дибориды серебра и золота (вследствие специфики их зонной структуры — повышенной концентрации прифермиевских σ -подобных B_2p -состояний⁵³), согласно прогнозам,^{150, 151} могут иметь константы электрон-фоонных взаимодействий выше, чем для MgB_2 , и значение T_c у них может достигать 50–70 К. Отметим, что согласно другой модели,¹⁵² учитывающей спиновые флуктуации, критическая температура AgB_2 должна быть много меньше: $T_c < 10$ К.

Сведения о возможности синтеза гексагонального AgB_2 противоречивы. Впервые о получении диборида серебра (пространственная группа $P6/mmm$, параметры решетки $a = 3.00$ и $c = 3.24$ Å) было сообщено более сорока лет назад.¹⁵³ Последующие попытки^{154, 155} синтеза этой фазы (как в виде поликристаллов, так и в виде тонких пленок — одновременным осаждением Ag и B) не увенчались успехом, и был сделан вывод о нестабильности AgB_2 . Однако в недавно опубликованной работе¹⁵⁶ показано, что получить высококачественные образцы AgB_2 можно простым твердофазным синтезом — при спекании ($T = 750^\circ\text{C}$) в течение 3 ч в высоком вакууме таблетированной смеси порошков серебра и бора, взятых в стехиометрическом соотношении. Более надежными, на наш взгляд, являются результаты авторов работы¹⁵⁷, синтезировавших с помощью техники лазерного напыления тонкие композитные пленки Ag/B (рис. 8), которые затем подвергли отжигу. Полученные образцы «диборида серебра» проявляют сверхпроводимость при $\sim 6.7-7.4$ К. В то же время отмечено,¹⁵⁷ что образцы неомогенны — имеют различные включения. На невозможность получения однофазных пленок « AgB_2 » методом магнетронного напыления указано в работе¹⁵⁸. Однако, поскольку состав синтезированных в работах^{157, 158} образцов « AgB_2 » меняется в значительных интервалах, *a priori* нельзя исключить возможность образования нестехиометрических по металлической подрешетке фаз $\text{Ag}_{1-x}\text{B}_2$.

Таблица 1. Структурные параметры и атомные координаты двух основных фаз боридов молибдена: гексагонального MoB_2 и ромбоэдрического Mo_2B_5 .

Фаза	Группа симметрии	Параметры решетки			Ссылки ^a	Атомные позиции			
		a , Å	c , Å	c/a		тип	x	y	z ^b
MoB_2	$P6/mmm$	3.012	3.330	1.106	148	Mo (1a)	0	0	0
		3.099	3.055	1.005	8	B (2d)	1/3	2/3	1/2
		3.050	3.113	1.010	7				
Mo_2B_5	$R3m$	3.010	20.926	6.953	148	Mo (6c)	0	0	0.076 (0.076)
		3.011	20.930	6.950	7	B(1) (6c)	0	0	0.332 (0.332)
		3.010	20.927	6.953	46	B(2) (6c)	0	0	0.185 (0.182)
						B(3) (3b)	0	0	1/2

^a Эксперимент^{7, 8, 46} и расчет¹⁴⁸. ^b В скобках приведены данные работы⁴⁶.

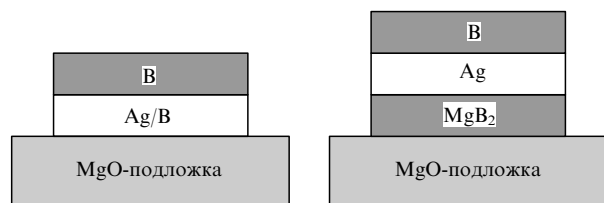


Рис. 8. Схемы строения композитных пленок, используемых в качестве предшественников для синтеза пленок диборида серебра.¹⁵⁷

III. Моделирование нестехиометрических фаз M_1-xB_2

К настоящему времени достаточно хорошо изучены электронное строение и природа межатомных взаимодействий для многих стехиометрических диборидов металлов, в том числе MgB_2 ,^{16–19, 21, 52–56, 144, 159–169} AlB_2 ,^{12, 13, 19, 54–56, 144, 169–173} NbB_2 (см.^{12, 13, 19, 51, 55, 144, 173–175}), TaB_2 (см.^{13, 19, 51, 173, 175–178}), MoB_2 (см.^{12, 13, 19, 51, 55, 59, 144, 148, 173, 179}), а также AgB_2 (см.^{53, 150–152, 180}).

Отметим их основные особенности. Валентный спектр MgB_2 определяется $B2p$ -состояниями, образующими четыре $\sigma(2p_{x,y})$ - и две $\pi(2p_z)$ -зоны. Их дисперсионные зависимости энергии существенно различаются (рис. 9). Для $B2p_{x,y}$ -зон дисперсия E максимальна в направлении $\Gamma-K$. Эти зоны отражают распределение состояний бора в графитоподобных сетках, имеют квазидвумерный ($2D$) тип, формируют плоские участки в направлении $\Gamma-A$. Две $B2p_{x,y}$ -зоны

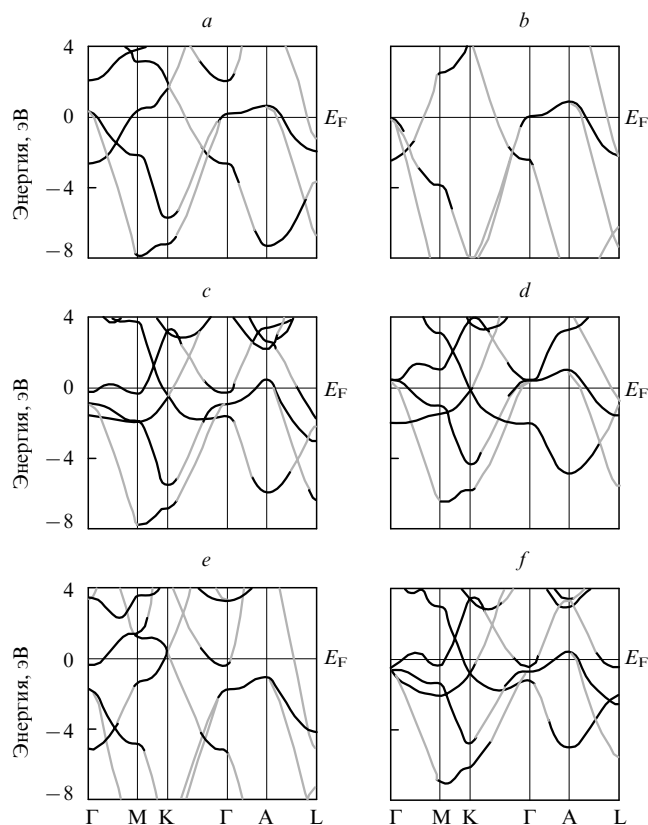


Рис. 9. Энергетические зоны гексагональных диборидов MB_2 .⁵⁵ М = Mg (a), Be (b), Sc (c), Ca (d), Al (e), Y (f).

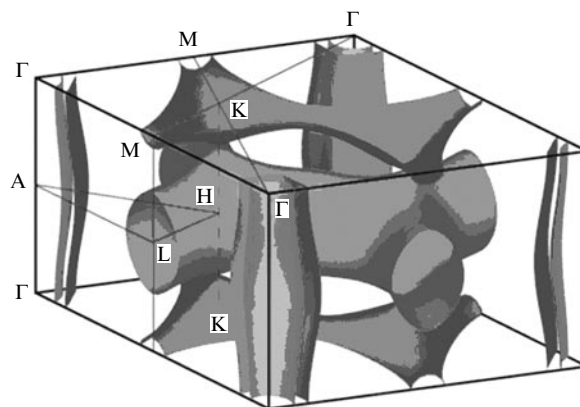


Рис. 10. Поверхность Ферми диборида магния.²¹

пересекают уровень Ферми (E_F) и вносят существенный вклад в общую плотность состояний на уровне Ферми ($N(E_F) \approx 30\%$); они обуславливают металлоподобные свойства диборида. Одной из важнейших особенностей электронного спектра MgB_2 является энергетическое положение зон $B2p_{x,y}$: в точке Γ зоны Бриллюэна они находятся выше E_F и образуют цилиндрические элементы поверхности Ферми дырочного типа (рис. 10).

Состояния $B2p_z$ ориентированы перпендикулярно сеткам атомов бора; они ответственны за слабые межслоевые π -связи. Обе π -зоны пересекают уровень Ферми и имеют максимальную дисперсию в направлении $\Gamma-A$. Состояния s и p магния, а также s бора примешиваются к системе $B2p$ -зон вблизи края валентной зоны и в зоне проводимости.

Сходные электронные спектры имеют гексагональные бориды других s -, p -, d -металлов.¹⁹ В работах по изучению электронной структуры фаз MB_2 значительное внимание уделено прифермиевским состояниям и их влиянию на сверхпроводящие характеристики этих систем. Так, тот факт, что BeB_2 не проявляет сверхпроводимости, связан с низкоэнергетическим сдвигом σ -зон и отсутствием дырочных состояний в точке Γ (см. рис. 9). Это приводит к изменению топологии поверхности Ферми: цилиндры (вдоль направлений $\Gamma-A$) трансформируются в конусы. Заполнением σ -зон в AlB_2 (за счет увеличения концентрации валентных электронов) обусловлено отсутствие сверхпроводимости у этого соединения. Для ScB_2 , YB_2 зоны p_{xy} в точке A зоны Бриллюэна находятся выше E_F , однако концентрация дырочных носителей незначительна. Для диборидов TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 уровень Ферми расположен в псевдощели (рис. 11). С ростом концентрации электронов в диборидах d -металлов пятой и шестой групп происходит заполнение d -зон и увеличение $N(E_F)$, что может привести к некоторому повышению T_c . Важно, что в отличие от MgB_2 для диборидов переходных металлов значительный вклад в $N(E_F)$ вносят d -состояния металла.

Отметим, что стабильность диборидных фаз зависит от валентности металла (степени заполнения валентных зон); она максимальна у диборидов титана, циркония, гафния. Для этих соединений выполняется «оптимальное» условие заполнения зон: все связывающие состояния оказываются занятыми, антисвязывающие — вакантными (см. рис. 11). Увеличение или уменьшение концентрации валентных электронов для диборидов металлов пятой — седьмой и третьей групп приводит к заполнению антисвязывающих, либо к опустошению связывающих зон соответственно. Этим обусловлено снижение стабильности данных фаз.

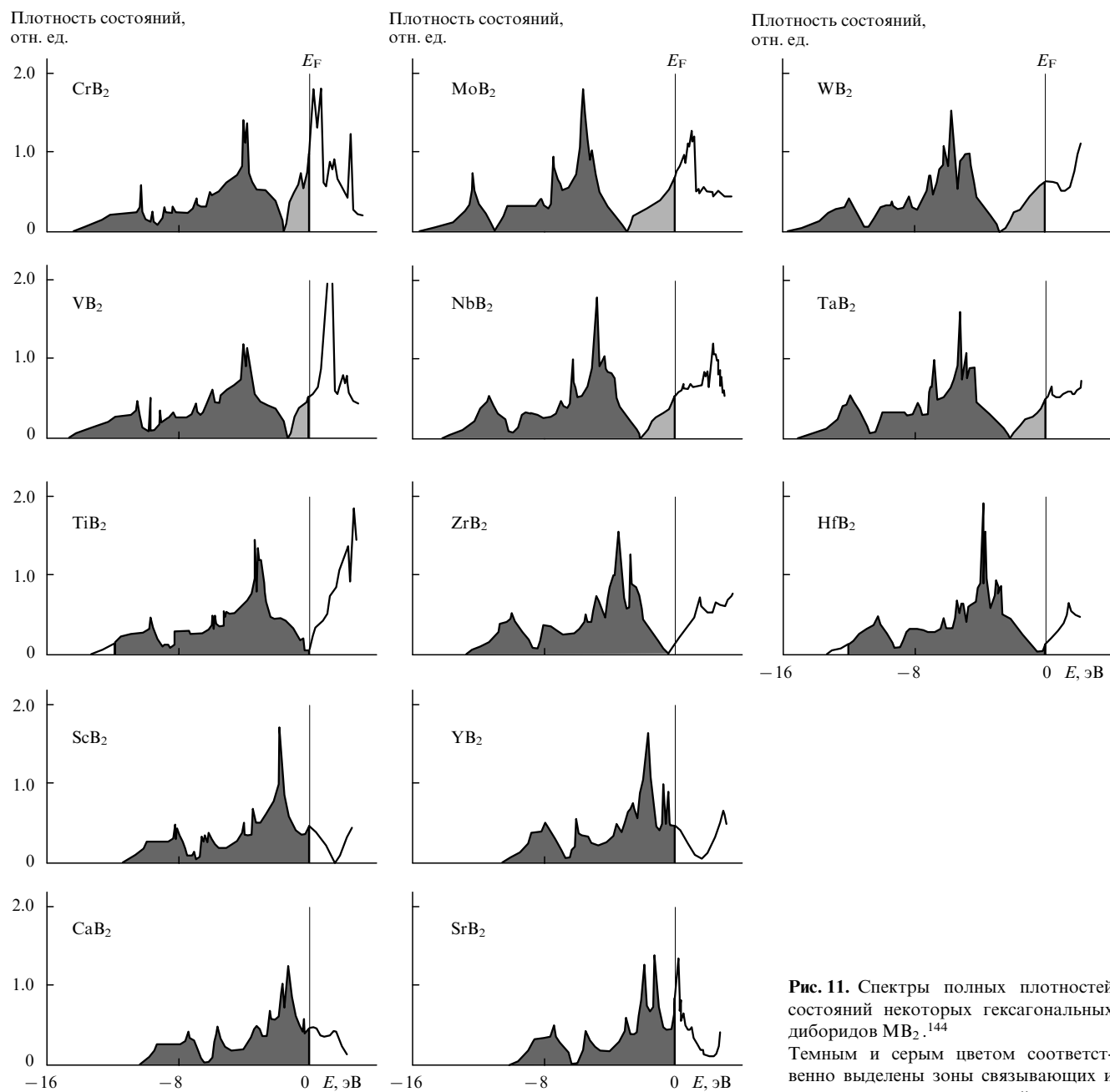


Рис. 11. Спектры полных плотностей состояний некоторых гексагональных диборидов MB_2 .¹⁴⁴ Темным и серым цветом соответственно выделены зоны связывающих и антисвязывающих состояний.

Квантово-химические расчеты^{12, 13, 16–19, 51–56, 59, 144, 159–180} позволили выявить особенности межатомных взаимодействий в диборидах. Установлено, что химическая связь в этих слоистых фазах имеет смешанную ковалентно-ионно-металлическую природу и существенно анизотропна (рис. 12). Ионная составляющая обусловлена поляризацией зарядовой плотности в направлении $M \rightarrow B$, металлическая — делокализованными прифермиевскими электронами, а ковалентная — перекрытием валентных состояний $B-B$, $M-M$ и $B-M$ в плоскостях атомных сеток бора и металла и между ними. Наиболее сильные ковалентные связи в кристаллах MB_2 образованы в плоскостях гексагональных сеток бора (рис. 13). Численные оценки (табл. 2, 3) показали, что основной вклад в эти связи вносит гибридизация орбиталей $B2p-B2p$.

Кроме анализа параметров электронной структуры и межатомных взаимодействий в диборидах, данные квантово-химических расчетов^{12, 13, 16–19, 51–56, 59, 144, 159–180} использовали для изучения физико-химических свойств. Например, рассмотрены условия возникновения магнетизма в фазах MB_2 , рассчитаны коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости (γ), параметры решетки, термодинамические и механические характеристики (в частности, модули упругости и их производные), некоторые результаты представлены в табл. 4.^{181, 182} Полученные к настоящему времени результаты моделирования электронной структуры и свойств идеальных фаз MB_2 в целом дают вполне надежную основу для прогнозирования изменения их свойств при наличии решеточных вакансий.

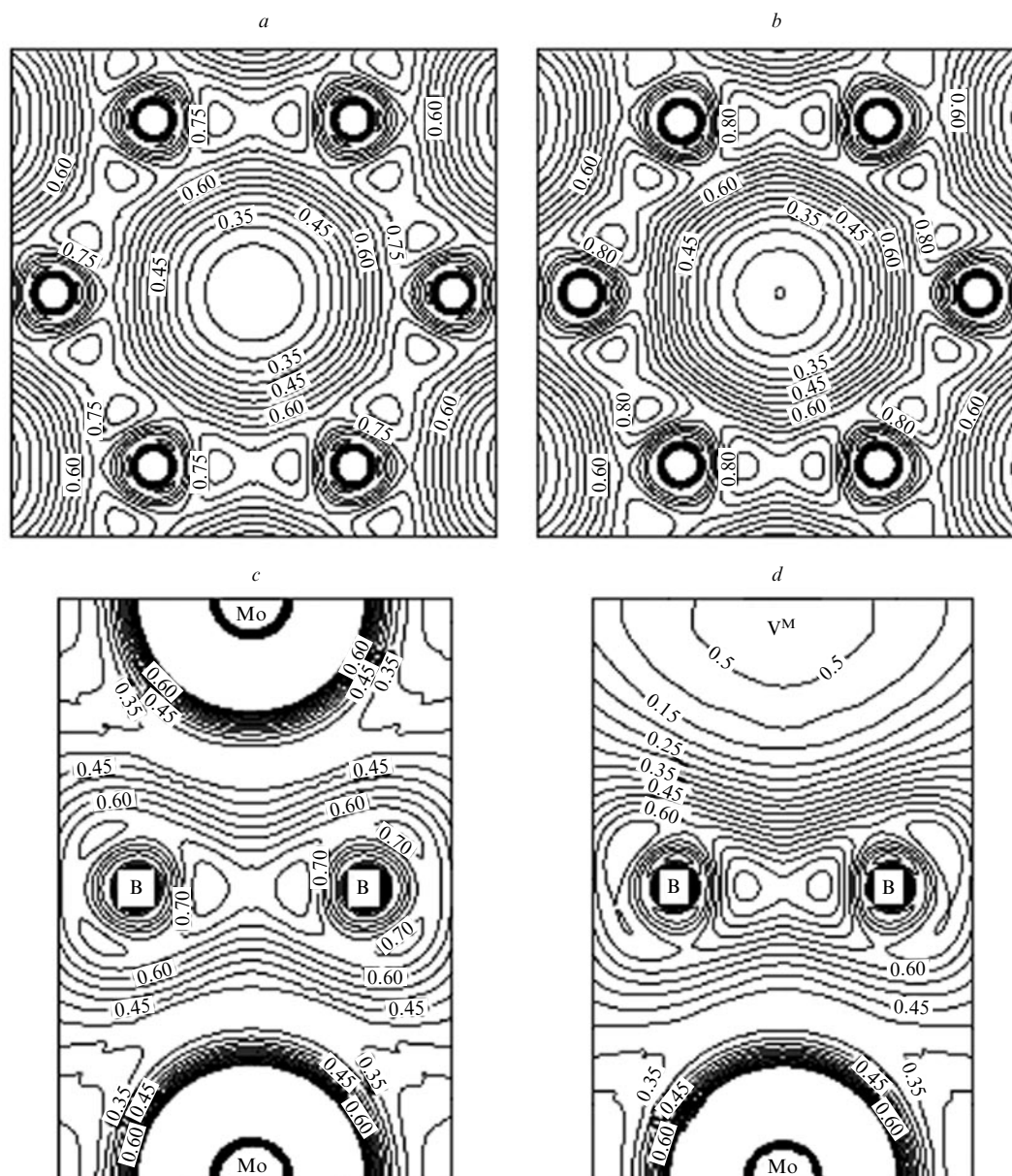


Рис. 12. Распределение валентной электронной плотности в сетках атомов бора (*a*, *b*) и в плоскости, перпендикулярной сеткам атомов бора и металла (*c*, *d*), для MoB_2 (*a*, *c*) и $\text{Mo}_{0.875}\text{B}_2$ (*b*, *d*).⁵⁹ Значения ρ на изолиниях приведены в $\text{\AA}^{-3}$.

1. Модели катион-дефицитных фаз M_{1-x}B_2

Для подавляющего большинства синтезированных катион-дефицитных фаз M_{1-x}B_2 детальные сведения об их атомной структуре (в частности, о типе распределения металлических вакансий) отсутствуют. Теоретическое моделирование этих материалов проводят в рамках двух основных подходов.

В соответствии с первым подходом применяют хорошо известную в зонной теории кристаллов модель сверхъядер. Например, в расчетах серии катион-дефицитных диборидов M_{1-x}B_2 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ag}$) использованы^{59, 177} увеличенные в 8 раз (по сравнению с трехатомной ячейкой идеальных AlB_2 -подобных диборидов) 24-атомные сверхъядерки $\{\text{M}_8\text{B}_{16}\}$, в которых удалением одного атома металла M имитировали возникновение катионной вакансии V^{M} . Такая ячейка $\{\text{M}_7\text{V}^{\text{M}}\text{B}_{16}\}$ соответствовала катион-дефицитным диборидам с формальной стехиометрией $\text{M}_{0.875}\text{B}_2$. Подчеркнем, что в

методе сверхъядер предполагается определенный идеальный порядок в распределении вакансий по объему кристалла, задаваемый регулярной трансляцией сверхъядерки.

Очевидным преимуществом данной модели является возможность проведения сравнительного анализа различных конфигураций дефектов в кристалле. Например, на рис. 14 представлены сверхъядерки $\text{Ag}_6\text{V}^{\text{Ag}}\text{B}_{16}$ в нестехиометрическом дибориде серебра формального состава $\text{Ag}_{0.750}\text{B}_2$ с различным распределением катионных вакансий. Две вакансии V^{Ag} могут располагаться друг относительно друга как в ближайших позициях подрешетки серебра, так и на максимальном удалении друг от друга (в пределах ячейки). Видно, что атомные структуры с такими сверхъядерками будут существенно различными: возможно как включение слоев металлических атомов с одинаковым числом V^{Ag} в каждом, так и чередование комплектных и дефектных слоев серебра.

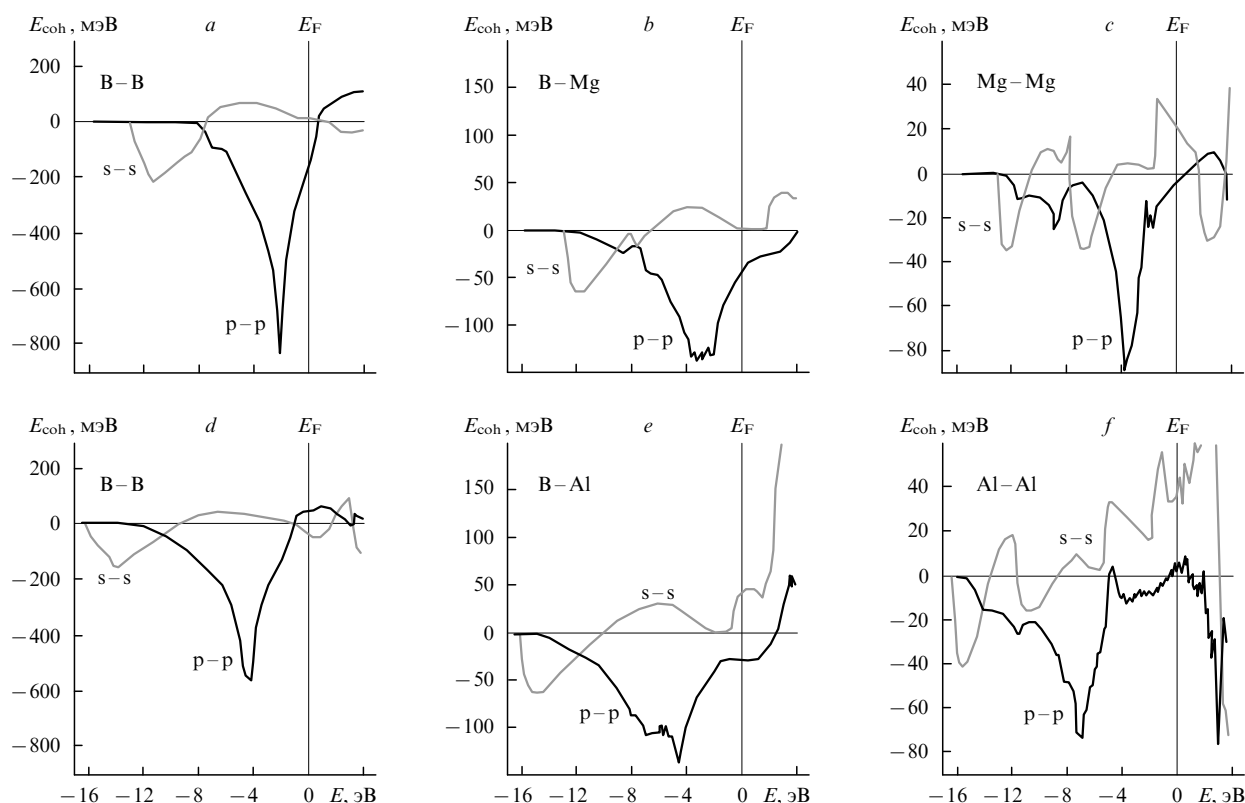


Рис. 13. Парциальные энергии когезии отдельных межатомных взаимодействий внутри плоских слоев (*a, c, d, f*) и между слоями (*b, e*) для гексагональных MgB_2 (*a-c*) и AlB_2 (*d-f*).¹⁶⁹

Таблица 2. Энергии (мэВ) парных ковалентных связей для MgB_2 и AlB_2 .¹⁶⁹

Энергия	MgB_2	AlB_2
$-E(\text{B}-\text{B})$ в слое	2633	2453
$-E(\text{B}-\text{B})$ между слоями	18	50
$-E(\text{M}-\text{M})$ в слое	512	567
$-E(\text{M}-\text{M})$ между слоями	37	139
$-E(\text{B}-\text{M})$	1003	1182
$-E(\text{полная})$	4124	4325

Таблица 3. Разложение энергии (мэВ) парных ковалентных связей на вклады отдельных орбиталей для MgB_2 и AlB_2 .¹⁶⁹

Энергия	MgB_2	AlB_2
$-E(\text{B}-\text{B})$		
p-p	1155	992
p-s	582	937
s-s	196	193
$-E(\text{B}-\text{M})$		
p-p	339	419
p-d	180	240
p-s	174	192
s-s	49	23
$-E(\text{M}-\text{M})$		
p-p	136	167

Второй подход,¹⁸³ обычно реализуемый в методе функций Грина, основан на использовании приближения когерентного потенциала (Coherent Potential Approximation, CPA).^{184–186} В рамках этого подхода для бинарного сплава A_cB_{1-c} функция Грина определяется так:¹⁸⁷

$$G = cG^{\text{A},n} + (1-c)G^{\text{B},n},$$

где $G^{\text{A},n}$ и $G^{\text{B},n}$ — функции Грина компонентов сплава А и В. Применительно к нестехиометрическим фазам эта модель соответствует случаю «полностью неупорядоченного» распределения вакансий по соответствующей подрешетке кристалла.^{188–191}

В работах^{192,193} предложена структурная модель фаз M_{1-x}B_2 , в соответствии с которой предполагается достижение «избытка» бора в образцах диборидов за счет образования вакансий в М-подрешетке с ее последующим заполнением «дополнительными» атомом бора, димером B_2 (рис. 15) или тримером B_3 . В качестве обоснования этой модели рассматривают факт³¹ некоторого роста объема ячейки $\text{Nb}_{1-x}\text{B}_2$ с увеличением отношения В : Nb.

Ниже рассмотрены результаты расчетов электронной структуры и ряда физико-химических свойств фаз M_{1-x}B_2 , полученных с использованием данных моделей.

2. Электронная структура и химическая связь в катион-дефицитных фазах M_{1-x}B_2

В исследовании влияния М-вакансий (V^{M}) на зонный спектр диборидов $\text{M}_{0.75}\text{B}_2$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Zr}, \text{Y}$) использована модель сверхъядеек.⁵⁸ Установлено, что в зависимости от природы

Таблица 4. Модули упругости (B_0 , Мбар) и их первые производные по давлению (B'_0), теплоты образования (ΔH , кДж·моль⁻¹), энергии когезии (E_{coh} , Ридб·атом⁻¹), отношение ширины занятой (V_0) и валентной (V_v) зон, температуры плавления ($T_{\text{пл}}$, К), плотности состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$, Ридб⁻¹) и коэффициенты низкотемпературной восприимчивости (γ , мДж·моль⁻¹·К⁻²) для диборидов 3d–5d-металлов (расчет¹⁷³ и эксперимент^{178, 179}).

Фаза	B_0 (расчет)	B_0 (эксп.)	B'_0 (расчет)	$-\Delta H$ (расчет)	$-\Delta H$ (эксп.)	E_{coh} (расчет)	V_0/V_v (расчет)	$T_{\text{пл}}$ (эксп.)	$N(E_F)$ (расчет)	γ (расчет)
ScB ₂	1.91	—	1.85	231.52	307	1.17	0.87	2523	11.99	2.08
TiB ₂	2.13	2.02	2.1	308.38	323	1.32	1.01	3253–3498	4.27	0.74
VB ₂	1.75	—	1.67	208.14	206	1.01	1.10	2673–3020	15.86	2.48
CrB ₂	1.56	—	1.68	181.93	133	0.98	1.11	2473	34.88	6.05
MnB ₂	2.1	—	1.65	140.04	120	0.88	1.09	2261	108.94	18.89
FeB ₂	2.3	—	1.69	113.71	94.14	0.79	1.10	—	37.28	6.46
YB ₂	1.41	—	2.05	101.68	105	0.88	0.86	2373	11.68	2.03
ZrB ₂	1.95	2.15	1.94	296.81	322.59	1.25	1.05	3313–3518	3.84	0.67
NbB ₂	1.01	—	1.67	192.73	197	0.94	1.17	3173–3309	13.95	2.42
MoB ₂	1.6	—	1.71	131.61	—	0.83	1.23	2373–2648	20.01	3.47
HfB ₂	2.16	2.1	1.35	244.20	335.98	1.21	1.05	3373–3653	3.688	0.64
TaB ₂	1.81	—	1.78	179.15	209.20	0.98	1.12	3310–3473	12.92	2.24

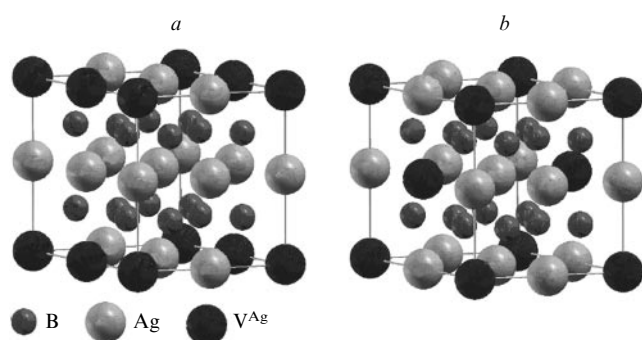


Рис. 14. Сверхъядейки $\text{Ag}_6\text{V}_2^{\text{Ag}}\text{B}_{16}$, моделирующие возможные конфигурации распределения катионных вакансий (V^{Ag}) в нестехиометрическом дибориде серебра $\text{Ag}_{0.75}\text{B}_2$.¹⁸²
a — чередование дефектных и комплектных слоев серебра, *b* — равномерное распределение V^{Ag} в слоях серебра.

металлической подрешетки влияние М-вакансий на зонную структуру диборидов может быть принципиально разным (рис. 16). При наличии Nb-вакансий в NbB_2 в зонном спектре возникает новый пик плотности состояний и происходит перестройка вкладов Nb4d- и B2p-состояний вблизи E_F . Состояния вакансии лежат ниже E_F и не влияют на $N(E_F)$. На рис. 17 приведены плотности состояний в сфере вакансий ниобия в $\text{Nb}_{0.99}\text{B}_2$. «Вакансионные состояния» хорошо известны из исследования нестехиометрических карбидов, нитридов и оксидов металлов.^{188–191, 194} Аналогичные «вакансионные состояния» возникают в спектрах других диборидов d-металлов.

На примере нестехиометрического $\text{Mo}_{0.875}\text{B}_2$ (см. рис. 12) видно, что «разрыв» ряда связей Mo–B и Mo–Mo при образовании Mo-вакансий приводит к некоторому усилению связей B–B в сетке бора (этим объясняется наблюдаемое уменьшение параметра *a* для дефектных составов диборидов, см. раздел II) и частичной делокализации состояний бора в область дефекта, которые принимают участие в образовании упомянутых «вакансионных состояний».⁵⁹

Наиболее выразительно эффект нестехиометрии проявляется в спектре ZrB_2 ; решеточные дефекты индуцируют возникновение интенсивного пика плотности состояний в

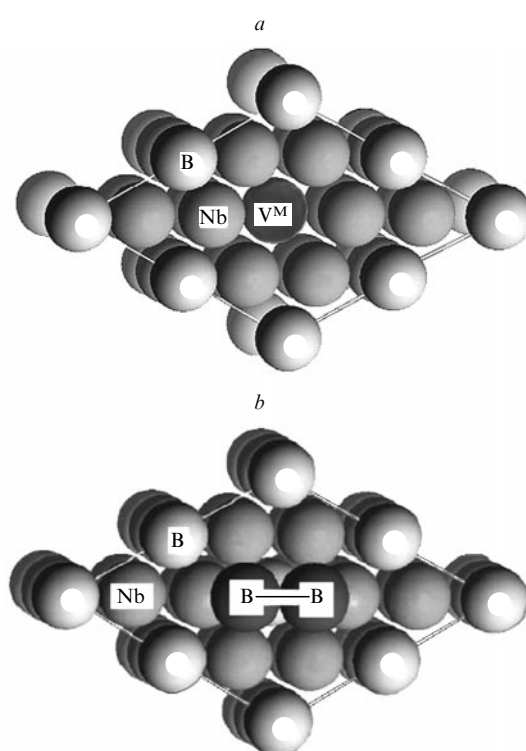


Рис. 15. Структурные модели $\text{Nb}_{1-x}\text{B}_2$.¹⁹²
a — кристалл с катионной вакансией (V^{M}), *b* — заполнение катионной вакансии димером B_2 .¹⁹²

области псевдощели.⁵⁸ Для $\text{Zr}_{0.75}\text{B}_2$ резко увеличиваются как $N(E_F)$, так и вклад B2p-состояний (почти на порядок). Принципиально иное влияние М-вакансий на зонную структуру YB_2 : при наличии таких вакансий связывающие состояния «опустошаются», причем для состава $\text{Y}_{0.75}\text{B}_2$ энергия уровня Ферми располагается в локальном минимуме плотности состояний, резко снижаются $N(E_F)$ и вклады Y4d- и B2p-состояний.

Таким образом, в зависимости от типа металлической подрешетки диборидов введение в них катионных вакансий может привести к противоположным изменениям парамет-

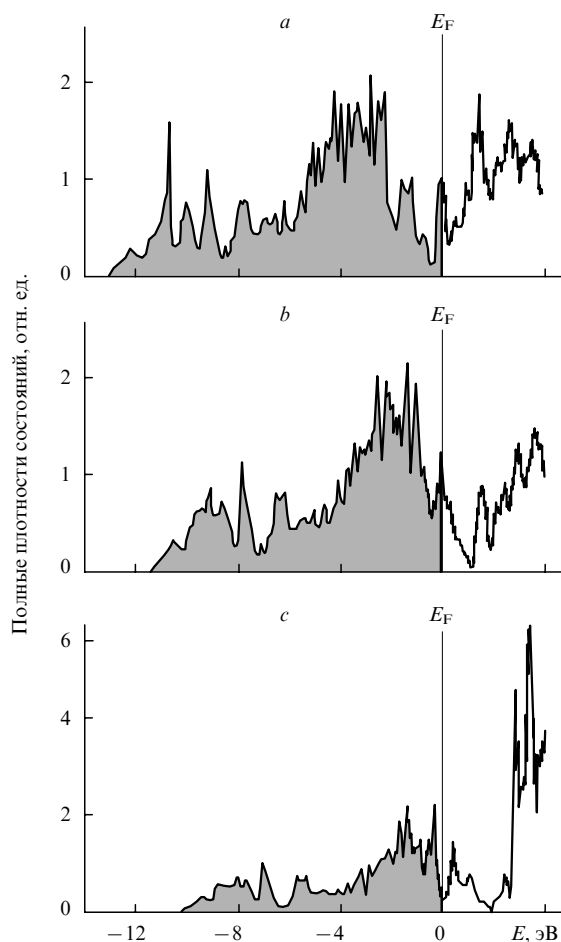


Рис. 16. Спектры полных плотностей состояний катион-дефицитных диборидов $M_{0.75}B_2$.⁵⁸ $M = Y$ (a), Zr (b), Nb (c).

ров электронного спектра MB_2 : так, в присутствии V^M величина $N(E_F)$ может возрастать (ZrB_2), незначительно меняться (NbB_2) или заметно уменьшаться (YB_2). Изменение электронных состояний диборидов в зависимости от концентрации вакансий на примере $Nb_{1-x}B_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) иллюстрирует рис. 18. Видно, что наиболее существенные изменения спектра с ростом x связаны с общим уменьшением

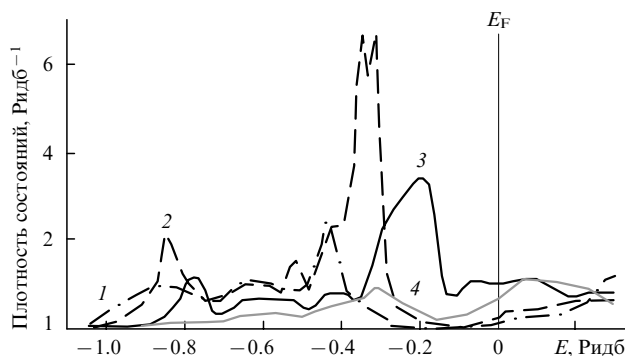


Рис. 17. Спектр плотности состояний в сфере вакансии ниобия для $Nb_{0.99}B_2$.¹⁸³ Приведены s- (1), p- (2), d- (3) и f-состояния (4).

концентрации валентных электронов в системе и соответствующим сдвигом уровня Ферми (изменением степени заполнения связывающих и антисвязывающих зон), а также уширением энергетических зон (что особенно выражено в точке A зоны Бриллюэна) за счет снижения симметрии системы при введении точечных дефектов.

3. Энергетические оценки образования катионных вакансий в фазах $M_{1-x}B_2$

Важными параметрами, позволяющими интерпретировать (и прогнозировать) эффекты образования решеточных дефектов в боридов металлов, являются энергетические характеристики нестехиометрических систем — энергии когезии (E_{coh}), формирования (E_f) этих фаз, а также формирования вакансий (E_{vf}).

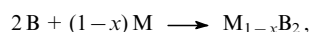
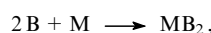
Энергия когезии характеризует энергетический эффект «сборки» боридов из изолированных атомов. Величины E_{coh} часто соотносят с энергией химической связи в кристаллах. Например, энергии когезии комплектной (MB_2) и нестехиометрических ($M_{1-x}B_2$) фаз диборидов определяются уравнениями

$$E_{coh}(MB_2) = E_{tot}(MB_2) - [E_{tot}(M_{at}) + 2 E_{tot}(B_{at})],$$

$$E_{coh}(M_{1-x}B_2) = E_{tot}(M_{1-x}B_2) - [(1-x) E_{tot}(M_{at}) + 2 E_{tot}(B_{at})],$$

где $E_{tot}(MB_2)$, $E_{tot}(M_{1-x}B_2)$ — полные энергии стехиометрических и катион-дефицитных диборидов, $E_{tot}(M_{at})$ и $E_{tot}(B_{at})$ — полные энергии свободных (изолированных) атомов металла и бора.

Энергии формирования (E_f) характеризуют энергетический эффект образования фаз из исходных веществ в конденсированном состоянии. Если принять следующие формальные реакции образования этих фаз:



то в нашем случае энергии E_f стехиометрической и нестехиометрических фаз диборидов можно рассчитать по уравнениям

$$E_f(MB_2) = E_{tot}(MB_2) - [E_{tot}(M_{cond}) + 2 E_{tot}(B_{cond})],$$

$$E_f(M_{1-x}B_2) = E_{tot}(M_{1-x}B_2) -$$

$$- [(1-x) E_{tot}(M_{cond}) + 2 E_{tot}(B_{cond})],$$

где $E_{tot}(M_{cond})$ и $E_{tot}(B_{cond})$ — полные энергии исходных «реагентов» — кристаллических металлов и бора; для последнего обычно используют его наиболее устойчивый аллотроп $\alpha\text{-}B_{12}$.

Фазовая стабильность соединений определяется свободной энергией Гиббса

$$G = E + PV - TS.$$

Если учесть, что квантово-химические расчеты обычно выполняют при $P = 0$ и $T = 0$, то величины E_f можно трактовать как критерий стабильности боридных фаз относительно механической смеси исходных конденсированных веществ.

Энергии формирования вакансий (E_{vf}) для нестехиометрических диборидов металлов можно оценить, приняв формальную реакцию их образования



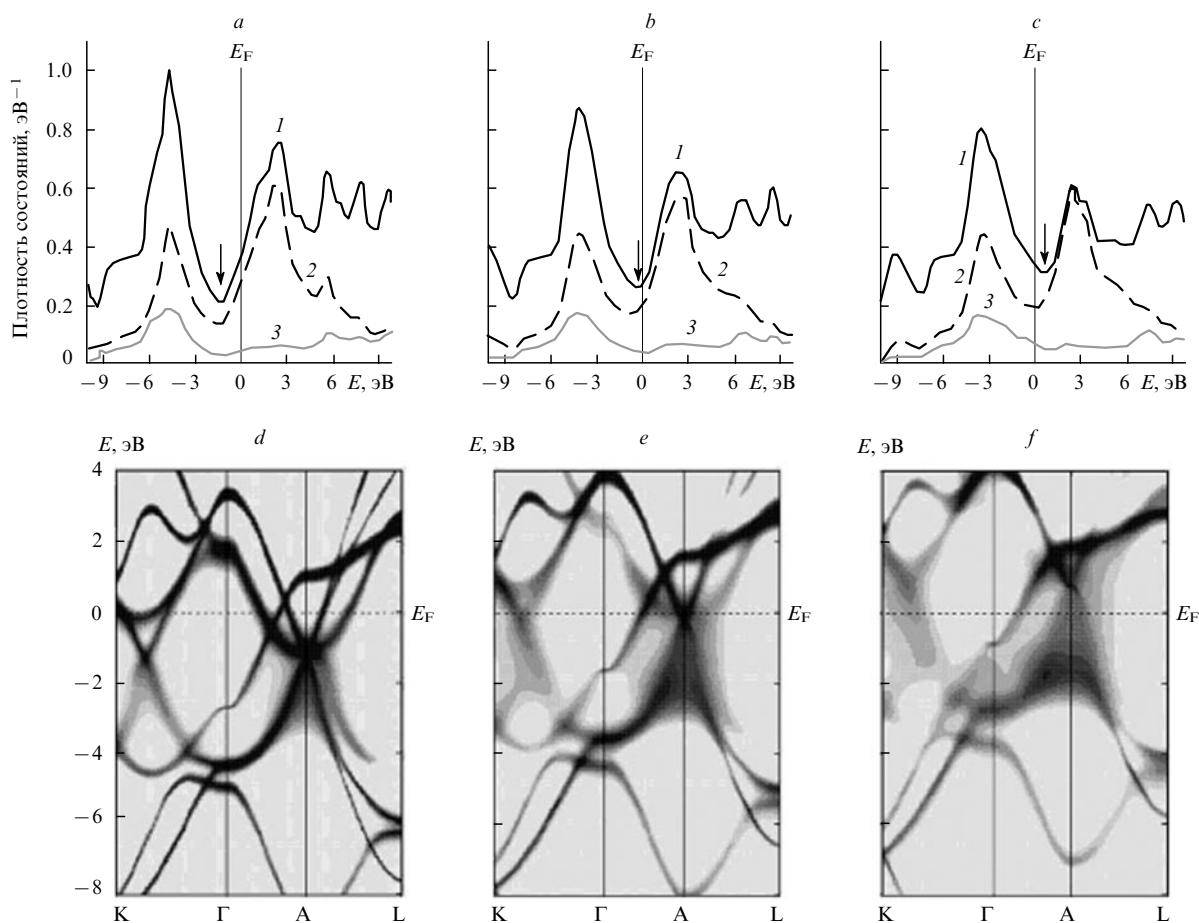


Рис. 18. Изменения плотности состояний (*a–c*) и зонного спектра (*d–f*) диборида ниобия в зависимости от концентрации катионных дефектов:¹²⁵ *a, d* — $\text{Nb}_{0.9}\text{B}_2$, *b, c* — $\text{Nb}_{0.8}\text{B}_2$, *c, f* — $\text{Nb}_{0.7}\text{B}_2$. Приведены полные (1) и парциальные Nb 4d- (2) и B 2p- (3) плотности состояний.

по уравнению

$$E_{\text{vf}} = E_{\text{tot}}(\text{MB}_2) - [E_{\text{tot}}(\text{M}_{1-x}\text{B}_2) + x E_{\text{tot}}(\text{M})].$$

При такой формулировке положительные значения E_{vf} указывают, что в равновесных условиях возникновение катионных вакансий в фазах MB_2 невыгодно.

Величины E_{coh} , E_{f} и E_{vf} , рассчитываемые с использованием современных вычислительных методов квантовой теории, дают достаточно надежное основание для описания энергии химической связи в кристаллах, для теоретического анализа их стабильности, фазовых равновесий и т.д. Эти параметры широко использовали для решения указанных задач применительно ко многим боридам металлов.^{12, 13, 19, 49–59, 144, 145} В качестве примера на рис. 19 представлены рассчитанные и экспериментально найденные значения E_{f} комплекных гексагональных диборидов металлов. Видно, что отрицательные значения E_{f} соответствуют стабильным фазам, тогда как для соединений некоторых металлов (в основном, второй и высших — шестой–восьмой — групп) E_{f} принимает положительные значения, что указывает на их неустойчивость. Это подтверждают экспериментальные данные по фазовым соотношениям в системах M–B .^{3–11}

Соответствующие оценки выполнены^{58, 59, 180, 192, 193, 195} для серии нестехиометрических фаз M_{1-x}B_2 . Результаты приведены в табл. 5–8.

Видно, что для фаз MB_2 величины $E_{\text{coh}} < 0$. Это свидетельствует об их стабильности по отношению к системе невзаимодействующих атомов (см. табл. 7). Максимальные (по абсолютной величине) значения E_{coh} получены для диборидов d-металлов четвертой и пятой групп, минимальное — для MgB_2 . Такая закономерность может быть объяснена изменением системы межатомных связей в фазах MB_2 в зависимости от природы металла.¹⁹⁵ В общем случае возникновение катионных вакансий сопровождается разрывом ряда связей M–B и M–M , что закономерно ведет к уменьшению по абсолютной величине E_{coh} фаз M_{1-x}B_2 относительно E_{coh} комплекных диборидов (см. табл. 8).

Наиболее устойчивыми фазами среди комплекных диборидов являются TiB_2 и ZrB_2 , наименее — AlB_2 и MgB_2 (см. табл. 7), что соответствует известным данным по изменению термодинамических и термомеханических свойств фаз MB_2 .^{3–11}

Важно подчеркнуть, что если выводы об устойчивости фаз MB_2 по расчетам их энергий когезии и формирования для боридов s-, p- и d-металлов совпадают ($\text{MgB}_2 < \text{AlB}_2 < \text{дибориды d-металлов}$), то для группы близких по химической природе боридов d-металлов оказываются прямо противоположными.^{144, 195} Так, если значение E_{coh} по абсолютной величине уменьшается для ряда кристаллов $\text{NbB}_2 > \text{TaB}_2 > \text{VB}_2 > \text{ZrB}_2 > \text{TiB}_2$, то последовательность изменения энергии формирования этих фаз оказывается обратной:

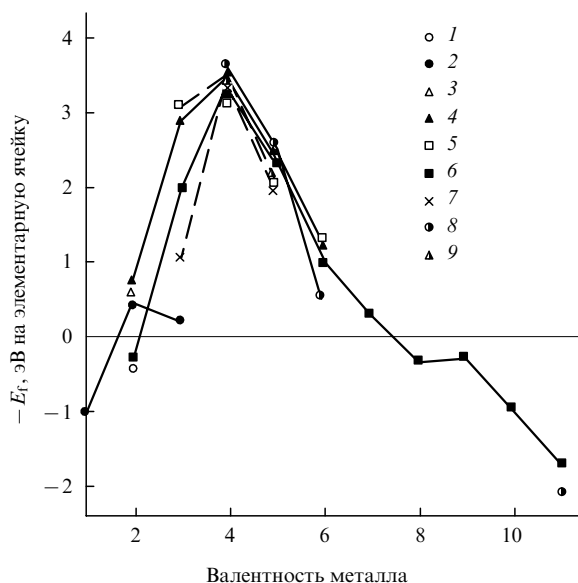


Рис. 19. Рассчитанные и экспериментально найденные энергии формирования комплекных диборидов металлов со структурой типа AlB_2 .¹⁴⁴ Расчет: 1 — Be, 2 — Na — Al, 4 — Ca — Cr, 6 — Sr — Ag, 8 — Hf — W, Au. Эксперимент: 3 — Mg, 5 — Sc — Cr, 7 — Y — Nb, 9 — Hf — Ta.

Таблица 5. Рассчитанные энергии формирования вакансий в диборидах металлов.¹⁹⁵

Борид	E_{vf} , эВ	Борид	E_{vf} , эВ	Борид	E_{vf} , эВ
$\text{Mg}_{0.75}\text{B}_2$	0.79	$\text{Ti}_{0.75}\text{B}_2$	1.57	$\text{Zr}_{0.75}\text{B}_2$	1.68
$\text{Al}_{0.75}\text{B}_2$	0.56	$\text{V}_{0.75}\text{B}_2$	0.97	$\text{Nb}_{0.75}\text{B}_2$	1.10
$\text{Sc}_{0.75}\text{B}_2$	1.46	$\text{Y}_{0.75}\text{B}_2$	1.42	$\text{Ta}_{0.75}\text{B}_2$	0.51

Таблица 6. Значения энергии когезии (эВ на формульную единицу) для комплекных и нестехиометрических диборидов магния, циркония, ниобия.¹⁹³

Фаза ^a	$-E_{coh}$	Фаза ^a	$-E_{coh}$
MgB_2	15.312	$\text{Zr}_{0.875}\text{B}_{2.125}$	22.458
$\text{Mg}_{0.875}\text{B}_2$	14.806	$\text{Zr}_{0.875}\text{B}_{2.25}$	23.594
$\text{Mg}_{0.875}\text{B}_{2.125}$	12.727	$\text{Zr}_{0.875}\text{B}_{2.375}$	24.213
$\text{Mg}_{0.875}\text{B}_{2.25}$	13.827	NbB_2	24.956
$\text{Mg}_{0.875}\text{B}_{2.375}$	14.702	$\text{Nb}_{0.875}\text{B}_2$	23.556
ZrB_2	23.628	$\text{Nb}_{0.875}\text{B}_{2.125}$	23.748
$\text{Zr}_{0.875}\text{B}_2$	22.008	$\text{Nb}_{0.875}\text{B}_{2.25}$	24.810
		$\text{Nb}_{0.875}\text{B}_{2.375}$	25.367

^a Модели дефектов (составы): вакансии по М-подрешетке ($\text{M}_{0.875}\text{B}_2$); один, два и три атома «сверхстехиометрического» бора, расположенные в вакансии по М-подрешетке: составы $\text{M}_{0.875}\text{B}_{2.125}$, $\text{M}_{0.875}\text{B}_{2.25}$ и $\text{M}_{0.875}\text{B}_{2.375}$ соответственно.

$\text{TiB}_2 > \text{ZrB}_2 > \text{VB}_2 > \text{NbB}_2 > \text{TaB}_2$. Причины нетрудно понять,¹⁹⁵ если учесть, что минимальные энергии формирования (для NbB_2 , TaB_2) соответствуют боридам на основе металлов, имеющих максимальные по абсолютной величине энергии когезии.

Таблица 7. Энергии когезии и формирования (эВ на формульную единицу) стехиометрических и катион-дефицитных диборидов металлов.¹⁹⁵

Борид	$-E_{coh}$	$-E_f$	Борид	$-E_{coh}$	$-E_f$
MgB_2	15.10	2.21	$\text{Mg}_{0.75}\text{B}_2$	13.69	1.42
AlB_2	17.05	3.13	$\text{Al}_{0.75}\text{B}_2$	15.88	2.57
ScB_2	20.12	4.24	$\text{Sc}_{0.75}\text{B}_2$	17.56	2.78
TiB_2	22.98	4.89	$\text{Ti}_{0.75}\text{B}_2$	19.75	3.32
VB_2	23.67	3.84	$\text{V}_{0.75}\text{B}_2$	20.60	2.87
YB_2	19.98	3.53	$\text{Y}_{0.75}\text{B}_2$	16.70	2.11
ZrB_2	23.36	4.70	$\text{Zr}_{0.75}\text{B}_2$	19.87	3.02
NbB_2	24.84	3.73	$\text{Nb}_{0.75}\text{B}_2$	21.33	2.64
TaB_2	24.66	3.51	$\text{Ta}_{0.75}\text{B}_2$	21.73	2.99

Таблица 8. Параметры решетки, энергии когезии, формирования и энергии формирования вакансий (эВ на формульную единицу) для комплекного и нестехиометрических диборидов серебра со структурой AlB_2 .¹⁸²

Борид ^a	a , Å	c , Å	c/a	E_{coh}	E_f	E_{vf}
AgB_2	3.024	4.085	1.3414	14.06	-0.98	—
$\text{Ag}_{0.875}\text{B}_2$	3.008	4.020	1.3364	13.71	-0.64	0.34
$\text{Ag}_{0.750}\text{B}_2(\text{I})$	2.942	3.960	1.3460	13.32	-0.26	0.72 ^b
$\text{Ag}_{0.750}\text{B}_2(\text{II})$	2.915	3.950	1.3551	13.33	-0.27	0.71 ^b

^a Модели I и II: $\text{Ag}_{0.750}\text{B}_2$ с различными типами упорядочения V_{Ag} . ^b В расчете на две вакансии серебра.

Таким образом, значения энергий когезии для простых веществ непосредственно отражают устойчивость их конденсированных фаз. Эти значения можно успешно использовать, например, для анализа стабильности различных аллотропов. Для корректного анализа устойчивости кристаллических бинарных фаз необходимы расчеты их энергий формирования относительно конденсированных форм простых веществ как исходных реагентов при синтезе. Для многокомпонентных фаз соответствующие оценки оказываются еще более сложными и требуются расчеты энергий их формирования относительно исходных компонентов, которыми могут быть не только простые вещества, но и устойчивые бинарные фазы, образующиеся в этих системах. Например, последовательный анализ фазовой стабильности борокарбида тория ThB_2C должен включать оценки ΔE этой фазы относительно механической смеси как простых элементов (металлический Th, графит и $\alpha\text{-B}_{12}$), так и возможных бинарных фаз, образующихся в системе $\text{Th}-\text{C}-\text{B}$ (ThC , ThB_6 , B_{13}C , B_4C , BC_3 и BC_6).

Расчеты энергии формирования нестехиометрических боридов показали, что по абсолютной величине значения E_f для $\text{M}_{0.75}\text{B}_2$ заметно меньше, чем для комплекных диборидов (см. табл. 7). Иными словами, наличие катионных вакансий приводит к заметной дестабилизации слоистых диборидов.

Численные оценки эффекта дестабилизации фаз MB_2 в присутствии М-вакансий позволяют выполнить расчеты¹⁹⁵ упомянутых энергий формирования вакансий. Согласно результатам, приведенным в табл. 5, для диборидов значения E_{vf} положительны, т.е. возникновение катионных вакансий в этих фазах в равновесных условиях энергетически невыгодно. Вместе с тем минимальные значения E_{vf} получены для боридов Mg, Al, Ta, Nb и V. Как отмечалось выше,

катион-дефицитные составы синтезированы для диборидов Mg, Al, Ta, Nb. Расчеты показали,¹⁹⁰ что можно получать также дефицитные по металлу составы для диборида ванадия. Для диборидов Ti, Zr, Y и Sc энергии формирования катионных вакансий большие, т.е. синтез этих диборидов с дефектами в металлической подрешетке будет существенно затруднен.

Энергетические оценки применяли¹⁸² для анализа возможных типов упорядочения вакансий в $\text{Ag}_{1-x}\text{B}_2$, используя модели, представленные на рис. 14. Анализ данных, приведенных в табл. 8, показал следующее. Во-первых, энергия формирования вакансий в метастабильном дибориде серебра ($E_{\text{vf}} = 0.34$ эВ) существенно ниже, чем для других устойчивых фаз MB_2 ($E_{\text{vf}} \approx 0.51 - 1.68$ эВ, см. табл. 5), для которых эти дефекты обнаружены экспериментально. Следовательно, наличие катионных вакансий для диборида серебра вполне вероятно. Во-вторых, распределение вакансий по всем слоям серебра оказывается более энергетически выгодным (на ~ 0.01 эВ), чем их «кластеризация» в каждом втором слое.

Расчеты энергетических параметров также применяли^{192, 193} для анализа возможности заполнения «сверхстехиометрическим» бором позиций катионных вакансий (см. модель на рис. 15). Обнаружено (см. табл. 6), что для нестехиометрического диборида магния максимальной по абсолютной величине энергии когезии (т.е. наиболее устойчивому состоянию системы) отвечает модель кристалла с катионными вакансиями, тогда как для диборидов циркония и ниобия заполнение этих вакансий димерами (B_2) и тримерами (B_3) бора способствует понижению E_{coh} (относительно кристалла с незанятыми М-узлами), т.е. является энергетически выгодным.

4. Физико-химические свойства катион-дефицитных фаз M_{1-x}B_2

Результаты расчетов зонных спектров фаз M_{1-x}B_2 использовали для определения их структурных свойств (равновесных параметров решетки, типа распределения вакансий),^{58, 59, 125, 180, 183, 192, 193, 195} оценок температур перехода в сверхпроводящее состояние,^{125, 183} ряда параметров электрофизических свойств (например, коэффициентов низкотемпературной теплоемкости),⁵⁹ а также некоторых механических характеристик.

Параметры упругости (такие, как модули объемного сжатия, сдвига, модули Юнга и т.д.) относятся к важнейшим характеристикам механических свойств конденсированных фаз и позволяют оценить поведение этих фаз в условиях различных внешних нагрузок, что важно при определении перспектив их использования в качестве конкретных функциональных материалов.

Современные методы компьютерного материаловедения позволяют рассчитывать параметры упругости неорганических фаз не только в монокристаллическом, но и в поликристаллическом состоянии. Это открывает возможности как для анализа их изменения в зависимости от состава фазы, так и для прогнозирования механических свойств поликристаллических керамик, в виде которых получено большинство обсуждаемых диборидов металлов.

Авторами работы¹⁹⁶ впервые предпринята попытка на примере NbB_{2+y} теоретически оценить параметры упругости нестехиометрических диборидов металлов в поликристаллическом состоянии. Анализировали составы NbB_{2+y} ($0 \leq y \leq 0.34$), изменение соотношения В:Nb имитировали,

учитывая изменения экспериментально найденных значений параметров решетки.³⁶

На первом этапе были рассчитаны константы упругости C_{ij} . Гексагональные кристаллы типа AlB_2 характеризуются¹⁹⁷ пятью независимыми константами: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} и C_{66} , причем

$$C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}.$$

Используя эти константы, определяли модули упругости — сжатия (B) и сдвига (G) — для монокристаллических фаз NbB_{2+y} в рамках двух основных схем: Войгта (V) (см.¹⁹⁸) и Реусса (R) (см.¹⁹⁹)

$$B_R = \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + C_{33} - 4C_{13}},$$

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}],$$

$$G_R = \frac{5}{2} \frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{55}C_{66}}{3B_R C_{55}C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]},$$

$$G_V = \frac{1}{30} (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}).$$

Для оценок упругих параметров поликристаллических фаз NbB_{2+y} , представляющих собой агрегированную смесь микрокристаллитов со случайной взаимной ориентацией, необходимо ввести процедуру усреднения величин, получаемых по схемам Войгта и Реусса. Для этого использовали аппроксимацию Войгта–Реусса–Хилла (VRH)^{200, 201} и получили усредненные модули сжатия

$$B_{\text{VRH}} = \frac{1}{2} (B_V + B_R)$$

и сдвига

$$G_{\text{VRH}} = \frac{1}{2} (G_V + G_R),$$

а также модули Юнга (Y_{VRH}) и отношения Пуассона (ν)

$$Y_{\text{VRH}} = \frac{9B_{\text{VRH}}G_{\text{VRH}}}{3B_{\text{VRH}} + G_{\text{VRH}}},$$

$$\nu = \frac{3B_{\text{VRH}} - 2G_{\text{VRH}}}{2(3B_{\text{VRH}} + G_{\text{VRH}})}.$$

Проведены также оценки упругой анизотропии поликристаллических керамик. С этой целью были рассчитаны соответствующие коэффициенты (ν %)²⁰²

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R},$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R},$$

которые могут меняться от 0 (для изотропных систем) до 100%.

Результаты расчетов¹⁹¹ приведены в табл. 9 и на рис. 20. Полученные большие и малые значения $C_{13}:C_{12}$ и $C_{33}:C_{11}$ соответственно указывают на сильную анизотропию химической связи в дибориде ниобия: межатомные взаимодействия в атомных слоях (связи вдоль оси a) оказываются

Таблица 9. Независимые константы упругости (C_{ij}), модули Юнга, отношения Пуассона, коэффициенты анизотропии для нестехиометрических боридов ниобия NbB_{2+y} ($0 \leq y \leq 0.34$).¹⁹⁶

B:Nb	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	Y , ГПа	ν	A_B , %	A_G , %
2.00	590	110	190	474	225	512	0.21	0.06	1.69
2.10	584	108	185	465	221	506	0.21	0.08	1.67
2.20	580	107	181	455	218	500	0.21	0.12	1.68
2.30	574	103	178	427	212	487	0.21	0.25	2.13
2.32	574	102	178	423	211	486	0.21	0.28	2.23
2.34	574	102	178	423	211	486	0.21	0.28	2.23

значительно сильнее межслоевых взаимодействий (связей вдоль оси c). Этот вывод¹⁹⁶ согласуется с другими результатами анализа химических связей в слоистых диборидах металлов (см. выше).

Для нестехиометрических составов поликристаллических образцов NbB_{2+y} ($0 \leq y \leq 0.34$) модули сжатия и сдвига монотонно уменьшаются с увеличением отношения B:Nb (см. рис. 19). Отношение $B:G$ для поликристаллов NbB_{2+y} составляет 1.37–1.38. При $B:G < 1.75$ материалы являются хрупкими.²⁰³ Следовательно, диборид ниобия относится к классу хрупких материалов. Параметры упругой анизотропии керамик (A_B и A_G) с увеличением отношения B:Nb заметно возрастают (см. табл. 9).

Отметим, что, используя получаемые в расчетах значения упругих параметров, можно оценить ряд других важных свойств боридов, таких как температура Дебая (θ_D)

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m,$$

где n — число атомов в «молекуле» соединения, M — молекулярная масса, N_A — число Авогадро, ρ — плотность, а v_m — средняя скорость звука в кристалле, которая определяется через величины продольной (v_l) и поперечной (v_t) скоростей звука

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3}.$$

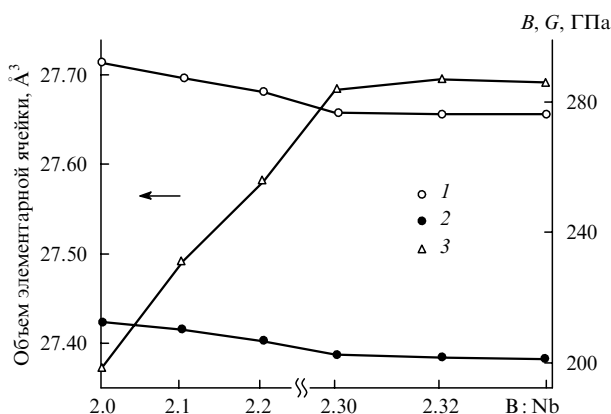


Рис. 20. Зависимости модулей объемного сжатия (1) и сдвига (2), а также объема элементарной ячейки (3) от отношения B:Nb для нестехиометрических боридов ниобия NbB_{2+y} .¹⁹⁶ Расчеты проведены с использованием аппроксимации Войгта–Реусса–Хилла.

В свою очередь, величины v_l и v_t связаны с упругими модулями²⁰⁴

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}},$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}.$$

Кроме того, используя рассчитанные значения θ_D и экспериментально найденные критические температуры сверхпроводящего перехода, можно оценить (по формуле МакМиллана²⁰⁵) константу электрон-фононного взаимодействия λ

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp \left[-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.72\lambda)} \right],$$

где μ^* — кулоновский псевдопотенциал (~ 0.13). Расчеты показали, что для NbB_{2+y} значение λ составляет ~ 0.50 – 0.57 .¹⁹⁶ Это неплохо согласуется с оценками этой величины по данным других расчетов (~ 0.43 (см.¹⁸³), ~ 0.67 (см.²⁰⁶)), что позволяет отнести диборид ниобия к сверхпроводникам Бардина–Купера–Шриффера со слабой электрон-фононной связью. Однако, на наш взгляд, имитация¹⁹⁷ изменения химического состава нестехиометрического NbB_{2+y} лишь изменением параметров решетки позволяет рассматривать полученные результаты в лучшем случае как предварительные качественные оценки.

5. Вакансии в подрешетке бора

В заключение упомянем еще один тип решеточных дефектов, который может присутствовать в фазах, образующихся в системах металл–бор: вакансии в подрешетке бора. Как отмечалось выше, этот тип точечных дефектов для устойчивых гексагональных фаз MB_2 не характерен.

Вместе с тем есть сообщения⁴⁹ о присутствии вакансий бора в метастабильном дибориде и пентабориде молибдена. Последняя ромбоэдрическая фаза (Mo_2B_5) включает атомные слои молибдена типа A , B и C (рис. 21), которые расположены вдоль оси c в последовательности ... $AABVCCAAABVCC$ Между этими слоями находятся сетки атомов бора двух типов — H и K . Сетки типа H — плоские, графитоподобные, а сетки типа K — «вспученные» и содержат более плотную упаковку атомов бора (в середине каждого гексагона V_6 находится дополнительный атом типа $B(3)$).

Утверждается,⁴⁹ что атомы типа $B(3)$ могут быть удалены из Mo_2B_5 , при этом образуются фазы $\text{Mo}_2\text{B}_{5-x}$, нестехиометрические по атому бора. С удалением всех атомов типа $B(3)$ состав ромбоэдрической фазы становится $\text{Mo}_2\text{B}_4 \equiv \text{MoB}_2^I$.

В работе⁵⁹ проведен анализ электронной структуры такой фазы, ее спектр представлен на рис. 22. Расчет энергии формирования вакансий типа $B(3)$ по формуле

$$E_{vf} = E_{\text{tot}}(\text{Mo}_2\text{B}_5) - [E_{\text{tot}}(\text{Mo}_2\text{B}_4) + E_{\text{tot}}(B)]$$

показал, что удаление этих атомов из «вспученных» сеток бора — энергетически выгодно ($E_{vf} = -0.11$ эВ на формульную единицу) и такая «дефектная по бору» фаза $\text{Mo}_2\text{B}_4 \equiv \text{MoB}_2^I$ оказывается более стабильной по сравнению с Mo_2B_5 и гексагональным MoB_2 .

Качественно результат стабилизации ромбоэдрической фазы Mo_2B_5 в присутствии вакансий бора можно проиллю-

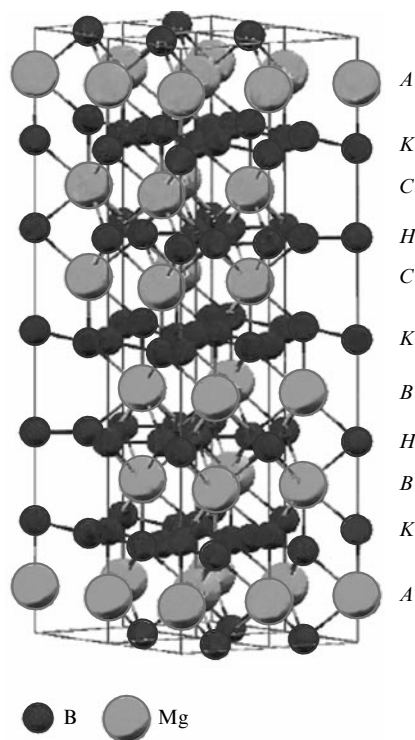


Рис. 21. Структура ромбоэдрического пентаборида молибдена (Mo_2B_5).

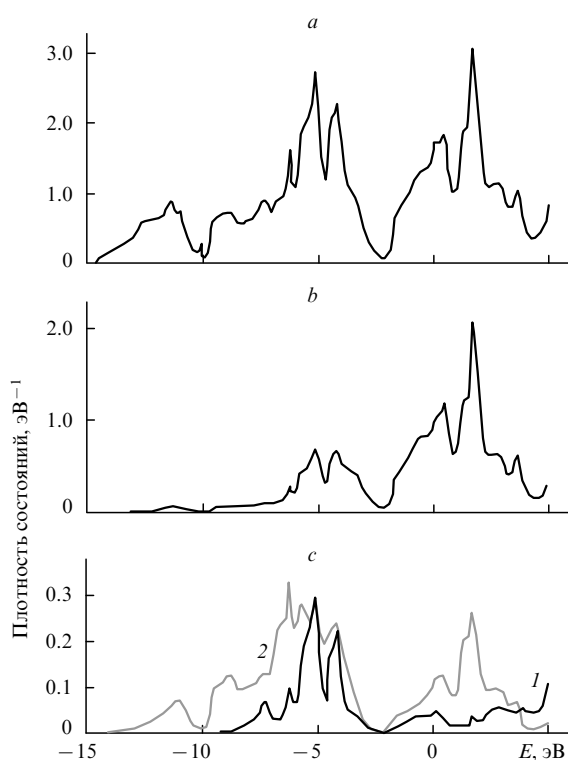


Рис. 22. Полная (a) и парциальные плотности Mo5d- (b) и B2p-состояний (c) Mo_2B_5 с дефектами в подрешетке бора (удалены атомы типа B(3), см. текст) формального состава $\text{Mo}_2\text{B}_4 \equiv \text{MoB}_2^{\text{I}}$ (см. ⁵⁹).

1 — $\text{B}2p_x$, 2 — $\text{B}2p_{x+y}$.

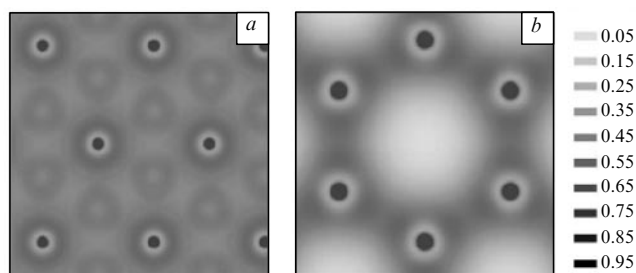


Рис. 23. Распределение зарядовой плотности в атомных сетках бора для Mo_2B_5 (сетка K) (a) и $\text{Mo}_2\text{B}_4 \equiv \text{MoB}_2^{\text{I}}$ (b).⁵⁹

стрировать с помощью карт распределения зарядовой плотности ρ в сетках атомов бора для Mo_2B_5 и $\text{Mo}_2\text{B}_4 \equiv \text{MoB}_2^{\text{I}}$ (рис. 23). Видно, что распределение ρ для Mo_2B_5 носит делокализованный характер; тогда как при удалении атомов типа B(3) распределение (ρ) указывает на образование сильных локализованных ковалентных связей B—B. В общем случае шестикратная координация для атомов бора (с учетом строения его валентной оболочки) нетипична; вместе с тем плоское строение графитоподобной сетки атомов бора (как в гексагональном MoB_2) менее энергетически выгодно, чем «вспученная» структура.²⁰⁷ Образованием вакансий бора в K-сетке (изменением координационных чисел «оставшихся» атомов бора от 6 до 3) при сохранении ее «вспученной» структуры обусловлена большая стабильность образующейся фазы $\text{Mo}_2\text{B}_4 \equiv \text{MoB}_2^{\text{I}}$ по сравнению с Mo_2B_5 и гексагональным MoB_2 .⁵⁹

Отметим еще одну группу боридов — гексабориды щелочноземельных металлов MB_6 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Для керамических и пленочных образцов этих боридов стехиометрического ($\text{B}:\text{M} = 6$) и нестехиометрического состава, а также для твердых растворов с изовалентным замещением ($\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{B}_6$) наблюдали слабый ферромагнетизм.^{208–214} Нестандартный эффект намагничивания немагнитных фаз (см. обзор²¹⁵) предложено^{216,217} объяснить присутствием структурных вакансий в подрешетке бора: согласно расчетам, удаление из решетки CaB_6 нейтральной группировки B_6 приводит к формированию магнитного момента $\sim 2.36 \mu_B$ (в расчете на суперячейку $3 \times 3 \times 3$), который локализован на шести октаэдрах B_6 , координирующих в кубической структуре CaB_{6-x} рассматриваемый дефект. Ферромагнитное упорядочение может быть следствием «двойного обмена»²¹⁸ между магнитными кластерами, которые образуют в решетке кристалла дефект и ближайшие к нему ионы Ca^{2+} и B_6^{2-} . Однако образование дефектов за счет удаления из решетки кластеров B_6 представляется термодинамически маловероятным. Отметим также, что в ряде гексаборидов щелочных металлов могут присутствовать катионные вакансии.²¹⁹ Однако подробный анализ решеточных дефектов в этих фазах выходит за рамки данной работы.

IV. Заключение

Нестехиометрия боридов металлов составляет новую для данного класса соединений область исследований. Фактически этот эффект заинтересовал исследователей только в XXI в. в связи с интенсивным развитием работ по изучению диборидов металлов, последовавшим за открытием в 2001 г. сверхпроводимости у MgB_2 с температурой критического перехода $\sim 39 \text{ K}$. Неудивительно, что в большинстве выпол-

ненных к настоящему времени работ нестехиометрию фаз MB_2 учитывают прежде всего как фактор, влияющий на сверхпроводящие характеристики борсодержащих материалов.

Между тем, на наш взгляд, наличие вакансий в подрешетках боридов может иметь гораздо более общий интерес, связанный с фундаментальной проблемой исследования явления нестехиометрии в твердофазных соединениях металлов и его влияния на свойства соответствующих материалов.

Пока множество вопросов, хорошо изученных для «классических» нестехиометрических фаз (карбидов, нитридов, оксидов металлов),^{1,2} для боридов остаются открытыми. К ним прежде всего относятся разработка способов синтеза новых, не только сверхпроводящих, боридов металлов в области нестехиометрии, получение монокристаллических нестехиометрических боридов и тщательные структурные исследования возможных эффектов упорядочения вакансий, постановка систематических теоретических и экспериментальных работ по определению роли решеточных дефектов в изменении физико-химических свойств боридов.

Практически не исследованными остаются вопросы нестехиометрии применительно к тонким пленкам и боридам наноразмерного масштаба. Следует отметить, что причины возникновения «нестехиометрии» в таких образцах могут принципиально отличаться от случая рассмотренных нами кристаллических образцов MB_2 со структурными вакансиями. Например, при изучении «нестехиометрических» наноструктурированных пленок $TiB_{2.4}$ обнаружено,^{220, 221} что данный продукт состоит из столбиков TiB_2 нанометровых размеров, окруженных оболочкой бора. Таким образом, в данном случае термин «нестехиометрия» фактически использован для композита B/TiB_2 .

В целом же, на наш взгляд, изучение роли нестехиометрии боридов, входящих в состав современных многокомпонентных керамик и композитов полифункционального назначения, может стать важным этапом при разработке таких материалов.

Литература

1. A.I.Gusev, A.A.Rempel, A.J.Margel. *Disorder and Order in Strongly Non-Stoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York; London, 2001
2. А.И.Гусев, А.А.Ремпель. *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2001
3. B.Post, F.W.Glaser. *Refractory Binary Borides*. Interscience, New York, 1963
4. A.Aronsson, T.Lundström, S.Rundqvist. *Borides, Silicides and Phosphides*. Methuen, London, 1965
5. B.Post. *Refractory Binary Borides, Metallo-Boron Compounds and Boranes*. Wiley, New York, 1964
6. Х.Гольдшмидт. *Сплавы внедрения*. Мир, Москва, 1971
7. Г.В.Самсонов, И.М.Виницкий. *Тугоплавкие соединения*. Металлургия, Москва, 1976
8. *Boron and Refractory Borides*. (Ed. M.I.Matkovich). Springer-Verlag, Berlin, 1977
9. Г.В.Самсонов, Т.И.Серебрякова, В.А.Неронов. *Бориды*. Атомиздат, Москва, 1975
10. Ю.Б.Кузьма. *Кристаллохимия боридов*. Вища школа, Львов, 1983
11. Т.И.Серебрякова, В.А.Неронов, П.Д.Пешев. *Высокотемпературные бориды*. Металлургия, Москва, 1991
12. Г.П.Швейкин, А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **63**, 751 (1994)
13. А.Л.Ивановский, Г.П.Швейкин. *Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1998
14. J.Nagamatsu, N.Nakagawa, T.Muranaka, Y.Zenitani, J.Akimitsu. *Nature (London)*, **410**, 63 (2001)
15. C.Buzea, T.Yamashita. *Supercond. Sci. Technol.*, **14**, R115 (2001)
16. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **70**, 811 (2001)
17. P.C.Canfield, S.L.Bud'ko. *Phys. World*, **15**, 29 (2002)
18. А.Л.Ивановский, Н.И.Медведева, В.Г.Зубков, В.Г.Бамбуров. *Журн. неорг. химии*, **47**, 661 (2002)
19. А.Л.Ивановский. *Физика тв. тела*, **45**, 1742 (2003)
20. J.Akimitsu, S.Akutagawa, K.Kawashima, T.Muranaka. *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **159**, 326 (2005)
21. J.Kortus. *Physica C*, **456**, 54 (2007)
22. S.Lee. *Physica C*, **456**, 14 (2007)
23. A.Floris, A.Sanna, M.Lüders, G.Profeta, N.N.Lathiotakis, M.A.L.Marques, C.Franchini, E.K.U.Gross, A.Continenza, S.Massidda. *Physica C*, **456**, 45 (2007)
24. M.Eisterer. *Supercond. Sci. Technol.*, **20**, R47 (2007)
25. H.Mori, S.Lee, A.Yamamoto, S.Tajima, S.Sato. *Phys. Rev. B*, **65**, 092507 (2002)
26. V.Tsirelson, A.Stash, M.Kohout, H.Rosner, H.Mori, S.Sato, S.Lee, A.Yamamoto, S.Tajima, Yu.Grin. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **59**, 575 (2003)
27. S.M.Kazakov, R.Puzniak, K.Rogacki, A.V.Mironov, N.D.Zhigadlo, J.Jun, Ch.Soltman, B.Batlogg, J.Karpinski. *Phys. Rev. B*, **71**, 024533 (2005)
28. R.K.Singh, Y.Shen, R.Gandikota, J.M.Rowell, N.Newman. *Supercond. Sci. Technol.*, **21**, 015018 (2008)
29. U.Burkhardt, V.Gurin, F.Haarmann, H.Borrmann, W.Schnelle, A.Yaresko, Y.Grin. *J. Solid State Chem.*, **177**, 389 (2004)
30. I.Loa, K.Kunc, K.Syassen, P.Bouvier. *Phys. Rev. B*, **66**, 134101 (2002)
31. A.Yamamoto, C.Takao, T.Masui, M.Izumi, S.Tajima. *Physica C*, **383**, 197 (2002)
32. A.S.Cooper, E.Corenzwit, L.D.Longinotti, B.T.Matthias, W.H.Zachariasen. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **67**, 313 (1970)
33. L.Leyarovska, E.Layarovski. *J. Less-Common Met.*, **67**, 249 (1979)
34. В.А.Гаспаров, Н.С.Сидоров, И.И.Зверьков, М.П.Кулаков. *Письма в ЖЭТФ*, **73**, 532 (2001)
35. H.Kotegawa, K.Ishida, Y.Kitaoka, T.Muranaka, N.Nakagawa, H.Takagiwa, J.Akimitsu. *Physica C*, **378–381**, 25 (2002)
36. R.Escamilla, O.Lovera, T.Akachi, A.Duran, R.Falconi, F.Morales, R.Escudero. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 5979 (2004)
37. H.Takeya, K.Togano, Y.S.Sung, T.Mochiku, K.Hirata. *Physica C*, **408–410**, 144 (2004)
38. C.A.Nunes, D.Kaczorowski, P.Rogl, M.R.Baldissera, P.A.Suzuki, G.C.Coelho, A.Grytsiv, G.Andre, F.Bouree, S.Okada. *Acta Mater.*, **53**, 3679 (2005)
39. T.Jarlborg. *Physica B*, **307**, 291 (2001)
40. R.Kiessling. *Acta Chem. Scand.*, **1**, 893 (1947)
41. E.F.Bertaut, P.Blum. *Acta Crystallogr.*, **4**, 72 (1951)
42. I.Higashi, Y.Takahashi, T.Atoda. *J. Cryst. Growth*, **33**, 207 (1976)
43. I.Higashi, Y.Takahashi, S.Okada. *J. Less-Common Met.*, **123**, 277 (1986)
44. W.Wong-Ng, H.McMurdie, B.Paretzkin. *Powder Diffr.*, **2**, 112 (1987)
45. S.Okada, T.Atoda, I.Higashi, Y.Takahashi. *J. Mater. Sci.*, **22**, 2993 (1987)
46. H.Klesnar, T.L.Aselage, B.Morosin, G.H.Kwei, A.C.Lawson. *J. Alloys Compd.*, **241**, 180 (1996)
47. E.Storms, B.Mueller. *J. Phys. Chem.*, **81**, 318 (1997)
48. K.Kudaka, K.Iizumi, T.Sasaki, S.Okada. *J. Alloys Compd.*, **315**, 104 (2001)
49. A.L.Ivanovskii, N.I.Medvedeva, J.E.Medvedeva. *Mendeleev Commun.*, 129 (1998)
50. А.Л.Ивановский, Н.И.Медведева, Г.П.Швейкин, Ю.Е.Медведева, А.Е.Никифоров. *Металлофизика и новейшие технологии*, **20**, 41 (1998)

51. А.Л.Ивановский, Н.И.Медведева, Ю.Е.Медведева. *Металлофизика и новейшие технологии*, **21**, 19 (1999)
52. Н.И.Медведева, Ю.Е.Медведева, А.Л.Ивановский, В.Г.Зубков, А.Фримен. *Письма в ЖЭТФ*, **71**, 378 (2001)
53. И.Р.Шейн, Н.И.Медведева, А.Л.Ивановский. *Физика тв. тела*, **43**, 2121 (2001)
54. А.Л.Ивановский, Н.И.Медведева. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1234 (2000)
55. N.I.Medvedeva, J.E.Medvedeva, A.L.Ivanovskii, A.J.Freeman, D.L.Novikov. *Phys. Rev. B*, **64**, 020502 (2001)
56. N.I.Medvedeva, A.L.Ivanovskii, J.E.Medvedeva, A.J.Freeman, D.L.Novikov. *Phys. Rev. B*, **65**, 052501 (2002)
57. И.Р.Шейн, А.Л.Ивановский. *Физика тв. тела*, **44**, 1752 (2002)
58. И.Р.Шейн, Н.И.Медведева, А.Л.Ивановский. *Физика тв. тела*, **45**, 1541 (2003)
59. I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *Phys. Rev. B*, **73**, 144108 (2006)
60. Р.А.Андреевский. *Успехи химии*, **66**, 57 (1997)
61. R.A.Andrievskii. *J. Solid State Chem.*, **133**, 249 (1997)
62. Р.А.Андреевский. *Успехи химии*, **74**, 1163 (2005)
63. V.Z.Turkevich, O.G.Kulik, P.P.Itsenko, A.N.Sokolov, A.N.Lutsenko, A.N.Vaschenko. *J. Superhard Mater.*, **25**, 9 (2003)
64. S.Brutti, G.Balducci, G.Gigli, A.Ciccioli, P.Manfrinetti, A.Palenzona. *J. Cryst. Growth*, **289**, 578 (2006)
65. P.C.Canfield, D.K.Finnemore, S.L.Bud'ko, J.E.Ostenson, G.Lapertot, C.E.Cunningham, C.Petrovic. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2423 (2001)
66. T.A.Prikhna. *Low Temp. Phys.*, **32**, 505 (2006)
67. W.F.Wu, Y.Feng, J.S.Li, H.P.Tang, G.Yan. *Rare Met. Mater. Eng.*, **35**, 1673 (2006)
68. T.Wu, J.K.F.Yau, Y.M.Cai, Y.G.Cui, D.W.Gu, P.F.Yuan, G.Q.Yuan, L.J.Shen, X.Jin. *Physica C*, **386**, 638 (2003)
69. T.S.Wang, D.L.Yu, Z.H.Chi, H.H.Qi, Q.K.Hu, X.G.Luo, Y.J.Tian. *J. Cryst. Growth*, **299**, 82 (2007)
70. Y.C.Liu, Q.Z.Shi, Q.Zhao, Z.Q.Ma. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **18**, 855 (2007)
71. T.Elliott, P.McIntyre, A.Sattarov. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **17**, 2922 (2007)
72. W.Du, H.Xu, H.Zhang, G.Zhang, D.Xu, X.Wang, X.Hou, Y.Wu, F.Jiang, L.Qin. *J. Cryst. Growth*, **289**, 626 (2006)
73. W.Du, D.Xu, H.Zhang, X.Wang, G.Zhang, X.Hou, H.Liu, Y.Wang. *J. Cryst. Growth*, **268**, 123 (2004)
74. R.S.Gonnelli, D.Daghero, G.A.Ummarino, A.Calzolari, V.Dellarocca, V.A.Stepanov, S.M.Jazakov, J.Jun, J.Karpinski. *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, 360 (2006)
75. E.Ohmichi. *Physica C*, **456**, 117 (2007)
76. C.Krutzler, M.Zehetmayer, M.Eisterer, H.W.Weber, N.D.Zhigadlo, J.Karpinski. *Physica C*, **460**, 555 (2007)
77. H.Bando, Y.Yamaguchi, N.Shirakawa, T.Yanagisawa. *Physica C*, **412**, 258 (2004)
78. J.Karpinski, N.D.Zhigadlo, S.Katrych, R.Puzniak, K.Rogacki, R.Gonnelli. *Physica C*, **456**, 3 (2007)
79. S.R.Shinde, S.B.Ogale, R.L.Greene, T.Venkatesan, P.C.Canfield, S.L.Bud'ko, G.Lapertot, C.Petrovic. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 227 (2001)
80. X.X.Xi, X.H.Zeng, A.Soukiasian, J.Jones, J.Hotchiss, Y.Zhong, C.O.Brubaker, Z.-K.Liu, J.Lettieri, D.G.Schlom, Y.F.Hu, E.Wertz, Q.Li, W.Tian, H.P.Sun, X.Q.Pan. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 451 (2002)
81. W.N.Kang, H.J.Kim, E.M.Choi, C.U.Jung, S.I.Lee. *Science*, **292**, 1521 (2001)
82. C.B.Eom, M.R.Lee, J.H.Choi, L.J.Belenky, X.Song, L.D.Cooley, M.T.Naus, S.Patnaik, J.Jiang, M.Rikel, A.Polyanskii, A.Gurevich, X.Y.Cai, S.D.Bu, S.E.Babcock, E.E.Hellstrom, D.C.Larbalestier, N.Rogado, K.A.Regan, M.A.Hayward, T.He, J.S.Slusky, K.Inumar, M.K.Haas, R.J.Cava. *Nature (London)*, **411**, 558 (2001)
83. S.H.Moon, J.H.Yun, H.N.Lee, J.I.Kye, H.G.Kim, W.Chung, B.Oh. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2429 (2001)
84. H.M.Christen, H.Y.Zhai, C.Cantoni, M.Paranthaman, B.C.Sales, C.Rouleau, D.P.Norton, D.K.Christen, D.H.Lowndes. *Physica C*, **353**, 157 (2001)
85. G.Grassano, W.Ramadan, V.Ferrando, E.Bellingeri, D.Marré, C.Ferdeghini, G.Grasso, M.Putti, P.Manfrinetti, A.Palenzona, A.Chincarini. *Supercond. Sci. Technol.*, **14**, 762 (2001)
86. J.Kim, R.K.Singh, N.Newman, J.M.Rowell. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **13**, 3238 (2003)
87. Y.Harada, M.Uduka, Y.Nakanishi, N.Yoshimoto, M.Yoshizawa. *Physica C*, **412**, 1383 (2004)
88. R.Schneider, J.Geerk, F.Ratzel, G.Linker, A.G.Zaitsev. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5290 (2004)
89. J.Albrecht, A.T.Matveev, J.Strempfer, H.-U.Habermeier, D.V.Shantsev, Y.M.Galperin, T.H.Johansen. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 117001 (2007)
90. A.T.Matveev, J.Albrecht, M.Konuma, G.Cristiani, Y.Krockenberger, U.Starke, G.Schütz, H.U.Habermeier. *Supercond. Sci. Technol.*, **19**, 299 (2006)
91. R.S.Hyam, K.M.Subhedar, S.H.Pawar. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 1540 (2006)
92. L.Crociani, G.Rossetto, S.Kaciulis, A.Mezzi, N.El-Habra, V.Palmieri. *Chem. Vapor Depos.*, **13**, 414 (2007)
93. N.Peng, C.Jeynes, R.M.Gwilliam, K.J.Kirkby, R.P.Webb. *Physica C*, **460**, 600 (2007)
94. R.A.Varin, C.Chui, S.Li, A.Calka, D.Wexler. *J. Alloys Compd.*, **370**, 230 (2004)
95. K.Kalaydjiev, V.Lovchinov, D.Dmitrov, M.Kirov, M.Baychev, C.Popov, D.D.Radev, M.Marinov, V.Tumbalev, I.Radev, P.Vanderbemden. *J. Optoelect. Adv. Mater.*, **7**, 423 (2005)
96. R.A.Varin, C.Chui. *J. Alloys Compd.*, **407**, 268 (2006)
97. Y.Zhu, L.Wu, V.Volkov, Q.Lo, G.Gu, A.R.Moodenbaugh, M.Malac, M.Suenaga, J.Tranquada. *Physica C*, **356**, 239 (2001)
98. A.M.Gabovich, M.S.Li, M.Pekala, H.Szymczak, A.I.Voitenko. *Physica C*, **405**, 187 (2004)
99. X.Y.Song, V.Braccini, D.C.Larbalestier. *J. Mater. Res.*, **19**, 2245 (2004)
100. M.Zehetmayer, M.Eisterer, J.Jun, S.M.Kazakov, J.Karpinski, H.W.Weber. *Phys. Rev. B*, **70**, 214516 (2004)
101. R.J.Cava, H.W.Zandbergen, K.Inumar. *Physica C*, **385**, 8 (2003)
102. V.A.Drozd, A.M.Gabovich, P.Gierowski, M.Pekala, H.Szymczak. *Physica C*, **402**, 325 (2004)
103. D.G.Hinks, J.D.Jorgensen, H.Zheng, S.Short. *Physica C*, **382**, 166 (2002)
104. Y.G.Zhao, X.P.Zhang, P.T.Qiao, H.T.Zhang, S.L.Jia, B.S.Cao, M.H.Zhu, Z.H.Han, X.L.Wang, B.L.Gu. *Physica C*, **366**, 1 (2001)
105. O.Perner, J.Eckert, W.Hässler, C.Fischer, J.Acker, T.Gemming, G.Fuchs, B.Holzappel, L.Schultz. *J. Appl. Phys.*, **97**, 056105 (2005)
106. P.A.Sharma, N.Hur, Y.Horibe, C.H.Chen, B.G.Kim, S.Guha, M.Z.Cieplak, S.-W.Cheong. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 167003 (2003)
107. W.A.C.Passos, P.A.Sharma, N.Hur, S.Guha, S.-W.Cheong, W.A.Ortiz. *Physica C*, **408–410**, 853 (2004)
108. А.Е.Карькин, В.И.Воронин, Т.В.Дьячкова, Н.И.Кадырова, А.П.Тютюнник, В.Г.Зубков, Ю.Г.Зайнулин, М.В.Садовский, Б.Н.Гощицкий. *Письма в ЖЭТФ*, **73**, 640 (2001)
109. Y.Wang, F.Bouquet, I.Sheikin, P.Toulemonde, B.Revaz, M.Eisterer, H.W.Weber, J.Hinderer, A.Junrod. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 883 (2003)
110. V.Putti, V.Braccini, C.Ferdeghini, I.Pallecchi, A.F.Siri, F.Gatti, P.Manfrinetti, A.Palenzona. *Phys. Rev. B*, **70**, 052509 (2004)
111. V.Putti, V.Braccini, C.Ferdeghini, F.Gatti, P.Manfrinetti, D.Marre, A.Palenzona, I.Pallecchi, C.Tarantini, I.Sheikin, H.U.Aebbersold, E.B.Lehmann. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 112503 (2005)
112. J.D.Moore, G.K.Perkins, A.D.Chaplin, J.Jun, S.M.Kazakov, J.Karpinski, L.F.Cohen. *Phys. Rev. B*, **71**, 224509 (2004)

113. E.Mezzetti, D.Botta, R.Chierubini, A.Chiodoni, R.Gerbaldo, G.Ghigo, G.Giunchi, R.Gozzelino, B.Minetti. *Physica C*, **372**–**376**, 1277 (2002)
114. N.Chikumoto, A.Yamamoto, M.Konczykowski, M.Murakami. *Physica C*, **378**–**381**, 466 (2002)
115. S.Okayasu, H.Ikeda, R.Yoshizaki. *Physica C*, **378**–**381**, 462 (2002)
116. M.M.A.Sekkina, K.M.Elsabawy. *Physica C*, **377**, 411 (2002)
117. А.А.Блинкин, В.В.Деревянко, А.Н.Довбня, Т.В.Сухарева, В.А.Финкель, И.Н.Шляхов. *Физика тв. тела*, **48**, 1921 (2006)
118. X.P.Zhang, Y.G.Zhao, P.T.Qiao, Z.S.Yin, S.L.Jia, B.S.Cao, M.H.Zhu, Z.H.Han, Y.H.Xiong, P.J.Li, B.L.Gu. *J. Supercond.*, **15**, 159 (2002)
119. N.Rogado, M.A.Hayward, K.A.Regan, Y.Y.Wang, N.P.Ong, H.W.Zandbergen, J.M.Rowell, R.Cava. *J. Appl. Phys.*, **91**, 274 (2001)
120. R.A.Ribeiro, S.L.Bud'ko, C.Petrovic, P.C.Canfield. *Physica C*, **385**, 16 (2003)
121. Y.Y.Xue, R.L.Meng, B.Lorenz, J.K.Meen, Y.Y.Sun, C.W.Chu. *Physica C*, **377**, 7 (2002)
122. V.I.Matkovich, J.Economy, R.F.Griese Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2337 (1964)
123. J.Nakamura, M.Watanabe, T.Oguchi, S.Nasubida, E.Kabasawa, N.Yamada, K.Kuroki, H.Yamazaki, S.Shin, Y.Umeda, S.Minakawa, N.Kimura, H.Aoki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 408 (2002)
124. А.М.Прохоров, Н.П.Лякишев, Г.С.Бурханов, В.А.Дементьев. *Неорг. матер.*, **32**, 1195 (1996)
125. R.J.Xiao, K.Q.Li, H.X.Yang, G.C.Che, H.R.Zhang, C.Ma, Z.X.Zhao, J.Q.Li. *Phys. Rev. B*, **73**, 224516 (2006)
126. H.Takagiwa, S.Kuroiwa, M.Yamazawa, J.Akimitsu, K.Ohishi, A.Koda, W.Higemoto, R.Kadono. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74**, 1386 (2005)
127. T.Takasaki, T.Ekino, H.Takagiwa, T.Muranaka, H.Fujii, J.Akimitsu. *Physica C*, **412**, 266 (2004)
128. H.Takeya, A.Matsumoto, K.Hirata, Y.S.Sung, K.Togano. *Physica C*, **412**, 111 (2004)
129. T.Takahashi, S.Kawamata, S.Noguchi, T.Ishida. *Physica C*, **426**, 478 (2005)
130. R.Escamilla, L.Huerta. *Supercond. Sci. Technol.*, **19**, 623 (2006)
131. C.L.Yeh, W.H.Chen. *J. Alloys Compd.*, **420**, 111 (2006)
132. C.L.Yeh, W.H.Chen. *J. Alloys Compd.*, **422**, 78 (2006)
133. S.Kuroiwa, Y.Tomita, A.Sugimoto, T.Ekino, J.Akimitsu. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 094705 (2007)
134. H.Nowotny, F.Benesovsky, E.Rudy, A.Wittmann. *Monatsh. Chem.*, **91**, 975 (1960)
135. S.Okada, K.Hamano, T.Lundstrom, C.Higashi. In *AIP Conference Proceedings on Boron-Rich Solids. Vol. 231*. (Ed. D.Emin). AIP, New York, 1991. P. 456
136. E.Rudy, S.Windisch. *Technical Report No. AFML-TR-65-2. Part I. Vol. X*. Wright-Patterson, Air Force Base, OH, 1966
137. B.Aronsson, T.Lundstrom, I.Engstrom. In *Proceedings of an International Symposium on Boron-Rich Solids*. Dayton, OH, 1968. P. 3
138. R.Kiessling. *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 166 (1951)
139. L.Brewer, D.L.Sawyer, D.H.Templeton, C.H.Dauben. *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 173 (1951)
140. H.J.Juretschke, R.Steinitz. *J. Phys. Chem. Solids*, **4**, 118 (1958)
141. H.Itoh, Y.Satoh, S.Kodama, S.Naka. *J. Jpn. Ceram. Soc.*, **98**, 264 (1990)
142. X.B.Wang, D.Tian, L.Wang. *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 10185 (1994)
143. P.Vajeeston, P.Ravindran, C.Ravi, R.Asokamani. *Phys. Rev. B*, **63**, 045115 (2001)
144. T.Oguchi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 1495 (2002)
145. X.Hao, Z.Wu, Y.Xu, D.Zhou, X.Liu, J.Meng. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 196212 (2007)
146. L.E.Muzzy, M.Avdeev, G.Lawes, M.K.Haas, H.W.Zandbergen, A.P.Ramirez, J.D.Jorgensen, R.J.Cava. *Physica C*, **382**, 153 (2002)
147. *Binary Alloy Phase Diagrams*. (Ed. T.B.Massalski). ASM Int., Materials Park, OH, 1990
148. I.R.Shein, K.I.Shein, A.L.Ivanovskii. *Physica B*, **387**, 184 (2007)
149. S.A.Kuznetsov, S.V.Kuznetsova, E.V.Rebrov, M.J.M.Mies, M.H.J.M.de Croon, J.C.Schouten. *Surf. Coat. Technol.*, **195**, 182 (2005)
150. F.Yang, R.S.Han, N.H.Tong, W.Guo. *Chin. Phys. Lett.*, **19**, 1336 (2002)
151. S.K.Kwon, B.I.Min, S.J.Youn, K.S.Kim. *J. Korean Phys. Soc.*, **46**, L1295 (2005)
152. A.K.M.A.Islam, F.Parvin, F.N.Islam, M.N.Islam, A.T.M.N.Islam, I.Tanaka. *Physica C*, **466**, 76 (2007)
153. W.Obrowski. *Naturwissenschaften*, **48**, 428 (1961)
154. V.N.Gurin, M.M.Korsukova. In *Boron and Refractory Borides*. (Ed. V.I.Matkovich). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 1977. P. 301
155. M.Sinder, J.Pelleg. cond-mat/arXiv: 0212632 (2002)
156. R.Lal, V.P.S.Awana, K.P.Singh, H.Kishan, A.V.Narlikar. cond-mat/arXiv: 0509674 (2005)
157. R.Tomita, H.Koga, T.Uchiyama, I.Iguchi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, 2639 (2004)
158. J.Pelleg, M.Rotman, M.Sinder. *Physica C*, **466**, 61 (2007)
159. J.Kortus, I.I.Mazin, K.D.Belashchenko, V.P.Antropov, L.L.Boyer. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4656 (2001)
160. J.M.An, W.E.Pickett. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4366 (2001)
161. K.D.Belashchenko, M.van Schilfgaarde, V.P.Antropov. *Phys. Rev. B*, **64**, 092503 (2001)
162. A.Y.Liu, I.I.Mazin, J.Kortus. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 087005 (2001)
163. M.Lüders, M.A.L.Marques, N.N.Lathiotakis, A.Floris, G.Profeta, L.Fast, A.Continenza, S.Massidda, E.K.U.Gross. *Phys. Rev. B*, **72**, 024545 (2005)
164. M.A.L.Marques, M.Lüders, N.N.Lathiotakis, G.Profeta, A.Floris, L.Fast, A.Continenza, E.K.U.Gross, S.Massidda. *Phys. Rev. B*, **72**, 024546 (2005)
165. A.Floris, G.Profeta, N.N.Lathiotakis, M.Lüders, M.A.L.Marques, C.Franchini, E.K.U.Gross, A.Continenza, S.Massidda. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 037004 (2005)
166. A.K.M.A.Islam, F.N.Islam, M.S.Iqbal, A.F.Jalbout, L.Adamowicz. *Solid State Commun.*, **139**, 315 (2006)
167. K.Szalowski. *Phys. Rev. B*, **74**, 094501 (2006)
168. X.-R.Chen, H.-Y.Wang, Y.Cheng, Y.-J.Hao. *Physica B*, **370**, 281 (2005)
169. G.Bester, M.Fahnle. *Phys. Rev. B*, **72**, 094102 (2005)
170. S.Souma, T.Sato, T.Takahashi, N.Kimura, H.Aoki. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **144**, 545 (2005)
171. C.Paduan. *Phys. Status Solidi.*, **B**, **240**, 574 (2003)
172. P.P.Singh. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 087004 (2001)
173. P.Vajeeston, P.Ravindran, C.Ravi, R.Asokamani. *Phys. Rev. B*, **63**, 045115 (2001)
174. A.K.M.A.Islam, A.S.Sikder, F.N.Islam. *Phys. Lett. A*, **350**, 288 (2006)
175. P.de la Mora, M.Castro, G.Tavizon. *J. Solid State Chem.*, **169**, 168 (2002)
176. P.P.Singh. *Phys. Rev. B*, **69**, 094519 (2004)
177. H.Rosner, W.E.Pickett, S.-L.Drechsler, A.Handstein, G.Behr, G.Fuchs, K.Nenkov, K.-H.Müller, H.Eschrig. *Phys. Rev. B*, **64**, 144516 (2001)
178. L.Topor, O.J.Kleppa. *J. Chem. Thermodyn.*, **17**, 1003 (1985)
179. J.Samuel, Jr.Schneider. In *ASM Engineering Materials Hand Book. Vol. 4*. ASM Int., Materials Park, OH, 1991. P. 790
180. H.Kawanowa, R.Souda, S.Otani, Y.Gogoh. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2264 (1998)
181. A.Pallas, K.Larsson. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5367 (2006)
182. I.R.Shein, N.I.Medvedeva, A.L.Ivanovskii. cond-mat/arXiv: 0412426v1 (2004)
183. P.J.T.Joseph, P.P.Singh. *Physica C*, **391**, 125 (2003)
184. P.Soven. *Phys. Rev.*, **156**, 809 (1967)
185. J.Faulkner. *Prog. Mater. Sci.*, **27**, 1 (1982)
186. P.P.Singh, A.Gonis. *Phys. Rev. B*, **49**, 1642 (1994)
187. B.L.Gyorffy. *Phys. Rev. B*, **5**, 2382 (1972)

188. E. Beauprez, C.F. Hague, J.-M. Mariot, F. Teyssandier, J. Redinger, P. Marksteiner, P. Weinberger. *Phys. Rev. B*, **34**, 886 (1986)
189. P. Marksteiner, P. Weinberger, A. Neckel, R. Zeller, P.H. Dederichs. *Phys. Rev. B*, **33**, 6709 (1986)
190. J. Redinger, P. Marksteiner, P. Weinberger. *Z. Phys. B*, **63**, 321 (1986)
191. В.И. Анисимов, В.П. Антропов, В.А. Губанов, А.Л. Ивановский, Э.З. Курмаев, А.И. Лихтенштейн, А.В. Постников. *Электронная структура примесей и дефектов в переходных металлах, их сплавах и соединениях*. Наука, Москва, 1989
192. H.H. Farrell, R.A. LaViolette, T.M. Lillo. *Physica C*, **449**, 1 (2006)
193. I.R. Shein, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii. cond-mat/arXiv: 0804.0894v1 (2008)
194. V.A. Gubanov, A.L. Ivanovskii, V.P. Zhukov. *Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides*. (2nd Ed.). Cambridge University Press, Cambridge, 2005
195. И.Р. Шеин, А.Л. Ивановский. *Журн. неорг. химии*, **52**, 95 (2007)
196. E. Regalado, R. Escamilla. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 376209 (2007)
197. J.F. Nye. *Physical Properties of Crystal*. Clarendon, Oxford, 1985
198. W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner, Leipzig, 1928
199. A. Reuss. *Z. Angew. Math. Mech.*, **9**, 49 (1929)
200. R. Hill. *Proc. Phys. Soc.*, **65**, 349 (1952)
201. Q. Chen, B. Sundman. *Acta Mater.*, **49**, 947 (2001)
202. D.H. Chung, W.R. Buessem, F.W. Vahldiek. *Anisotropy in Single Crystal Refractory Compounds*. (Ed. S.A. Mersol). Plenum, New York, 1968
203. S.F. Pugh. *Philos. Mag.*, **45**, 833 (1954)
204. E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga. *Elastic Constants and Their Measurements*. McGraw-Hill, New York, 1973
205. W.L. McMillan. *Phys. Rev.*, **167**, 331 (1968)
206. R. Heid, B. Renker, H. Schober, P. Adelman, D. Ernst, K.-P. Bohnen. *Phys. Rev. B*, **67**, 180510 (2003)
207. M.H. Evans, J.D. Joannopoulos, S.T. Pantelides. *Phys. Rev. B*, **72**, 045434 (2005)
208. D.P. Young, D. Hall, M.E. Torelli, Z. Fisk, J.D. Thomson, H.R. Ott, S.B. Oseroff, R.G. Goodrich, R. Zysler. *Nature (London)*, **397**, 412 (1999)
209. H.R. Ott, J.L. Gavilano, B. Ambrosini, P. Vonlanthen, E. Felder, L. Degiorgi, D.P. Young, Z. Fisk, R. Zysler. *Physica B*, **281–282**, 423 (2000)
210. P. Vonlanthen, E. Felder, L. Degiorgi, H.R. Ott, D.P. Young, A.D. Bianchi, Z. Fisk. *Phys. Rev. B*, **62**, 10076 (2000)
211. M.C. Bennett, J. van Lierop, E.M. Berkeley, J.F. Mansfield, C. Henderson, M.C. Aronson, D.P. Young, A. Bianchi, Z. Fisk, F. Balakirev, A. Lacerda. *Phys. Rev. B*, **69**, 132407 (2004)
212. T. Moriwaka, T. Nishioka, N.K. Sato. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 341 (2001)
213. J.S. Rhyee, B.K. Cho. *J. Appl. Phys.*, **95**, 6675 (2004)
214. M.H. Cao, Y.K. Sun, J. Jiang, H.X. Liu, J. Yuan. *J. Inorg. Mater.*, **21**, 640 (2006)
215. А.Л. Ивановский. *Успехи физ. наук*, **177**, 1083 (2007)
216. T. Jarlborg. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, L249 (2003)
217. R. Monnier, B. Delley. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 157204 (2001)
218. P.W. Anderson, H. Hasegawa. *Phys. Rev.*, **100**, 675 (1955)
219. S.V. Okatov, A.L. Ivanovskii. *Phys. Status Solidi B*, **222**, R6 (2000)
220. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, H. Clemens. *Adv. Eng. Mater.*, **7**, 1071 (2005)
221. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J.G. Wen, J.E. Greene, I. Petrov. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 131909 (2005)

NON-STOICHIOMETRIC S-, P-, D-METAL DIBORIDES: SYNTHESIS, PROPERTIES AND SIMULATION

A.L. Ivanovskii, I.R. Shein, N.I. Medvedeva

*Institute of Solid State Chemistry, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences
91, Ul. Pervomaiskaya, 620041 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)374–4495*

The results of recent studies of the synthesis, properties and simulation of the electronic structure of metal diborides are described systematically. The discovery of the superconductivity of MgB_2 with the critical transition temperature $T_c \approx 39\text{ K}$ in 2001 initiated the modern stage of the vigorous research into diborides, in which the discovery of cationic sublattice non-stoichiometry for a series of s-, p-, d-metal diborides with the AlB_2 type structure was among the most interesting results. It is shown that for some non-stoichiometric diborides, the homogeneity regions can be rather broad and the presence of metal vacancies changes considerably their physicochemical properties. The methods of synthesis of cation-deficient s-, p-, d-metal diborides are discussed and the results of experimental and theoretical studies of the effect of cationic vacancies on the properties of these compounds are considered.

Bibliography — 221 references.

Received 16th January 2008

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.
Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 05.05.08. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.
Усл. п. л. 12.0. Уч.-изд. л. 13.1. Тираж 600 экз. Заказ 758.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»
121099 Москва, Шубинский пер., 6.