

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 62.20.de, 62.20.Qp, 63.20.dk, 68.70.+w, 71.15.Mb, 71.20.Be, 81.05.Je

### Сравнительный анализ модуля Юнга и нанотвёрдости в вискерах диборидов переходных металлов

С. М. Сичкар

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Академика Вернадского, 36,  
03142 Киев, Украина*

Рассчитаны из первых принципов электронные структуры и фононные спектры для диборидов металлов: Hf, Sc, Zr, Ti. Показано, что для «толстых» нитевидных кристаллов (10–20 мкм) данные расчётов могут быть использованы при объяснении экспериментальных результатов по нанотвёрдости и модулям упругости, полученных методом наноиндентирования. В частности, дано теоретическое объяснение низкой твёрдости диборида скандия ( $H = 19$  ГПа) при относительно высоком модуле упругости ( $E = 440$  ГПа). В силу специфики распределения его электронной плотности связь между атомами бора и скандия носит преимущественно ионный характер. Это делает возможным протекание пластической деформации (путём накопления дислокаций) по типу «скольжения» между слабо взаимодействующими плоскостями атомов бора и атомов скандия (они чередуются в кристалле). В этом и состоит объяснение низкой твёрдости для ScB<sub>2</sub>. Такое же скольжение затруднено в остальных трёх диборидах (Zr, Ti, Hf) именно из-за сильной направленной ковалентной связи между атомами бора и атомами металлов.

**Ключевые слова:** нитевидные кристаллы (вискеры), наноиндентирование, модуль Юнга, твёрдость, электронная структура, фононные спектры.

Розраховано з перших принципів електронні структури та фононні спек-

Corresponding author: Sergiy Mykhaylovych Sichkar  
E-mail: sichkar\_ua@yahoo.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
Academician Vernadsky Blvd., Bldg. 36, UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: S. M. Sichkar, The Comparative Analysis of Young's Modulus and Nanohardness in Whiskers of Diborides of Transition Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 38, No. 11: 1447–1461 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.11.1447.

три для диборидів металів: Hf, Sc, Zr, Ti. Показано, що для «товстих» ниткоподібних кристалів (у 10–20 мкм) результати розрахунків можуть бути використані при поясненні експериментальних результатів стосовно нанотвердості та модулів пружності, одержаних методом наноіндентування. Зокрема, дано теоретичне пояснення низької твердості дибориду скандію ( $H = 19$  ГПа) при відносно високому модулі пружності ( $E = 440$  ГПа). В силу специфіки розподілу його електронної густини зв'язок між атомами Бору і Скандію носить переважно йонний характер. Це уможливає перебіг пластичної деформації (шляхом накопичення дислокацій) за типом «ковзання» між слабозвзаємодійними площинами атомів Бору і атомів Скандію (вони чергуються в кристалі). В цьому і полягає пояснення низької твердості для ScB<sub>2</sub>. Таке ж ковзання є ускладненим у інших трьох диборидах (Zr, Ti, Hf) через наявність сильного спрямованого ковалентного зв'язку між атомами Бору і атомами металів.

**Ключові слова:** ниткоподібні кристали (віскери), наноіндентування, модуль Юнга, твердість, електронна структура, фононні спектри.

Electronic structures and phonon spectra for metal (Hf, Sc, Zr, Ti) diborides are calculated based on the first principles. As shown, the 'bulk' calculations for 'thick' whiskers (of 10–20 μm) can be used to explain the experimental results for nanohardness and elastic modulus obtained by means of the nanoindentation experiments. In particular, a theoretical explanation of the low hardness of scandium diboride ( $H = 19$  GPa) at a relatively high Young's modulus of elasticity ( $E = 440$  GPa) is obtained. Due to the nature of the electron density distribution, the bonding between the boron atoms and the scandium atom has predominantly ionic character. This enables the runoff of plastic deformation (by means of the accumulation of dislocations) according to the 'slip' mechanism between the weakly interacting planes of boron atoms and scandium atoms (which alternate in the crystal). This is the essence of the explanation for the low hardness of ScB<sub>2</sub>. The same slipping will be difficult in other three diborides (of Zr, Ti, Hf) because of the strong covalent interaction between the boron and metal atoms.

**Keywords:** whisker crystals, nanoindentation, Young's modulus, hardness, electronic structure, phonon spectra.

*(Получено 28 июля 2016 г.)*

## 1. ВСТУПЛЕНИЕ

Гексаборид лантана LaB<sub>6</sub> — фиолетово-пурпурный кристалл, обладающий уникальными термоэмиссионными свойствами. Работа выхода электронов составляет всего 2,66 эВ, температура плавления — 2210°C, плотность — 4,72 г/см<sup>3</sup>. Устойчив к ионной бомбардировке и в агрессивных газовых средах, сохраняет эмиссионные свойства в низком вакууме и хорошо работает в системах, которые периодически разгерметизируются. Применяется в качестве эмиттеров в электроннолучевых устройствах средней и высокой мощно-

сти, источниках тока в циклотронах, электронных пушках для обработки металлов электронным лучом. Рабочая температура катодов из гексаборида лантана, как правило, составляет 1600–2000°C, плотность эмиссионного тока в этих условиях достигает 40 А/см<sup>2</sup>.

Лучшие эксплуатационные свойства имеют термоэмиссионные элементы, изготовленные из чистых монокристаллов LaB<sub>6</sub>, но именно эти монокристаллы имеют и худшие механические свойства. Существенная хрупкость монокристаллов LaB<sub>6</sub> обуславливает их чувствительность к скоростному нагреванию, а также является препятствием для изготовления термоэмиссионных элементов сложной формы или с малым сечением. Особенно существенным этот вопрос становится при разработке катодов-компенсаторов с мгновенным стартом для стационарных плазменных двигателей коррекции орбиты искусственных спутников Земли.

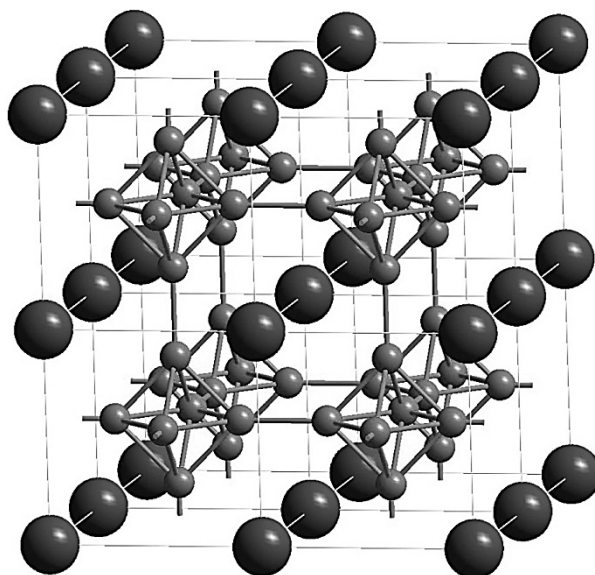
Несоответствие между уровнем эмиссионных и механических свойств монокристалла LaB<sub>6</sub> может быть снято с помощью создания на его основе композиционных материалов, в частности с диборидами переходных металлов MeB<sub>2</sub> (Me = Ti, Zr, Hf, Sc). Они обладают уникальной комбинацией механических и физических свойств [1], среди которых следует отметить высокие значения: температуры плавления (> 3000°C), температурной и электрической проводимости, термостойкости, твёрдости материала ( $\cong$  25–35 ГПа при комнатной температуре). Дибориды химически инертны к расплавленным металлам, а также демонстрируют кислотную и радиационную стабильность. И всё это — при очень малой плотности материала (например, для TiB<sub>2</sub> она составляет 4,52 г/см<sup>3</sup>).

Дибориды часто применяются в условиях экстремальных термонагрузок. Из них делают, например, термически защитные части внешней оболочки космических кораблей многоразового использования или части космических конструкций, которые должны быть возвращены на Землю, материалы для изнано- и эрозионностойких покрытий режущих инструментов и других подвижных механических систем, печи, огнеупорные тигли, плазменно-дуговые электроды и т.п.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Квазибинарные эвтектические композиты LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub>, LaB<sub>6</sub>-ZrB<sub>2</sub>, LaB<sub>6</sub>-HfB<sub>2</sub> и LaB<sub>6</sub>-ScB<sub>2</sub> получены в результате направленной кристаллизации по методу бестигельной зонной плавки спрессованных порошков.

Гексаборид лантана имеет кристаллическую решётку типа CaB<sub>6</sub> (пространственная группа *Rm3m*; *O<sub>h</sub>*). Как показано на рис. 1, элементарная ячейка каждого соединения содержит семь атомов: один атом металла и шесть атомов бора, которые образуют октаэдр.



**Рис. 1.** Элементарная ячейка гексаборида лантана  $\text{LaB}_6$  содержит семь атомов: один атом лантана (большие шары) и шесть атомов бора, которые образуют октаэдр (малые шары).

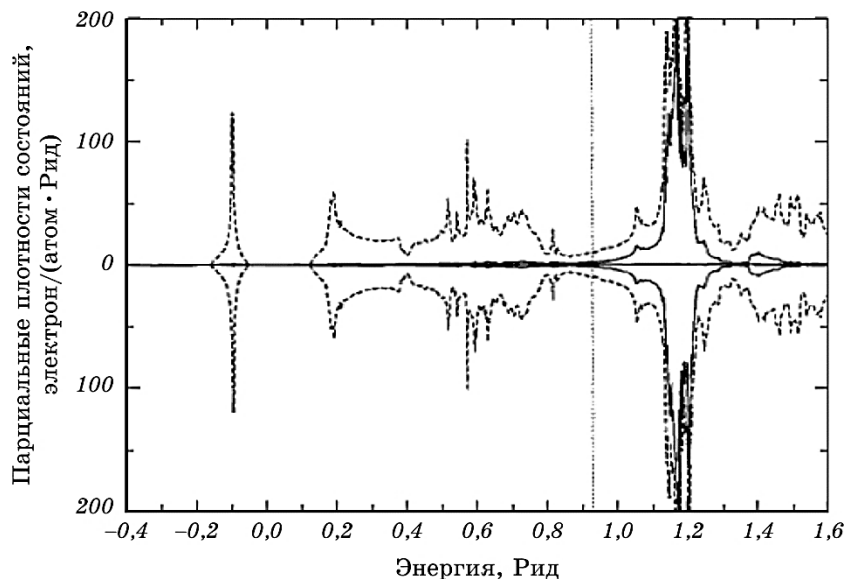
**Fig. 1.** The unit cell of lanthanum hexaboride,  $\text{LaB}_6$ , contains seven atoms: one atom of lanthanum (big balls) and six boron atoms in an octahedron (small balls).

Электронная структура  $\text{LaB}_6$  (рис. 2) была рассчитана [2] методом присоединённых слэтеровских орбиталей в  $\text{LDA} + U$ -приближении для спинов up и down ( $E_F = 0,929$  Рид).

На рисунке 3 показано взаимное расположение матрицы гексаборида лантана и нитевидных монокристаллов металлических диборидов (последние показаны более тёмным цветом). Направление  $[001]$  кубического кристалла  $\text{LaB}_6$  совпадает с направлением  $[0001]$  в гексагональном  $\text{MeB}_2$ . Рисунок 3 лежит на плоскости  $(0001)$  для ГПУ-вискеров. Экспериментальные результаты получены в работе [3] методом наноиндентирования. Для каждого композита  $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$  наноиндентирование проводилось в монокристаллическом  $\text{MeB}_2$  вискере с диаметром не менее 10–20 мкм. На рисунке 3 стрелкой также показано направление движения трёхгранного алмазного индентора Берковича с радиусом наконечника  $\cong 230$  нм. В таблице 1 сведены полученные результаты для модуля Юнга и нанотвёрдости вместе с оценкой погрешности эксперимента.

При анализе экспериментальных данных можно выделить два основных вопроса, требующих детального теоретического рассмотрения.

1) Почему такая низкая нанотвёрдость  $H$  у диборида скандия при



**Рис. 2.** Электронная структура  $\text{LaB}_6$  согласно работе [2]. Полная плотность состояний изображена штриховой линией, парциальная плотность состояний для  $4f$ -уровня — сплошной.

**Fig. 2.** Electronic structure of  $\text{LaB}_6$  according to [2]. The total density of states is shown by the dashed line, the partial density of states of the  $4f$ -level—solid line.

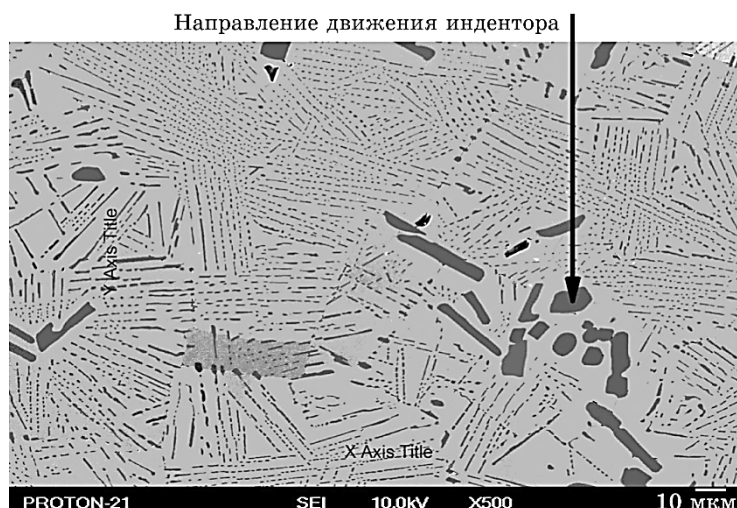
относительно высоком модуле упругости  $E$ ? Ведь его модуль упругости — на уровне сапфира ( $H = 29$  ГПа,  $E = 480$  ГПа) и выше, чем у гексаборида лантана ( $E = 410$  ГПа, а  $H = 29$  ГПа).

2) Почему модуль упругости растёт от диборида скандия к дибориду титана?

Точные ответы могут быть получены только в результате расчёта электронной структуры и фононного спектра в диборидах переходных металлов.

### 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИБОРИДОВ И ОБЩИЕ ДЕТАЛИ РАСЧЁТОВ

Наиболее известные дибориды  $MeB_2$  переходных металлов сформированы из переходных элементов III–VI групп (Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb и др.) и имеют слоистую гексагональную структуру  $C32$  ( $AlB_2$ -типа) с пространственной группой симметрии  $R6/mmm$  (номер 191). Это простая гексагональная решётка, в которой слой плотно упакованных атомов переходных металлов соседствует с графитоподобными слоями из атомов бора (рис. 4). Надо отметить, что эти дибориды не



**Рис. 3.** Снимок эвтектического композита  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ , полученный с помощью растрового электронного микроскопа [3].

**Fig. 3.** SEM micrograph of the eutectic  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  ceramic composite [3].

могут считаться многослойными соединениями, потому что есть существенное межслойное взаимодействие между атомами  $Me$  и  $B$ , принадлежащих к разным слоям.

Атомы бора расположены в углах шестиугольников и имеют трёх ближайших соседей среди атомов  $B$  в каждой плоскости. Атомы  $Me$  лежат непосредственно в центрах каждого шестиугольника, образованного из атомов бора, но на полпути между соседними слоями, образованными атомами бора. Каждый из атомов переходных металлов имеет 12 ближайших соседей среди атомов  $B$  и восемь бли-

**ТАБЛИЦА 1.** Экспериментальные результаты измерений нанотвёрдости и модулей Юнга в монокристаллах и в эвтектических композитах [3].

**TABLE 1.** Experimental values of nanohardness and Young's modulus in the mono-crystals and eutectic composites [3].

Образцы	Нанотвёрдость $H$ , ГПа	Модуль Юнга $E$ , ГПа
$\text{LaB}_6$	$28,9 \pm 0,8$	$409 \pm 7$
$\text{HfB}_2$	$30,8 \pm 0,8$	$579 \pm 11$
$\text{LaB}_6\text{-ScB}_2$	$19,4 \pm 1,0$	$440 \pm 17$
$\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$	$27,1 \pm 1,5$	$564 \pm 14$
$\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$	$33,7 \pm 2,0$	$602 \pm 18$
$\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$	$39,6 \pm 1,6$	$619 \pm 32$

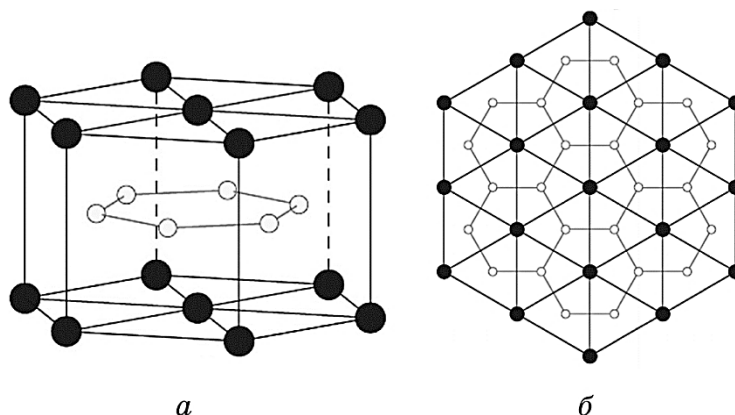


Рис. 4. Структура  $MeB_2$  (а). Плоскость (0001) (б). Атомы в соединении:  $Me$  — большие шары и  $B$  — малые шары.

Fig. 4.  $MeB_2$  structure (a). Plane (0001) (b). Atoms in crystal:  $Me$ —big balls,  $B$ —small balls.

жайших соседей среди атомов переходных металлов (шесть расположены на плоскости, содержащий металлические атомы, и два на соседних металлических слоях). Существует только одна возможная форма элементарной ячейки кристалла, которая при этом имеет простую гексагональную симметрию ( $D_{6h}$ ). Выбирая соответствующие примитивные векторы решётки, атомы в элементарной ячейке можно расположить следующим образом:  $Me$  (0, 0, 0),  $B$  (1/3, 1/6, 1/2) и  $B$  (2/3, 1/3, 1/2). Расстояние между атомами  $Me$ — $Me$  равно  $c$ .

Для расчёта электронной структуры, фононных спектров и электрон-фононного взаимодействия был использован скалярно релятивистский ЛМТО метод полного потенциала [4] с использованием Пердю–Ванга [5, 6] параметризации для обменно-корреляционного потенциала в общем градиентном приближении. Интегрирование по зоне Бриллюэна (ЗБ) проводилось с использованием улучшенного метода тетраэдров [7]. Фононные спектры были рассчитаны в 50 точках неприводимой части зоны Бриллюэна [8].

При этом  $3s$  и  $3p$  полуостовные состояния  $TiB_2$  и  $ScB_2$  рассматривались как валентные, но в отдельной расчётной энергетической панели (соответственно для  $ZrB_2$  —  $4s$  и  $4p$ ;  $HfB_2$  —  $5s$  и  $5p$ ). Вариации плотности заряда и потенциала были разложены по сферическим гармоникам внутри маффин-тин (МТ) сфер, а также по 2894 плоским волнам в межсферной области. Что же касается области внутри МТ-сферы, там использовался  $3k$ - $spd$  ЛМТО-базисный набор энергии (−0,1, −1 и −2,5 Рид) с одноцентровым разложением внутри МТ-сфер, выполненным до  $l_{max} = 6$ . Во всех расчётных формулах ин-

тегрирование по поверхности Ферми проводилось на плотной сетке (793 точки в неприводимой части зоны Бриллюэна).

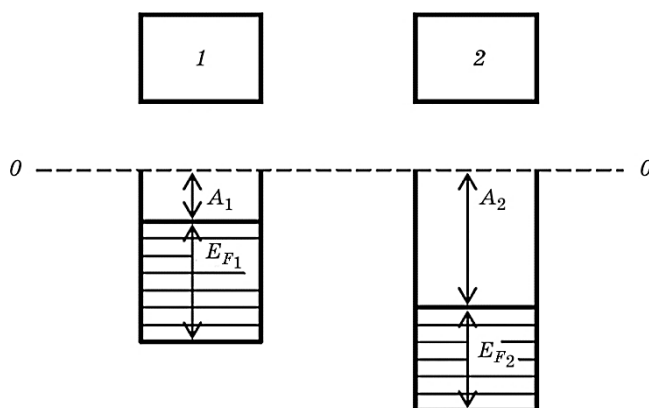
#### 4. МОЖНО ЛИ ДЛЯ ВИСКЕРОВ ИСПОЛЬЗОВАТЬ РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ ДЛЯ ОБЪЁМНЫХ КРИСТАЛЛОВ?

Точнее, можно ли для анализа упругих и пластических свойств вискеро́в  $MeV_2$  с размерами порядка 10–20 мкм, находящихся в матрице  $LaV_6$ , использовать данные расчётов для объёмных кристаллов  $MeV_2$ ?

Характерный размер индентора  $\cong 200$  нм, толстого «вискера»  $\cong 20$  мкм. Отношение их линейных размеров  $\cong 100$ , что составляет два порядка и может быть хорошей иллюстрацией к аппроксимации вискера «объёмной» моделью.

Модуль объёмного сжатия для, например,  $ZrV_2$  — 250 ГПа. Изменение на 1% объёма решётки потребовало бы приложение внешнего давления  $\cong 2,5$  ГПа. Очевидно, что внутренние давления на границах раздела фаз, возникающие, например, из-за разных коэффициентов термического расширения различных фаз в композите, имеют совершенно другие порядки. Таким образом, параметры решётки в вискерах хорошо совпадают с параметрами объёмных кристаллов.

Наконец, следует обратить внимание на изменение уровня Ферми после соприкосновения двух металлов (см. рис. 5 и 6). Известно,



**Рис. 5.** Валентные зоны металлов до их контакта: 1, 2 — различные металлы,  $A_1$ ,  $A_2$  — работы выхода электронов,  $E_{F1}$ ,  $E_{F2}$  — соответствующие энергии Ферми.

**Fig. 5.** Valence zones before contact of two metals: 1, 2 — different metals,  $A_1$ ,  $A_2$  — work functions,  $E_{F1}$ ,  $E_{F2}$  — corresponding Fermi energies.



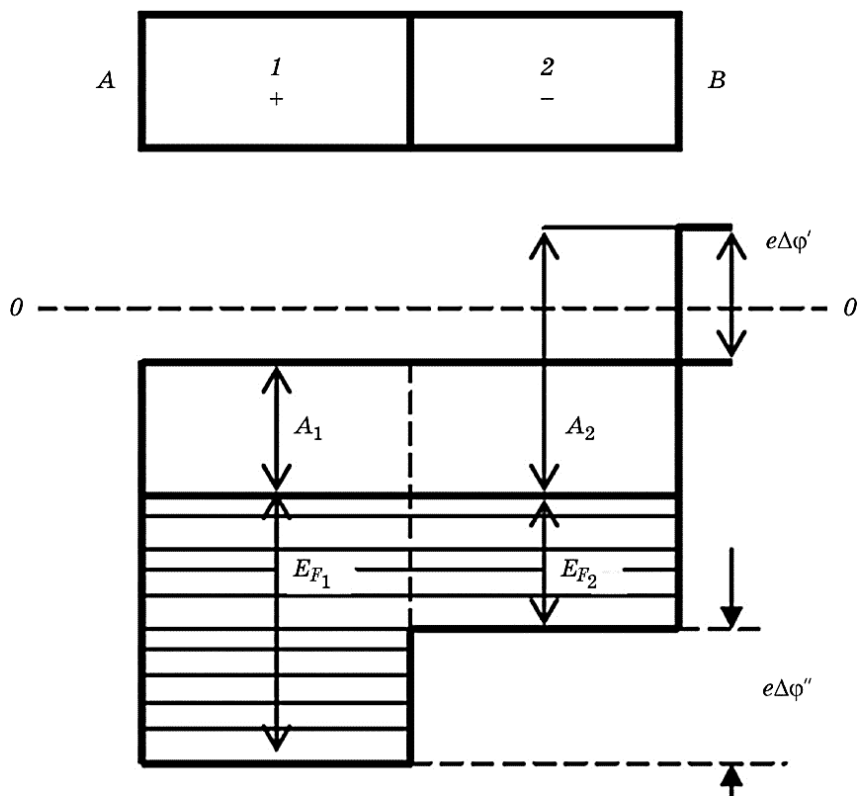


Рис. 6. Валентная зона металлов при их контакте.

Fig. 6. Valence zones after contact of two metals.

что химический потенциал должен быть одинаков для всего композита. И если бы первоначально уровни Ферми для матрицы  $\text{LaB}_6$  и вискероов сильно отличались, то это могло привести к существенным изменениям зонной структуры, рассчитанной в объёмном монокристалле.

В таблице 2 показаны уровни Ферми для всех пяти фаз, которые рассматриваются в данной работе. Как видим, значения довольно близки друг к другу, что позволяет надеяться на корректность применимости «объёмной» зонной структуры.

ТАБЛИЦА 2. Уровни Ферми.

TABLE 2. Fermi levels.

Металл	$\text{LaB}_6$	$\text{ScB}_2$	$\text{ZrB}_2$	$\text{HfB}_2$	$\text{TiB}_2$
$E_F$ , Рид	0,929 [2]	1,03	1,1	1,15	1,16

## 5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА ДИБОРИДОВ

Кристаллическое поле в диборидах переходных металлов приводит к расщеплению:

*Med*-орбиталей ( $D_{6h}$  — точечная симметрия) на синглет  $a_{1g}$  ( $d_{3z^2-1}$ ) и два дуплета  $e_{1g}$  ( $d_{yz}$  и  $d_{xz}$ ) и  $e_{2g}$  ( $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$ ).

*Vp*-орбиталей ( $D_{3h}$  — точечная симметрия) на  $a_4$  синглет ( $p_z$ ) и дублет  $e_2$  ( $p_x$  и  $p_y$ ).

Далее мы подробно остановимся на электронных структурах только  $\text{HfB}_2$  и  $\text{ScB}_2$ , принимая во внимание то обстоятельство, что  $\text{TiB}_2$  и  $\text{ZrB}_2$  — полностью изоэлектронные и изоструктурные к  $\text{HfB}_2$ .

Парциальные DOS  $\text{HfB}_2$  показаны на рис. 7.  $\text{Hf}4f_{5/2; 7/2}$ -состояния в  $\text{HfB}_2$  расположены в диапазоне от  $-14,5$  эВ до  $-10$  эВ.  $\text{Hf}5d$ -состояния доминируют в интервале от  $-12,5$  эВ до  $14$  эВ. Эти тесно связанные уровни перекрываются с  $\text{B}2p$ , и в меньшей степени, с  $\text{B}2s$ -состояниями ниже  $E_F$ , что приводит к появлению существен-

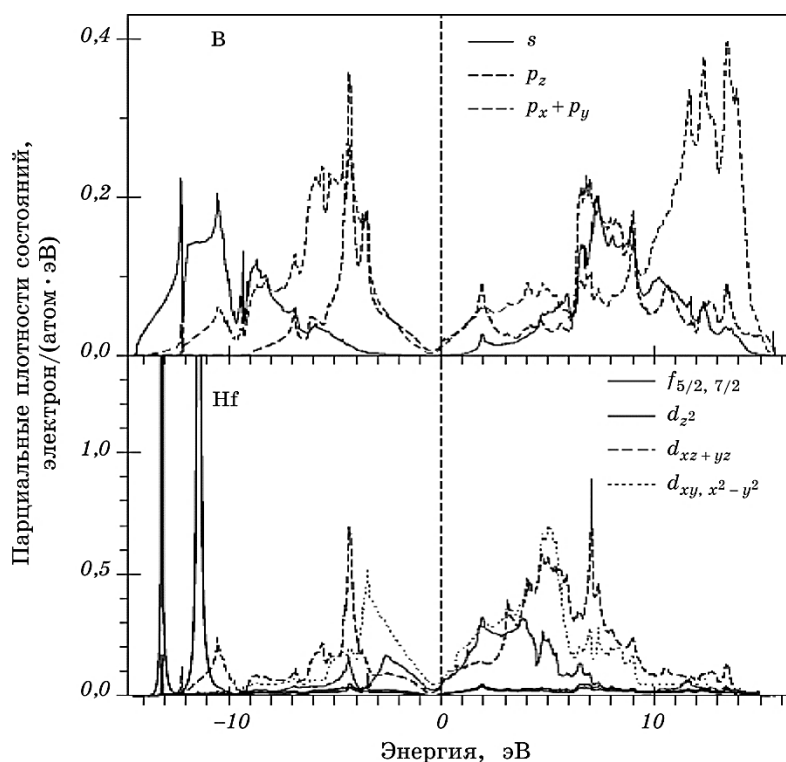


Рис. 7. Парциальные плотности электронных состояний в  $\text{HfB}_2$ .

Fig. 7. The partial density of electron states in  $\text{HfB}_2$ .

ной ковалентности. Высокоэнергетические разрыхляющие состояния между 9 эВ и 17 эВ, выше  $E_F$ , формируются из Hf6p- и 6s-состояний гибридных с B2p-состояниями.

Vs уровни занимают нижнюю часть валентной зоны между -14,6 эВ и -3,0 эВ, и сильно гибридизируются с  $Vp_x$  и  $p_y$ , а также с Hfd<sub>yz</sub>- и d<sub>xz</sub>-состояниями, расположенными между -12,5 эВ и -0,5 эВ. Занятые  $Vp_x$ - и  $p_y$ -состояния расположены между -12,5 эВ и -0,5 эВ.  $Vp_z$ -уровни занимают небольшой энергетический интервал между -7,5 эВ и -0,5 эВ с очень сильной и узкой пиковой структурой в районе -4 эВ.

Парциальные DOS ScB<sub>2</sub> показаны на рис. 8. Vs уровни находятся на дне валентной зоны между -11,1 эВ и -1,0 эВ, и сильно гибридизованы с  $Vp_x$ - и  $p_y$ -состояниями. Занятые  $Vp_x$ - и  $p_y$ -состояния расположены между -11,0 эВ и  $E_F$ .  $Vp_z$ -уровни занимают малый энергетический интервал от -5,5 эВ до  $E_F$  с очень сильным и узким пиком в районе -2 эВ.

Рассмотрим подробнее принципиальное отличие в электронных

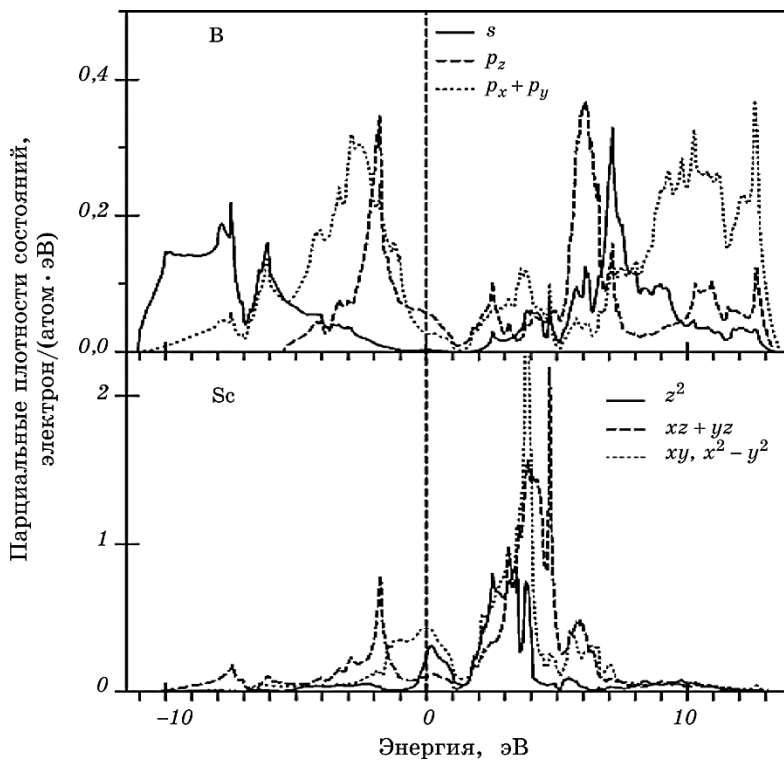


Рис. 8. Парциальные плотности электронных состояний в ScB<sub>2</sub>.

Fig. 8. The partial density of electron states in ScB<sub>2</sub>.

структурах  $\text{ScB}_2$  и  $\text{HfB}_2$  соответственно. Эти соединения обладают конечной электронной плотностью  $N(E_F)$  на уровне Ферми. Следовательно, эти дибориды демонстрируют металлическое поведение в своём кристаллическом состоянии, однако  $\text{ScB}_2$  обладает также частично незанятыми связующими уровнями. Плотность состояний на уровне Ферми для  $\text{ScB}_2$  более чем в три раза выше, чем DOS для  $\text{HfB}_2$ . Это связано с тем, что  $a_{1g}$  и  $e_{2g}$  орбитали  $\text{ScB}_2$  смещаются в сторону более высокой энергии и пересекают уровень Ферми. Эти и, в меньшей степени,  $e_{1g}$  состояния способствуют металлической связи в плоскости атомов Sc. И это же перемещение предотвращает значительную гибридизацию между  $\text{Sc}d$ - и  $\text{B}p$ -электронами. С другой стороны видно, что  $\text{Hf}5d$ - и  $\text{B}2p$ -состояния полностью перекрываются в диапазоне от  $-10$  эВ до  $E_F$ . Это свидетельствует о значительном ковалентном взаимодействии между ними в результате сильной гибридизации.

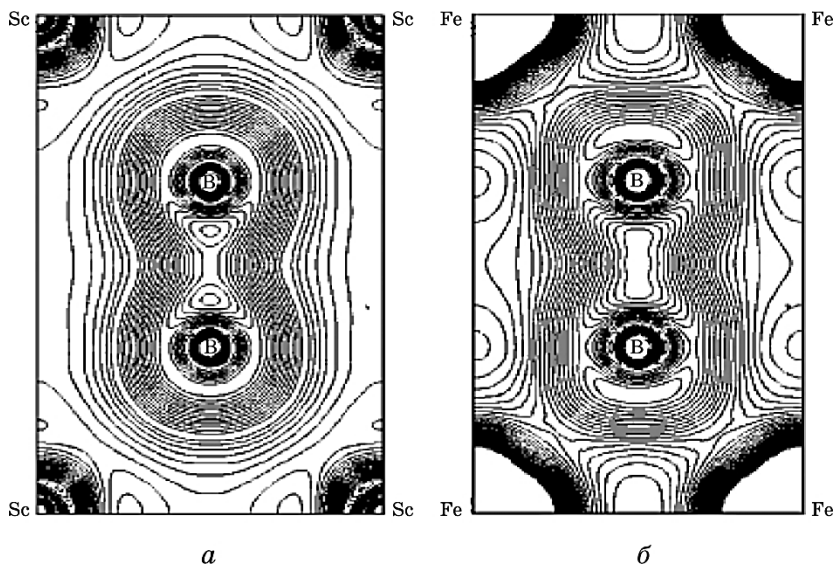
Общей особенностью трёх диборидов переходных металлов ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  и  $\text{HfB}_2$ ) является глубокий минимум на графике плотности электронных состояний (псевдощель) на уровне энергии Ферми, который отделяет валентную зону и зону проводимости. Этот эффект возникает из-за сильной гибридизации между  $4d$ -состояниями циркония и  $2p$ -состояниями бора в результате чего возникает значительная ковалентная связь. Сильная гибридизация  $\text{Zr}4d$  и  $\text{B}2p$  понижает энергию связывающих состояний и увеличивает энергию разрыхляющих состояний, что и вызывает глубокий минимум DOS вблизи уровня Ферми.

Электронное строение и свойства основного состояния в диборидах переходных металлов ( $\text{AlB}_2$  типа) для  $\text{MeB}_2$  ( $\text{Me} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Hf}, \text{Ta}$ ) были рассчитаны с использованием самосогласованного метода ТВ-LMTO в работе Ваестона [9]. Для всех диборидов автором показан дрейф электронов в направлении атомов бора, что приводит к возникновению ионного вклада во взаимодействие между атомами  $\text{Me}$  и  $\text{B}$  (рис. 9). Как было отмечено в [9], величина трансфера электронной плотности уменьшается от  $\text{ScB}_2$  до  $\text{FeB}_2$ , в  $3d$ -серии переходных металлов.

Принимая во внимание слабую  $\text{Sc}d$ - и  $\text{B}p$ -гибридизацию и большую разницу электроотрицательностей у Sc и B, мы приходим к выводу, что имеется в основном ионный тип связи между атомами Sc и B в дибориде скандия. Что же касается  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  и  $\text{HfB}_2$ , сильная ковалентная  $\text{Me}$ -B-связь определяет взаимодействие между  $\text{Me}$ - и B-подрешётками.

## 6. ВЫВОДЫ

Теперь мы можем сформулировать ответы на вопросы, которые были поставлены в пункте 2.



**Рис. 9.** Пространственное распределение плотности электронов в диборидах скандия (а) и железа (б), согласно работе Ваестона [9]. Между атомами Sc и В — минимум электронной плотности, что характерно для ионного характера межатомной связи.

**Fig. 9.** The spatial distribution of the electron density in diborides scandium (a) and iron (б) according to the Vajeeston [9]. On the left side one can see density minimum between two atoms, namely Sc and B. Such picture usually takes place in the ionic type of the interatomic bonding.

Из-за ионного характера связи  $Me-B$ , для  $ScB_2$  существует возможность протекания пластической деформации (путём накопления дислокаций) по типу «скольжение» между слабо взаимодействующими плоскостями атомов бора и атомов скандия (они чередуются в кристалле). В этом и состоит объяснение низкой твёрдости в  $ScB_2$ . Такое же скольжение затруднено в остальных трёх диборидах ( $Zr$ ,  $Ti$ ,  $Hf$ ) именно из-за сильной направленной ковалентной связи между атомами бора и атомами металлов.

Что же касается упругих свойств, то они всецело определяются характером дисперсионных кривых акустических фононов в диборидах. Например, модуль Юнга или модуль продольной деформации определяется формулой  $E = (F/S)/(\Delta L/L)$ , где  $F/S$  — давление,  $\Delta L/L$  — относительное изменение длины образца. В тонких стержнях, коими и являются в некотором приближении вискеры, модуль Юнга напрямую выражается через скорость продольной волны  $v$  и массовую плотность  $\rho$ :  $v^2 = E/\rho$ . Для вискерев ориентированных вдоль направления  $[0001]$ ,  $v = \omega_{long,z}/k_z$ , где  $\omega_{long,z}$  — продольная акустическая частота, взятая в точке  $k_z$  ( $[0, 0, 0, k_z]$ ). Естественно, для расчётов  $k_z$

ТАБЛИЦА 3. Модули Юнга.

TABLE 3. Young's modulus.

Отношение модуля Юнга диборида к его значению для $ZrB_2$	$ScB_2$	$ZrB_2$	$HfB_2$	$TiB_2$
Теория	0,975	1	1,121	1,322
Эксперимент [3]	0,780	1	1,067	1,098

должно быть достаточно мало, чтобы сохранялся линейный закон дисперсии. Таким образом, для ответа на второй вопрос необходимо сравнить  $E \sim \omega_{\text{long}}^2 (M_{Me} + 2M_B)/V_{\text{cell}}$ , где, помимо фоновой частоты, модуль Юнга зависит также от масс атомов, составляющих дибориды ( $M_{Me}$ ,  $M_B$ ) и объёма элементарной ячейки ( $V_{\text{cell}}$ ). В таблице 3 приведены относительные значения модулей Юнга в нашем расчёте и данные, полученные в эксперименте по наноиנדентированию [3]. Как видим, теория даёт правильную интерпретацию роста модуля упругости от диборида скандия к дибориду титана.

Следует также обратить внимание, что твёрдость и упругость не обязательно являются жёстко корреляционными величинами. Как видно на примере  $LaB_6$  и  $ScB_2$ , зависимость может даже менять вид на прямо противоположный. Причина этого в следующем. В диапазоне упругих деформаций модули упругости в диборидах/гексаборидах металлов определяются длинноволновыми акустическими фоновыми колебаниями (вблизи  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  — центра зоны Бриллюэна). Элементарная ячейка колеблется как целое, и поскольку атом металла значительно тяжелее атома бора, все эти колебания определяются, главным образом, колебаниями металлической подрешётки. Что же касается твёрдости, то этот параметр определяется уже тогда, когда кристалл испытывает неупругую (необратимую) деформацию, обуславливающую пластичность и т.д. В этом случае, как известно, работает дислокационный механизм, объясняющий, например, предел текучести. При увеличении напряжения и наличии в кристалле выделенных плоскостей скольжения дислокаций, плотность последних быстро растёт, что и приводит к началу неупругих деформаций. Иными словами, мы имеем дело с двумя разными механизмами, объясняющих значения модулей упругости и значения твёрдости. Эти два параметра не связаны жёстко. Поэтому и возникают ситуации, когда одинаковые значения модулей упругости дают сильно разнящиеся значения твёрдости.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. M. Sichkar, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **28**: 719 (2015).

2. Н. Г. Якутович, Н. Н. Дорожкин, В. М. Анищик, *ФТТ*, **47**, № 12: 1990 (2005).
3. S. N. Dub, P. I. Loboda, Yu. I. Bogomol, G. N. Tolmacheva, and V. N. Tkach, *Journal of Superhard Materials*, **35**: 234 (2013).
4. S. Y. Savrasov and D. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B*, **54**: 16487 (1996).
5. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**: 13244 (1992).
6. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
7. P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **49**: 16223 (1994).
8. С. М. Січкарь, *Успехи физики металлов*, **16**, № 3: 229 (2015).
9. P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, and R. Asokamani, *Phys Rev. B*, **63**: 045115 (2001).

## REFERENCES

1. S. M. Sichkar, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **28**: 719 (2015).
2. N. G. Yakutovich, N. N. Dorozhkin, and V. M. Anishchik, *Fizika Tverdogo Tela*, **47**, No. 12: 1990 (2005) (in Russian).
3. S. N. Dub, P. I. Loboda, Yu. I. Bogomol, G. N. Tolmacheva, and V. N. Tkach, *Journal of Superhard Materials*, **35**: 234 (2013).
4. S. Y. Savrasov and D. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B*, **54**: 16487 (1996).
5. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**: 13244 (1992).
6. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
7. P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **49**: 16223 (1994).
8. S. M. Sichkar, *Uspehi Fiziki Metallov*, **16**, No. 3: 229 (2015) (in Ukrainian).
9. P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, and R. Asokamani, *Phys Rev. B*, **63**: 045115 (2001).