

Зонная структура и свойства сверхпроводящего MgB₂ и родственных соединений (Обзор)

© А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступил в Редакцию 13 марта 2003 г.)

Представлен обзор современного состояния исследований методами вычислительной зонной теории электронной структуры и свойств нового сверхпроводника MgB₂, а также широкого ряда родственных соединений. Рассмотрены особенности электронных состояний поверхности диборида магния, эффекты его электронного и дырочного допирования, концентрационные изменения зонной структуры и свойства твердых растворов Mg_{1-x}M_xB₂ и MgB_{2-y}X_y, ряда сверхструктур. Приведены сведения об электронных свойствах семейства AlB₂-подобных фаз, бора, высших боридов, серии тройных слоистых борсодержащих фаз, соединений со структурами типа антиперовскита (MgCNi₃ и другие), которые обсуждаются в связи с их сверхпроводящими характеристиками. Изложены результаты моделирования нанотрубок и фуллереноподобных наночастиц на основе MgB₂ и родственных боридов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 02-03-32971).

1. Введение

Открытие в 2001 г. [1] критического перехода ($T_C \sim 39$ К) в слоистом дибориде магния (MgB₂) и последовавшие систематические исследования этого и значительного числа родственных соединений стали значительным этапом в развитии представлений о сверхпроводимости (СП) в энзотропных средах и привели к пересмотру многих предшествующих результатов и моделей.

Критическая температура MgB₂ практически вдвое превосходит рекордные величины T_C „классических“ бинарных сверхпроводников, например соединений и сплавов переходных элементов с высокосимметричными структурами типа B1 (NbN, $T_C \sim 17.3$) или A15 (Nb₃Ge, $T_C \sim 23$ К [2]), где эффект СП определяется состояниями d -металлов.

Среди анизотропных сверхпроводников MgB₂ имеет наибольшее сходство с квазидвумерными интеркалированными графитами (LiC₆₋₈, KC₈ и т.д.). Однако для последних сверхпроводимость ($T_C \sim 0.55-5.0$ К) достигается за счет взаимодействия электронных π -зон углерода с фоновыми модами плоских сеток C-атомов [3-5]. Подобный механизм, основанный на доминирующей роли углеродных π -зон, характерен для сверхпроводящих фуллеридов [6]. В отличие от упомянутых для MgB₂ тип заполнения зон (частично свободные σ -зоны, см. далее) принципиально отличен.

Следует отметить, что среди борсодержащих фаз MgB₂ — не единственный сверхпроводник (табл. 1). Низкотемпературную СП ($T_C \leq 0.5-4.5$ К) проявляют ряд бинарных боридов d -металлов [2,7], группа тройных (LnRuB₂, LnRh₄B₄) и псевдотройных ((Ln_{1-x}Ln'_x)Rh₄B₄) боридов [8]. Достаточно высокие

значения T_C ($\sim 16-23$ К) обнаружены [9,10] для некоторых борокарбидов интерметаллидов — слоистых четырехкомпонентных фаз типа LuNi₂B₂C (см. обзоры [11,12]).

С 2001 г. проведены всесторонние исследования свойств MgB₂. В частности, установлены устойчивость его характеристик в магнитных полях, в условиях радиационного воздействия, высокие значения критических транспортных токов и их относительно малая чувствительность к межзерненным контактам. Эти и ряд других свойств СП MgB₂ весьма привлекательны для практического использования (обзоры [13-16]).

Таблица 1. Критическая температура и структурные типы сверхпроводящих бинарных полу-(M₂B), моно-(MB), ди-(MB₂) и высших боридов металлов [14]

Борид	T_C	Структура	Борид	T_C , К	Структура
Ta ₂ B	3.12	θ -CuAl ₂	MoB _{2.5}	8.1	AlB ₂
Mo ₂ B	4.75-5.97*		ReB _{1.8-2}	4.5-6.3	
W ₂ B	3.10-3.22	θ -CuAl ₂	YB ₆	7.1	CaB ₆
Re ₂ B	2.8		LaB ₆	5.7	CaB ₆
ZrB	2.8-3.4	α -TII	ThB ₆	0.74	CaB ₆
NbB	8.25		NdB ₆	3.0	
MoB	0.5		ScB ₁₂	0.39	UB ₁₂
HfB	3.1		YB ₁₂	4.7	UB ₁₂
TaB	4.0	α -TII	ZrB ₁₂	5.82	UB ₁₂
MgB ₂	40		LuB ₁₂	0.48	UB ₁₂
BeB _{2.75}	0.7	AlB ₂			
ZrB ₂	0-5.5				
NbB ₂	0-0.62				
NbB _{2.5}	6.4				

* По данным разных авторов, см. [14].

Большой цикл работ выполнен в области материаловедения сверхпроводящего MgB_2 , который получен в виде монокристаллов, пористой и плотной керамики, пленок, протяженных проводов, лент, композитов, см. [13–16]. Начат синтез MgB_2 в наноразмерном состоянии: в виде наноструктурированных тонких пленок [17] и плотной нанокерамики [18]. Проводится широкий поиск новых сверхпроводящих фаз, родственных MgB_2 .

Наряду с решением материаловедческих проблем быстро развиваются фундаментальные представления о природе сверхпроводимости в дибориде магния и родственных соединениях, во многом достигаемые благодаря успехам в исследованиях электронных свойств этих фаз. Данные об электронной структуре широко привлекаются при интерпретации или непосредственно используются при расчетах различных физико-химических свойств этих объектов.

На наш взгляд, объем полученных с 2001 г. новых сведений об электронной структуре боридов металлов и родственных фаз вполне сопоставим с совокупной информацией предшествующего периода.

В обзоре предпринята попытка обобщить накопленных за 2001–2002 гг. данные об электронной структуре нового сверхпроводника — диборида магния, полученные с помощью вычислительной квантовой теории и спектроскопических методов. Рассмотрены эффекты электронного, дырочного допирования MgB_2 , зонная структура и свойства твердых растворов типа $Mg_{1-x}M_xB_2$ и $MgB_{2-y}X_y$, ряда сверхструктур. Изложены результаты моделирования электронных свойств поверхности MgB_2 , а также наноструктур — нанотрубок и фуллереноподобных нанокластеров на основе MgB_2 и родственных диборидов. Приводятся новые сведения о электронных состояниях семейства AlB_2 -подобных фаз, бора, высших боридов, серии тройных слоистых борсодержащих фаз, соединений со структурой антиперовскита ($MgCNi_3$ и другие), которые обсуждаются в связи с их сверхпроводящими характеристиками.

2. MgB_2 : энергетические зоны, межатомные взаимодействия, свойства

Как известно, MgB_2 имеет гексагональную структуру (типа AlB_2 , простр. группа $D_{6h}^1-P6/m\bar{m}$), число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 1$. Атомы бора находятся в центрах тригональных призм атомов Mg, соприкасающихся всеми гранями и образующих трехмерную упаковку. Координационные числа и координационные многогранники атомов Mg — 20 и $[MgB_{12}Mg_8]$, атомов бора — 9 и $[BMg_6B_3]$ соответственно. Позиции атомов (в ячейке): $1Mg(a)$: 0,0,0; $2B(d)$: $1/3, 2/3, 1/2$ и $2/3, 1/3, 1/2$. Параметры ячейки: $a = 0.30834$, $c = 0.35213$ nm, $c/a = 1.142$. Межатомные расстояния: B–B ($a/\sqrt{3}$) — 0.1780 nm, B–Mg ($\sqrt{a^2/3 + c^2}/4$) — 0.2503 nm, Mg–Mg (в слое — a) — 0.3083 nm, Mg–Mg

(между слоями) — 0.3520 nm [14]. Структуру MgB_2 представляют также как состоящую из плоских гексагональных сеток магния (Mg) и графитоподобных сеток бора (B), чередующихся в последовательности $\dots Mg/B_2/Mg/B_2 \dots$ (рис. 1).

2.1. Зонная структура диборида магния. До открытия сверхпроводящего эффекта электронное строение MgB_2 исследовалось полуэмпирическим методом ЛКАО в базе sp -орбиталей [19], зонным методом сильной связи [20] и несамосогласованным методом ортогонализированных плоских волн [21]. Отмечено подобие валентных зон MgB_2 и графита. Основной вклад в валентную зону (V_3) диборида вносит комбинация $p_{\sigma,\pi}$ -орбиталей бора, перенос заряда происходит в направлении Mg \rightarrow B. Нижний край полосы проводимости определяется в основном $V_{p\pi}$ -орбиталями.

В первом неэмпирическом расчете (метод FP-LMTO) [22] установлено, что энергетические зоны MgB_2 формируются за счет сильных B–B взаимодействий в плоскостях графитоподобных сеток. На профиле плотности электронных состояний (ПС) обнаружено наличие V_{2p} -подобного пика на уровне Ферми (E_F). Выполнен анализ межатомных взаимодействий в сравнении с изоструктурными диборидами AlB_2 и TiB_2 . Последний обладает экстремальными термическими и прочностными свойствами среди известных диборидов металлов [7]. В борных сетках перекрытие волновых функций B–B уменьшается в последовательности $MgB_2 \rightarrow AlB_2 \rightarrow TiB_2$. Для TiB_2 наиболее заметен эффект „межплоскостных“ Ti–B ковалентных связей, минимальный для MgB_2 . Вычислены энергии когезии (E_{coh} , описывает суммарный энергетический эффект межатомных связей в системе) и энергии отдельных (B–B, M–B и M–M) связей (по методу [23]). B–B взаимодействия вносят максимальный вклад (68%) в E_{coh} MgB_2 , вклады других типов связей (B–Mg: 23% и Mg–Mg: 9%) значительно меньше. При переходе $MgB_2 \rightarrow AlB_2$ рост E_{coh} определен заметным усилением M–M взаимодействий при достаточном постоянстве величин энергий M–M и M–B связей. В этом заключается основное отличие данных фаз от диборидов d -металлов, где величину E_{coh} регулируют межслоевые M–B взаимодействия, см. далее.

После открытия эффекта СП детали зонной структуры MgB_2 изучены в большом числе работе с использованием практически всех известных методов вычислительной зонной теории [24–48]. Суммируем их основные результаты.

1) Валентный спектр MgB_2 (рис. 2) определяется V_{2p} -состояниями, образующими четыре $\sigma(2p_{x,y})$ - и две $\pi(2p_z)$ -зоны. Их дисперсионные зависимости $E(k)$ существенно различаются.

2) Для $V_{2p_{x,y}}$ -зоны дисперсия $E(k)$ максимальна в направлении $k_{x,y}$ ($\Gamma-K$). Эти зоны отражают распределение состояний бора в графитоподобных сетках, имеют квазидвумерный (2D) тип, формируют плоские участки в направлении k_z ($\Gamma-A$). Две $V_{2p_{x,y}}$ -зоны пересекают

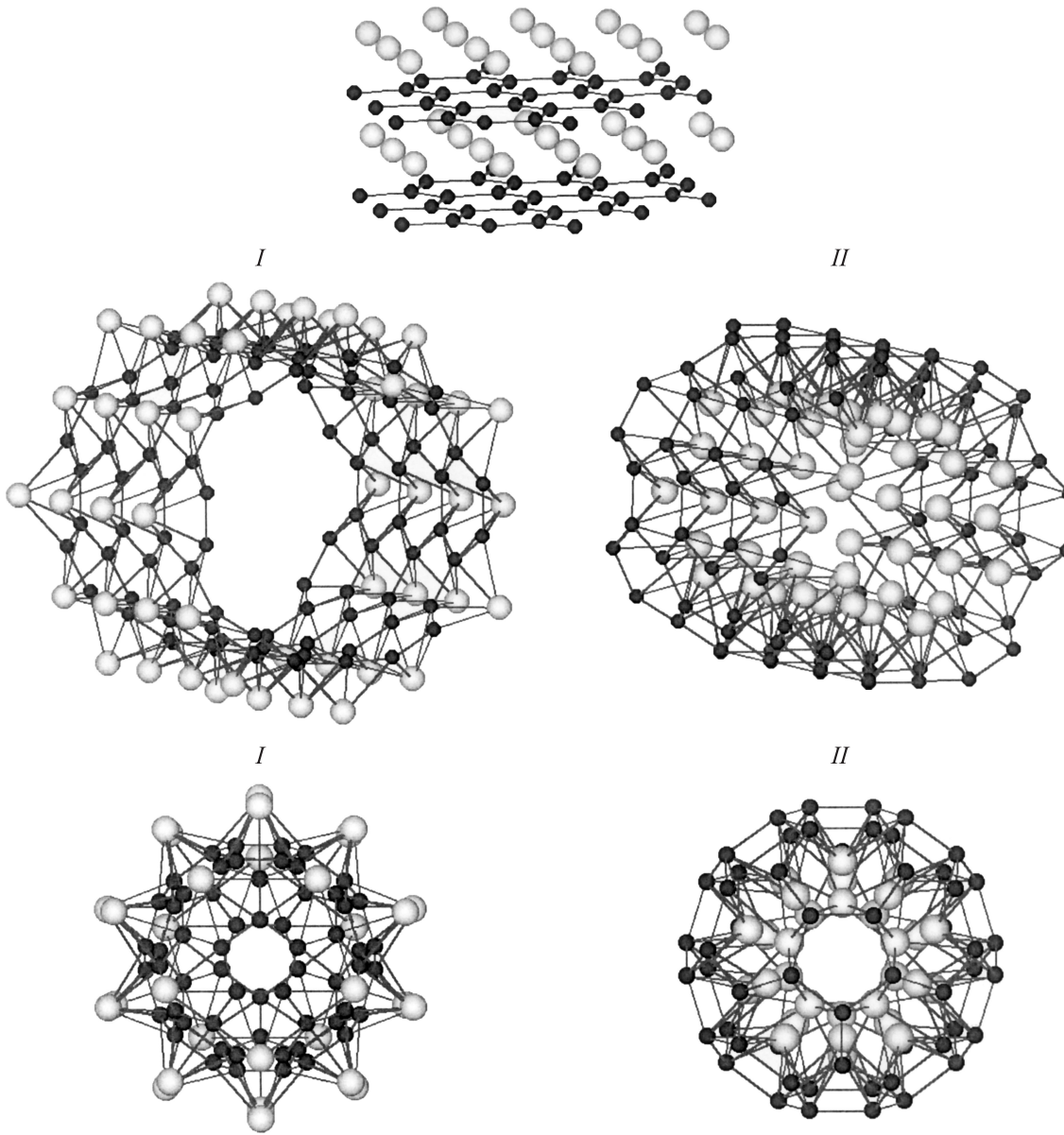


Рис. 1. Кристаллическая структура гексагонального MgB_2 (вверху). Приведены также структуры нехиральной зубчатой $(11,11)\text{MgB}_2$ нанотрубки и каркасной (фуллереноподобной) молекулы $\text{Mg}_{30}\text{B}_{60}$ для возможных типов их атомных конфигураций: металлическая „оболочка“ расположена снаружи (I) или внутри (II) оболочки из атомов бора.

уровень Ферми и вносят существенный вклад в общую ПС на уровне Ферми ($N(E_F)$, $\sim 30\%$, рис. 3), являясь ответственными за металлоподобные свойства диборида. E_F расположен в области связывающих состояний.

3) Одной из важнейших особенностей электронного спектра MgB_2 является энергетическое положение $\text{B}2p_{x,y}$ -зон: в точке Γ зоны Бриллюэна (ЗБ) они находятся выше E_F и образуют цилиндрические элементы поверхности Ферми дырочного типа (рис. 4).

4) $\text{B}2p_z$ -подобные состояния ($3D$ -типа) ориентированы перпендикулярно сеткам атомов бора и ответственны за слабые межслоевые π -связи. Обе π -зоны пересекают уровень Ферми и имеют максимальную дисперсию в

направлении k_z ($\Gamma-A$). $\text{Mg}s$, p - и $\text{B}s$ -состояния пришиваются к системе $\text{B}2p$ -подобных зон вблизи края $\text{B}3$ и в зоне проводимости.

Эти результаты явились основными при развитии современных моделей природы сверхпроводимости в MgB_2 .

2.2. Электронная структура и некоторые свойства MgB_2 . Известен ряд альтернативных моделей, предложенных для объяснения сверхпроводящих свойств MgB_2 . Например, в [49] этот эффект трактуется в рамках модели „дырочной сверхпроводимости“ [50], где предполагается спаривание носителей за счет кулоновского взаимодействия. Однако предсказанные в [49]

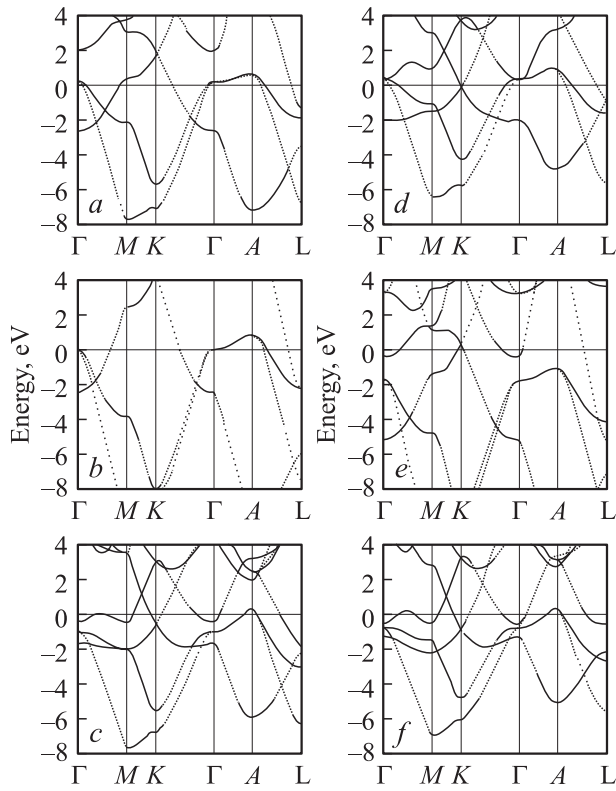


Рис. 2. Энергетические зоны: *a* — MgB_2 , *b* — BeB_2 , *c* — ScB_2 , *d* — CaB_2 , *e* — AlB_2 , *f* — YB_2 . FP-LMTO расчеты [29].

на основе этой теории пути повышения СП диборида магния (например, допированием примесью Al или гидростатическим сжатием решетки) оказались прямо противоположны как результатам экспериментов, так и выводам теоретических работ, основанных на представлениях об электрон-фононном механизме СП [13–16]. Автор [51] развивает концепцию сильных взаимодействий катионов и анионов; предложена схема корреляций между T_C и кристаллохимическими параметрами семейства AlB_2 -подобных диборидов, где сверхпроводимость этой фазы [52].

Первая попытка полуколичественной оценки T_C для MgB_2 , основанная на результатах моделирования зонной структуры диборида, предпринята авторами [26] в рамках формализма электрон-фононного взаимодействия, где подчеркнута определяющая роль сильных взаимодействий ($\lambda \sim 0.9-1.0$) прифермиевских σ -зон бора и выделенных высокочастотных (~ 300 и 700 cm^{-1}) фононных мод графитоподобных слоев атомов бора. Более детально эффекты электрон-фононного взаимодействия обсуждаются в работах [25,28,33,38–42,45,48]; в частности, расчеты величин λ для отдельных групп состояний (σ и π) указывают на их резкую анизотропию: $\lambda_\sigma \sim 1.3$, $\lambda_\pi \sim 0.4$ [45]. Собственно фононные спектры диборида явились предметом неэмпирических расчетов в [53–56], установивших доминирующую роль оптиче-

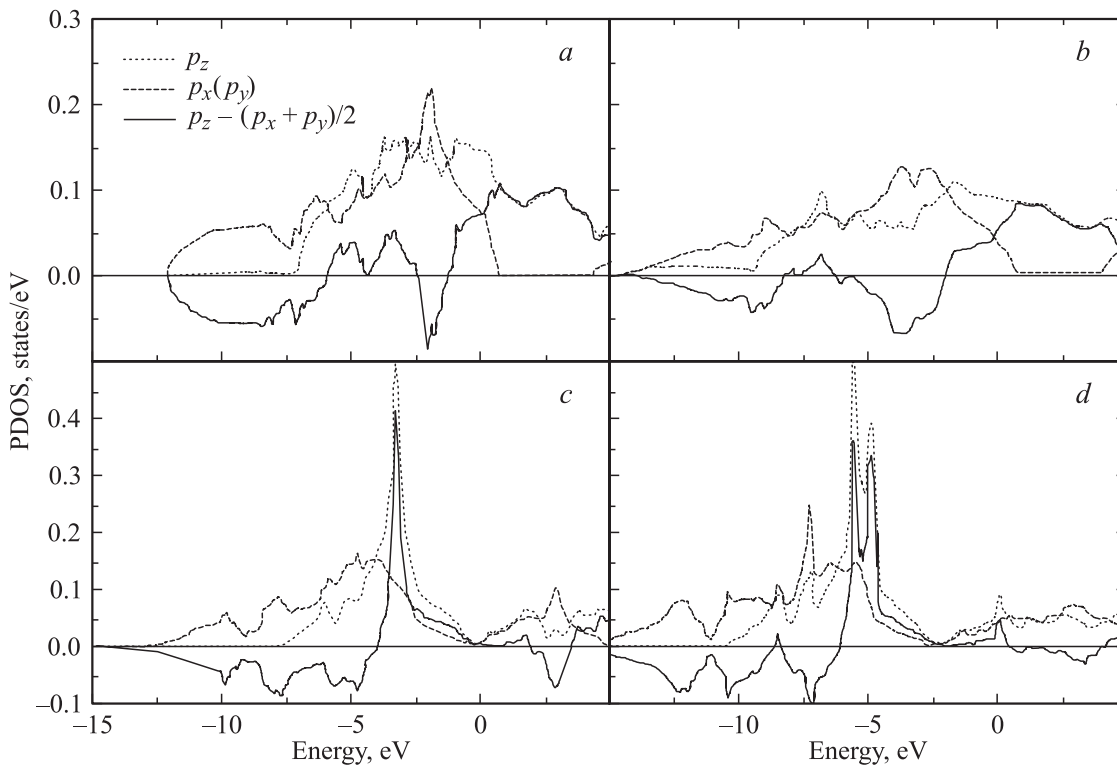


Рис. 3. Парциальные плотности состояний бора: Vp_{xy} (штриховые линии), Vp_z (пунктирные линии) и их разности (сплошные линии) для: *a* — MgB_2 , *b* — BeB_2 , *c* — TiB_2 , *d* — TaB_2 [80].

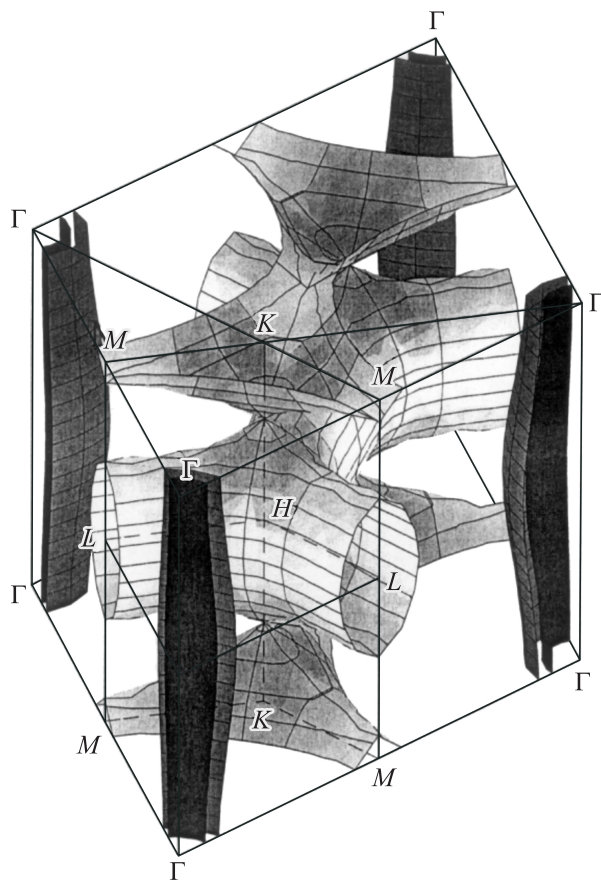


Рис. 4. Поверхность Ферми MgB_2 [47].

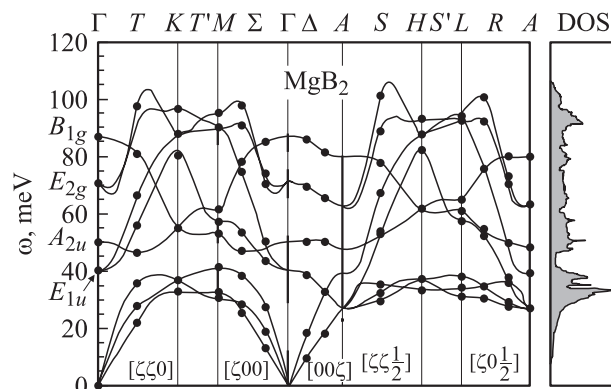


Рис. 5. Фононный спектр MgB_2 : дисперсионные зависимости и плотность состояний [55].

ских фононов, которые соответствуют колебательным E_g модам в плоскости борных слоев (рис. 5).

В ряде работ обсуждалась проблема определения типа и величины сверхпроводящей щели (СЩ) в дибориде магния [38,39,42,45–48]. Расчеты [47] продемонстрировали наличие двухщелевой структуры, связанной с σ - и π -секциями поверхности Ферми (рис. 4); их ширины (при $T = 4\text{ K}$) составляют $\sim 6.4\text{--}7.2$ и $1.2\text{--}3.7\text{ meV}$ соответственно. Суммарная СЩ имеет s -тип. Температур-

ные изменения СЩ, определяемые σ - и π -состояниями, существенно различны, что позволяет объяснить также наблюдаемые [57–59] аномалии низкотемпературной теплоемкости MgB_2 . Оценки [47] оказываются сопоставимыми с результатами экспериментальных измерений СЩ методом туннельной микроскопии, спектроскопии точечных контактов и фотоэлектронной спектроскопии с высоким разрешением [60–66], обнаруживающих существование двухщелевого спектра с величинами СЩ $5.5\text{--}8.0$ и $1.5\text{--}3.5\text{ meV}$.

Наряду с теоретическими [24–48] проведены подробные экспериментальные исследования особенностей электронных состояний MgB_2 методами фотоэлектронной [62,63,67], рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии [68–73], спектроскопии энергетических потерь электронов [74,75]. Эти результаты отлично согласуются с расчетами (рис. 6), подтверждающая общую идею о корреляции сверхпроводящих свойств MgB_2 с относительным положением σ - и π -зон и наличием дырочных σ -состояний. Спектральные линии содержат также ряд резонансов, фиксирующих присутствие на поверхности образцов протекторной пленки, содержащей оксиды бора и образующейся после экспозиции на воздухе.

Ряд тонких особенностей электронной структуры MgB_2 выявлен в ЯМР экспериментах по изучению эффектов спин-решеточной релаксации, сдвига Найта [76–79] и в теоретических расчетах этих параметров, а также сверхтонких взаимодействий и градиентов электрических полей (ГЭП) на ядрах В и Mg [80,81]. В частности, установлено [80], что ГЭП на ядрах бора в MgB_2 отражает резкую анизотропию пространственного распределения валентных состояний, а изменение этой величины в ряду изоструктурных диборидов металлов (табл. 2) зависит прежде всего от величины гибридизации p – d состояний.

Значительное внимание уделено теоретической интерпретации эффектов барической обработки MgB_2 на его

Таблица 2. Компоненты тензора ГЭП на ядрах бора (V_{zz} , 10^{21} V/m) для MgB_2 и ряда изоструктурных диборидов s – d -металлов согласно теоретическим и экспериментальным данным [80]

Диборид	* V_{zz}^{el}	V_{zz}^{lat}	$ V_{zz}^B $	$ V_{zz}^B _{\text{exp}}$
MgB_2	–1.94	0.06	1.88	1.69
BeB_2	–2.43	0.33	2.10	–
AlB_2	–1.17	0.18	0.99	1.08
ScB_2	–0.75	0.13	0.60	–
TiB_2	–0.66	0.31	0.35	0.37
VB_2	–0.76	0.38	0.38	0.43
CrB_2	–1.01	0.42	0.59	0.63
MoB_2	–0.55	0.32	0.23	0.23
TaB_2	–0.21	0.25	0.04	0.02

* $V_{zz}^{\text{el, lat}}$ — электронный и решеточный вклады в тензор ГЭП; эксперимент — по данным разных авторов, см. [80].

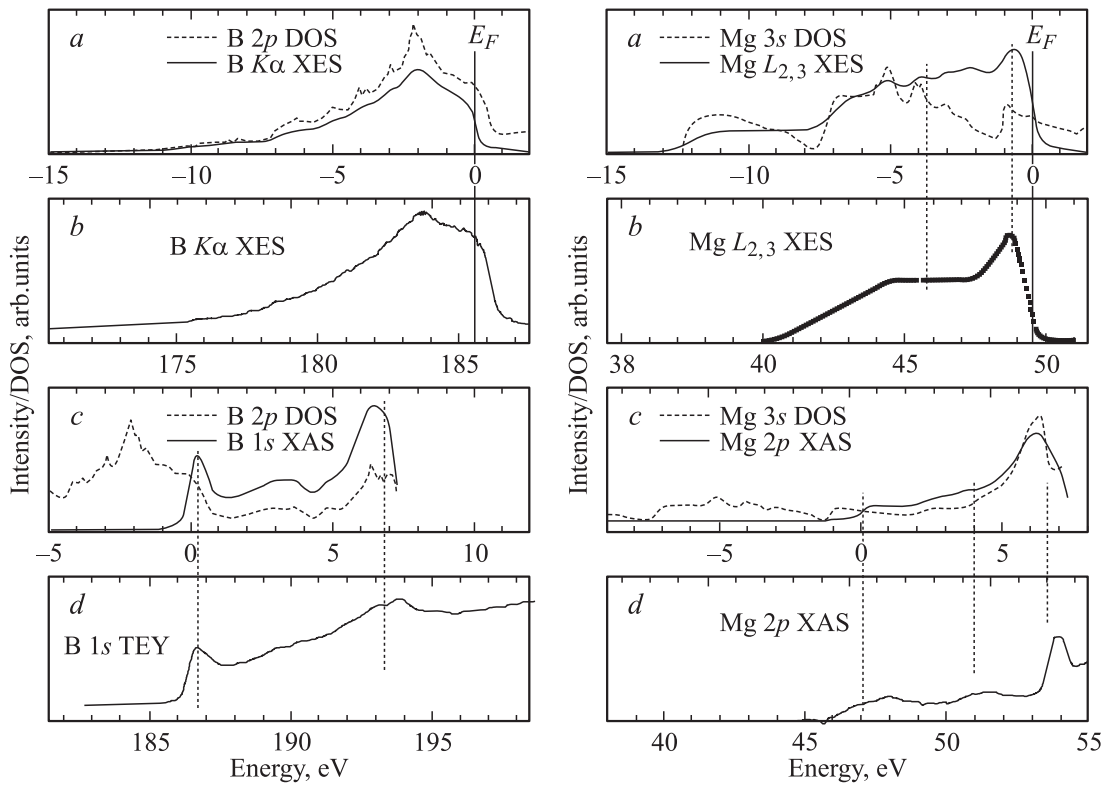


Рис. 6. Теоретические (*a, c*) и экспериментальные (*b, d*) спектры эмиссии и поглощения MgB_2 : слева $BK\alpha$ - и справа MgL -линии [68].

сверхпроводимость, а также расчетам механических характеристик диборида [24,27,30–32,37,38,80,82–87]. Как известно (обзор [14]), внешнее сжатие MgB_2 приводит к падению T_C как $dT_C/dP \sim -1.6 \text{ K/GPa}$. Изменения зонной структуры сжатого кристалла диборида магния иллюстрирует рис. 7. Видно, что результатом является незначительное уменьшение концентрации σ -дырок (при $P = 10 \text{ GPa}$ — на ~ 0.005) за счет изменения положения $B2p_{x,y}$ -зон вдоль направления $\Gamma-A$ ЗБ, величина $N(E_F)$ меняется также мало (уменьшается на $\sim 0.02 \text{ state/eV}$).

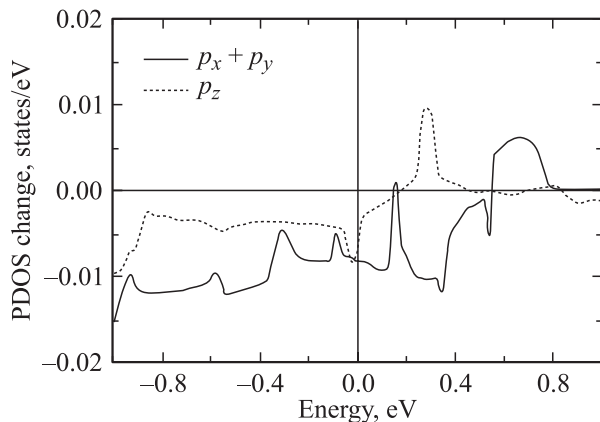


Рис. 7. Изменения локальных плотностей состояний MgB_2 при давлении 10 GPa: $B2p_{x,y}$ (сплошная линия) и $B2p_z$ (штриховая линия) [80].

В то же время параметр Хопфилда η с давлением растет ($d\eta/dP \sim 0.55\%/\text{GPa}$ [80]), а основной причиной падения величины критической температуры в условиях барического эксперимента выступают изменения фононных частот.

Зонные методы использовались также при интерпретации эффекта де-Гааза–ван-Альфена [42,86].

2.3. Электронные свойства поверхности MgB_2 . Интерес к особенностям электронных состояний поверхности сверхпроводящего MgB_2 связан, в частности, с развитием методов воспроизводимого синтеза тонких сверхпроводящих пленок для различных электронных устройств, см. [13–16]. Пленки MgB_2 получают [87–95] двумя основными способами: в процессах ex-situ (первоначально синтезируют пленки бора, которые затем насыщают магнием) или in-situ, когда пленки MgB_2 получают в рамках единого эксперимента. Сейчас достаточно подробно изучены как морфология пленок (в том числе эпитаксиально-ориентированных [96–100]), так и ряд их свойств [87–108]: проводимость, эффект Холла, поверхностное сопротивление, оптические характеристики. Для ориентированных пленок установлена существенная анизотропия проводимости, величины верхнего критического поля.

Методы зонной теории применили [109–112] для описания электронных свойств идеальных гексагональных (0001) поверхностей MgB_2 , содержащих в качестве верхнего монослоя как магний ($Mg-t$), так и бор

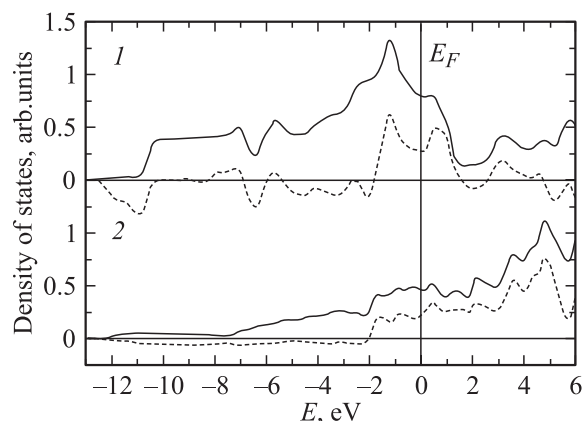


Рис. 8. Плотности состояний внешних монослоев бора (1) и магния (2) для (0001) поверхности MgB_2 (сплошные линии). Приведены также дифференциальные ПС соответствующих „внешнего“ и „внутреннего“ монослоев (штриховая линия). LDA расчеты в модели 13-слоевой суперъчейки [109].

($\text{B}-t$). Обнаружен ряд поверхностных резонансов, четко фиксируется заметный рост плотности прифермиевских состояний во внешних слоях (особенно для $\text{B}-t$, рис. 8), что в [109] считается фактором, благоприятствующим росту СП в пленках относительно массивных образцов. В зависимости от типа внешнего монослоя структура зон вблизи E_F оказывается весьма различной: для $\text{B}-t$ поверхности в этой области присутствуют как σ -, так и π -подобные зоны бора, тогда как для $\text{Mg}-t$ — только зоны π -симметрии. Релаксационные эффекты достаточно малы и составляют -2.1 и -3.7% (между двумя внешними монослоями для $\text{B}-t$ и $\text{Mg}-t$ поверхностями соответственно), практически затухая на глубине 5–6 монослоев [110].

В расчетах поверхности MgB_2 методом Корринги–Кона–Ростокера [112] установлено наличие ряда поверхностных состояний, воспроизводящих тонкие особенности фотоэлектронных спектров с угловым разрешением, снятых на монокристаллических образцах диборида [113]. Оценки энергии формирования поверхностей с различными типами покрытий [111] указывают на большую стабильность системы с внешним монослоем более реактивного элемента — Mg. Рассчитанные значения работы выхода составили 5.95 и 4.25 eV для $\text{B}-t$ и $\text{Mg}-t$ граней соответственно.

Подчеркнем, что в [109–112] в качестве модели поверхности диборида рассмотрена (0001) грань идеального кристалла. В действительности ситуация более сложная. Авторы [114] провели специальные ESCA-исследования элементного состава поверхности образцов MgB_2 и обнаружили формирование вблизи поверхности по крайней мере трех концентрационных зон. Первая — непосредственно поверхность, которая содержит оксидную пленку и значительно обогащена магнием ($\text{Mg}/\text{B} \sim 0.80$). „Подповерхностная“ зона, наоборот, обеднена магнием ($\text{Mg}/\text{B} \sim 0.34$), причем „нестехиомет-

рия“ по металлу способствует понижению электронной плотности в слоях атомов бора. Лишь в третьей зоне достигается стехиометрическое отношение ($\text{Mg}/\text{B} = 0.50$), соответствующее собственно „объему“ диборида.

3. Эффекты допирования, твердые растворы, сверхструктуры на основе MgB_2 и родственные трехкомпонентные фазы

Сразу после открытия сверхпроводимости MgB_2 были начаты теоретические и экспериментальные работы, направленные как на модификацию его свойств, так и на поиск родственных сверхпроводников. В рамках первого из этих направлений исследователи стремятся расширить класс возможных сверхпроводников на основе базисной фазы (MgB_2) путем ее легирования или созданием различных твердых растворов (ТР) и сверхструктур. Второе направление предполагает поиск эффекта СП среди широкого круга бинарных или многокомпонентных фаз, обладающих структурными или химическими „элементами подобия“ с MgB_2 . Процедуры синтеза, данные о кристаллографии получаемых объектов и ряд материаловедческих аспектов отражены в обзорах [13–16]. Здесь же рассмотрим результаты моделирования зонной структуры указанных систем.

Предварительно отметим, что как при планировании многих экспериментов, так и при интерпретации получаемых результатов для примесных систем и твердых растворов на первых этапах часто использовали модель жесткой зоны (МЖЗ). При этом, постулируя совпадения профиля ПС допированных систем и исходной матрицы (MgB_2), авторы учитывали лишь, что различные допанты могут выступать в качестве как гетеро-, так и изоэлектронных примесей, приводя к изменению электронной концентрации (ЭК) в системе, либо оставляя эту величину неизменной. Исходя из этих представлений, дырочные допанты (например, примеси Be в подрешетке бора, примеси Li, Na, Cu в подрешетке Mg) будут понижать ЭК системы и приводить к росту концентрации дырочных состояний в σ -зоне и сдвигу E_F в высокоэнергетическую область с соответствующим ростом $N(E_F)$. Оба фактора благоприятны для СП (см. выше). Наоборот, электронные допанты (примеси Al, d -металлов в подрешетке Mg, примеси C, N, O в подрешетке бора) будут негативно сказываться на сверхпроводящих свойствах системы, определяя заполнение σ -зоны и понижение $N(E_F)$. Роль изоэлектронных замещений (Be, Ca \rightarrow Mg) в рамках МЖЗ остается неопределенной.

Сразу укажем, что для большинства систем прогноз их свойств, выполненных на основе обоснованной МЖЗ, оказался несостоятельным. Например, измерения T_C сплавов $\text{Mg}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{B}_2$ показывают [115], что присутствие в системе марганца понижает ее T_C до 33.1 К, однако для $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ и Zn величины T_C состав-

ляют 37,8, 35,7, 37,8 и 38,4 К соответственно. Между тем, согласно МЖЗ, критическая температура сплавов $Mg_{1-x}M_xB_2$ должна монотонно падать с ростом атомного номера Z примеси M . Ряд других примеров приведен в обзорах [13–16]. Численные расчеты позволили предложить более корректную интерпретацию эффектов допирования MgB_2 .

3.1. Допирование металлической подрешетки MgB_2 . Большинство попыток направленного регулирования концентрации электронов и дырок в MgB_2 связано с введением разнообразных допантов в состав катионной подрешетки диборида. Эксперименты свидетельствуют (см. [13–16]), что основные эффекты замещения магния на иные элементы M (Li, Na, Be, Al, d -металлы) приводят к понижению T_C системы (за исключением Zn и, возможно, Li), изменению решеточных констант a , c и, в ряде случаев — к фазовым переходам с изменением типа кристаллической структуры.

Первые систематические исследования закономерностей „химической модификации“ электронного строения MgB_2 при допировании его катионной подрешетки примесями Be, Ca, Li, Na, Zn и Cu выполнены [116] первопринципным методом FLMTO. Обнаружено, что для систем $Mg_{1-x}M_xB_2$ ($M = Be, Ba, Li, Na, Cu, Zn$) сохраняются основные черты зонного спектра MgB_2 , а энергетическое положение, заполнение прифермиевских σ -зон (рис. 9) и величина $N(E_F)$ определяются типом и концентрацией примесей.

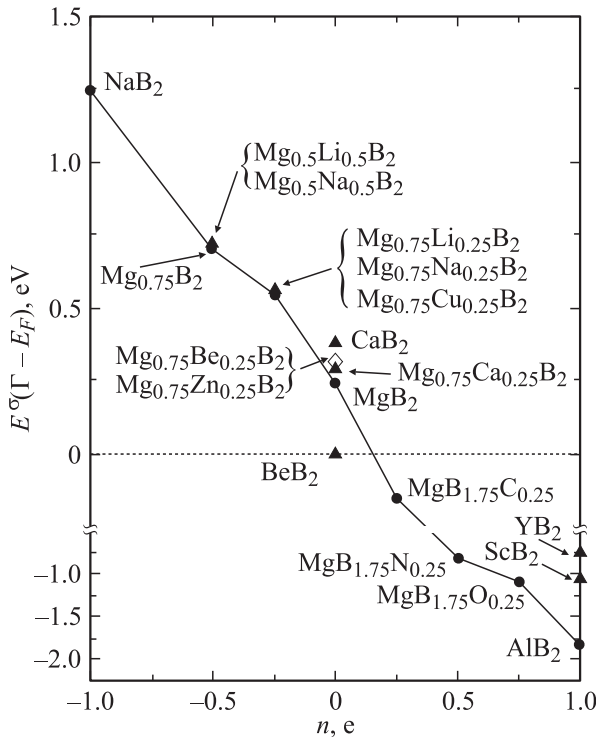


Рис. 9. Энергия $\sigma(p_{xy})$ -зоны бора в точке Γ зоны Бриллюэна (относительно соответствующей зоны в MgB_2) для ряда бинарных и тройных AlB_2 -подобных диборидов в зависимости от электронной концентрации ($n, e/cell$). FLMTO расчеты [116].

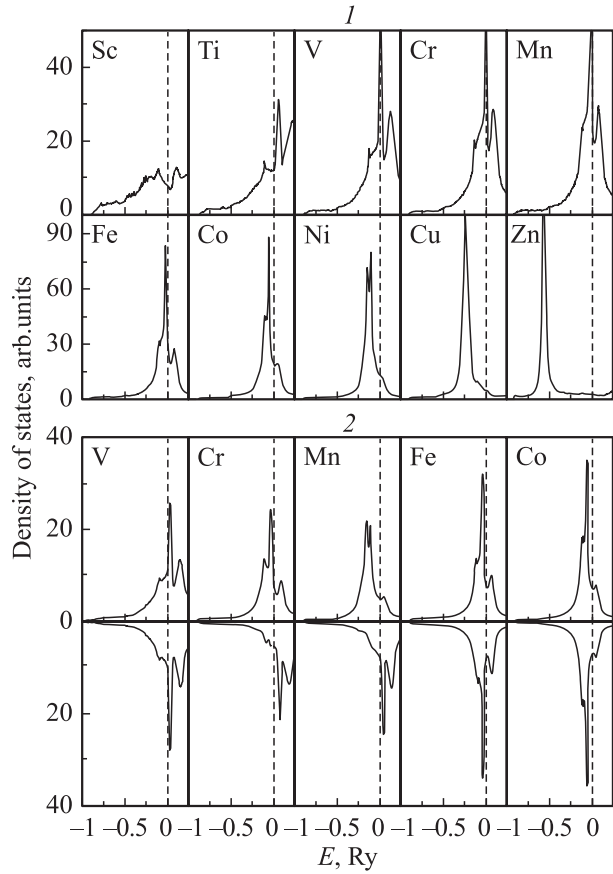


Рис. 10. Плотности примесных состояний $3d$ -атомов в MgB_2 . Внизу приведены данные спин-поляризованных расчетов [117].

Тенденции формирования электронных и магнитных состояний примесей $3d$ -металлов ($M = Sc, Ti, V \dots Cu, Zn$) в катионных позициях MgB_2 в зависимости от их атомного номера Z установлены в работе [117], где методом Корринги–Кона–Ростокера — когерентного потенциала (ККР–КП) изучены системы состава $M_{0.97}M_{0.03}B_2$. Рис. 10 демонстрирует закономерность локализации примесных состояний в спектре матрицы, имеющую вид, характерной для $3d$ -примесей во многих металлах, сплавах и химических соединениях, см. [118–125]. В частности, видно, что с ростом Z примеси происходит заполнение $M3d$ -полосы, которая систематически сдвигается в область низких энергий. Эта полоса локализована в прифермиевской области матрицы для $M = Cr-Mn$, определяя для этих элементов высокие значения $N(E_F)$ и приводя к спиновым расщеплениям с формированием на M локальных магнитных моментов, имеющих максимальные значения для Cr (2.43) и Mn ($2.87 \mu_B$). Для Cu, Zn d -состояния полностью заняты и образуют узкие квазиатомные зоны ниже E_F .

Оценки T_C сплавов $Mg_{0.97}M_{0.03}B_2$ указывают на немонотонную зависимость этой величины от атомного номера металла Z . Для сплавов, включающих атомы M середины $3d$ -ряда, T_C падает (относительно MgB_2), достигая минимума для $Mg_{0.97}Cr_{0.03}B_2$, затем (для эле-

ментов конца ряда) заметно растет с максимумом для $Mg_{0.97}Zn_{0.03}B_2$. Эта тенденция коррелирует с изменениями $N(E_F)$ и разумно согласуется с экспериментом [115] (рис. 11). Наблюдаемое изменение сверхпроводящих свойств $Mg_{0.97}M_{0.03}B_2$ в зависимости от Z примеси объясняется в [117] немонотонным типом заполнения верхних зон сплавов, а также наличием магнитных эффектов (для примесей середины $3d$ -ряда), препятствующих эффектам спаривания.

Наряду с примесными системами $MgB_2:M$ проведены исследования электронной структуры сплавов $Mg_{1-x}M_xB_2$ с участием некоторых d -металлов в широких концентрационных интервалах Mg/M .

Зонная структура сплавов $Mg_{1-x}Ta_xB_2$ ($0 \leq x \leq 1$) изучалась методом ККР-КП [126], для рассмотренных составов (табл. 3) оценили также величины λ и T_C . С ростом содержания Ta до 40 at.% T_C сплава уменьшается до нуля, и в интервале составов $40 \leq x \leq 80$ at.% $Mg_{1-x}Ta_xB_2$ не является сверхпроводником. При $x > 80$ at.% T_C растет до ~ 1.8 K (для TaB_2). Такое поведение связывают с немонотонным изменением вкладов $B2p$ -состояний в $N(E_F)$ сплава в зависимости от отношения Mg/Ta (табл. 3), т.е. объясняют по типу механизма проводимости, характерному для MgB_2 . Однако замещение $Mg \rightarrow Ta$ радикально меняет структуру,

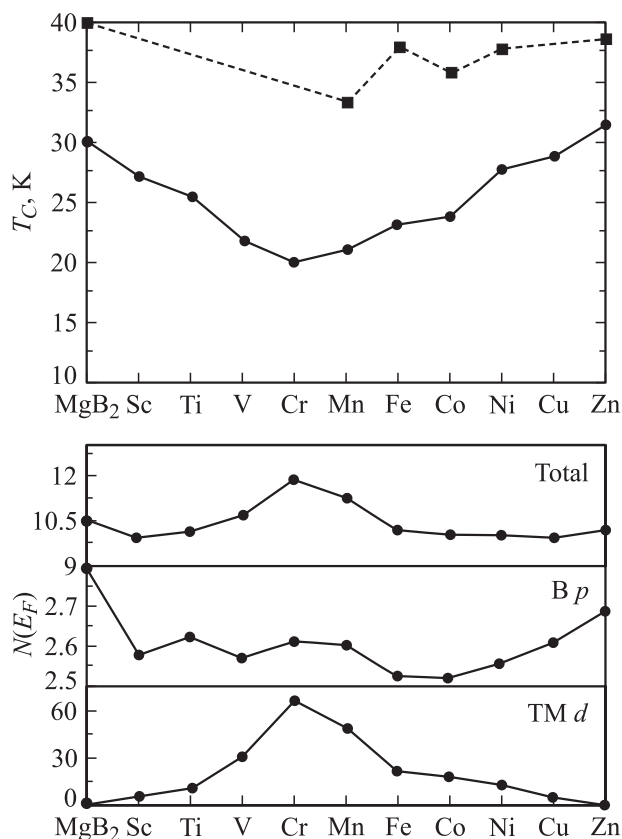


Рис. 11. Изменения T_C (вверху), полных и парциальных плотностей состояний на уровне Ферми (внизу) в сплавах $Mg_{0.97}M_{0.03}B_2$ в зависимости от типа примеси (M). Расчет — кружки, эксперимент — квадраты [117].

Таблица 3. Параметры решетки (at.un.), общая плотность состояний $N(E_F)$ и вклады в нее $B2p$ -состояний ($1/Ry \cdot spin$) для сплавов $Mg_{1-x}Ta_xB_2$: расчеты методом ККР-КП [117]

Сплав	a	c/a	$N(E_F)$	$B2p$
MgB_2	5.834	1.141	3.331	2.834
$Mg_{0.8}Ta_{0.2}B_2$	5.833	1.124	3.116	1.785
$Mg_{0.6}Ta_{0.4}B_2$	5.831	1.106	0.466	0.616
$Mg_{0.4}Ta_{0.6}B_2$	5.830	1.088	1.734	0.663
$Mg_{0.8}Ta_{0.2}B_2$	5.829	1.070	2.979	0.833
TaB_2	5.828	1.052	4.980	1.455

состав прифермиевских полос и топологию поверхности Ферми (см. далее), и для богатых по танталу сплавов $Mg_{1-x}Ta_xB_2$ в этой области будут доминировать d -состояния переходного металла, что делает общий вывод [126] о природе изменения T_C в $Mg_{1-x}Ta_xB_2$ спорным.

Концентрационные зависимости энергий σ -зон от состава ТР $Mg_{1-x}Al_xB_2$ и $Mg_{1-x}Na_xB_2$ ($x = 0, 1/3, 2/3, 1.0$) изучены [127] в модели сверхъячеек. Для всех составов $Mg_{1-x}Na_xB_2$ вершина Bp_{xy} -зоны в точке Γ расположена выше E_F , т.е. выполняется электронный критерий существования сверхпроводящего состояния. Для $Mg_{1-x}Al_xB_2$ это условие сохраняется до $x < 0.06$; затем дырочные состояния в центре ЗБ исчезают. Зависимости концентрации σ -дырок (n_h) от составов ТР представлены для $Mg_{1-x}Al_xB_2$ как $n_h = (0.8 + 0.8x) \cdot 10^{23}$, для $Mg_{1-x}Na_xB_2$ — как $n_h = (0.8 - 1.4x) \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Концентрация дырок максимальна ($\sim 1.6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) для NaB_2 . Характер изменения энергии когезии в ряду $NaB_2 \rightarrow Mg_{1-x}Na_xB_2 \rightarrow MgB_2 \rightarrow Mg_{1-x}Al_xB_2 \rightarrow AlB_2$ близок к монотонному.

Проведя расчеты системы $MgB_2:(Cu,C)$, авторы [128] пришли к выводу, что „двойное“ легирование ($Mg \rightarrow Cu, B \rightarrow C$) может способствовать повышению T_C до ~ 50 K.

3.2. Допирование подрешетки бора в MgB_2 . Наиболее изученной является система MgB_2-C . Установлено, что при замещении бора на углерод [129–135] однофазные образцы $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ существуют в ограниченном интервале концентраций ($x < 0.2$), с ростом C/B T_C быстро падает, ширина сверхпроводящего перехода растет. Расчеты MgB_2 , допированного (по B -подрешетке) атомами C, N, O указывают [29,116], что σ -зона полностью занята (рис. 9), тогда как $N(E_F)$ в последовательности $MgB_{1.75}C_{0.25} \rightarrow MgB_{1.75}N_{0.25} \rightarrow MgB_{1.75}O_{0.25}$ меняется немонотонно, повышаясь к концу ряда. Эффект достигается за счет заполнения антисвязывающих состояний. Здесь же упомянем расчеты тройных фаз — слоистых борокарбида MgB_2C_2 [28] и боронитрида Mg_3BN_3 [136]; структура последней фазы включает слои разнотипных металлоидов (B и N). Спектр MgB_2C_2 имеет металлоподобный тип; MgB_2BN_3 — полупроводник с величиной запрещенной щели (ЗЩ) ~ 0.88 eV.

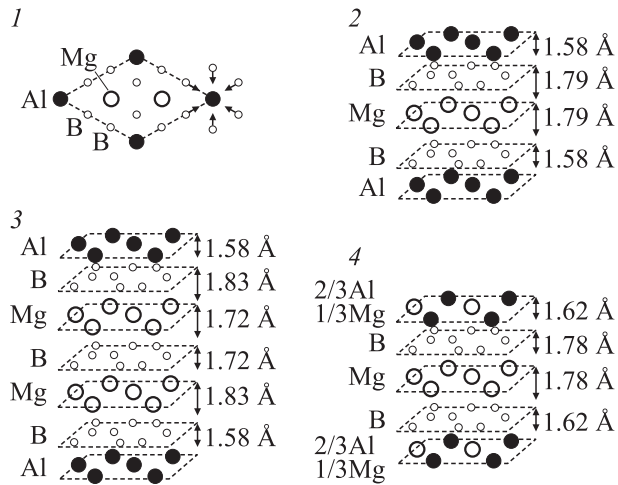


Рис. 12. Варианты (1–4) сверхструктур в системе $Mg_{1-x}Al_xB_2$ [141].

3.3. Сверхструктуры. Эффекты дальнего атомно-го порядка для примесных элементов в MgB_2 (образование сверхструктур) представляют интерес как возможный фактор стабилизации метастабильных тройных сплавов, для которых ожидают улучшения сверхпроводящих свойств (например, в системе MgB_2/CaB_2 [116]), а также при изучении микроскопической природы распада твердых растворов $Mg_xM_yB_2$ в зависимости от концентрации разнородных элементов.

К настоящему времени эти эффекты наиболее подробно исследованы на примере системы Mg–Al–B. Установлено [137–139], что твердые растворы $Mg_{1-x}Al_xB_2$ нестабильны в интервалах $0.09 < x < 0.25$ и при $x \sim 0.7$, где система переходит в гетерогенное состояние; при $x \sim 0.5$ наблюдалось [138–140] образование сверхструктур с упорядоченными мотивами расположения атомов Al вдоль оси c кристалла.

Микроскопическая картина данной ситуации предложена в [141] на основе энергетических расчетов (метод VASP, с учетом релаксации решетки) ряда суперъячеек как моделей возможных сверхструктур с учетом возможной сегрегации атомов Al и Mg по „собственным“ атомным слоям (рис. 12). Основой анализа (для каждого состава системы $Mg_{1-x}Al_xB_2$) явился параметр $\Delta E(x) = E_1(x) - E_2(x)$, отражающий отличия энергетических состояний сверхструктуры ($E_1(x)$) и соответствующего неупорядоченного ТР ($E_2(x)$). Найдено, что эффекты послонной атомной сегрегации оказываются энергетически более выгодными не только для наблюдаемой [138–140] стехиометрии $x = 0.5$, но и для ряда других составов. Для объяснения перехода системы в гетерофазное состояние предложена [141] модель, учитывающая энергетические оценки и вклад конфигурационной энтропии, согласно которой критическими точками распада ТР являются составы с $x = 0.25$ и 0.75 . Важно отметить, что учет сверхструктурного состояния системы $Mg_{1-x}Al_xB_2$ не влияет на общую трактовку

природы уменьшения ее T_C с ростом x , связанной с заполнением дырочных σ -зон и уменьшением $N(E_F)$.

3.4. Трехкомпонентные AlB_2 -подобные фазы. Среди трехкомпонентных слоистых фаз в качестве возможных аналогов сверхпроводящего диборида магния наибольшее внимание привлек борокарбид лития ($LiBC$), структуру которого можно представить как результат замещений в ячейке MgB_2 $Mg \rightarrow Li$ и одного атома бора на углерод [142]. Борокарбидные сетки упакованы по типу $\dots A/B/A/B \dots$, атомы бора имеют в ближнем окружении атомы углерода, и наоборот. В отличие от MgB_2 стехиометрический $LiBC$ — изолятор. По полуэмпирическим оценкам [143] (расчет гипотетического „борокарбида“, составленного заряженными слоями $(BC)^{-1}$ с „пустыми“ позициями катионов) ЗЩ между связывающими и антисвязывающими $\pi(p_z)$ -зонами составляет ~ 4.3 eV.

Согласно данным полно-энергетических зонных расчетов в схеме неортогональных орбиталей и ЛМТО [144] $LiBC$ — полупроводник с непрямой (переход $\Gamma-H$) ЗЩ ~ 1.0 eV. Тип спектра $LiBC$ меняется в зависимости от упаковки BC-слоев: для гипотетического кристалла с межслоевой упаковкой $\dots A/A/A \dots$ (его полная энергия отличается от энергии реальной фазы на ~ 0.35 meV) p_z -зона (в направлении $\Gamma-K$) оказывается частично свободной, и фаза становится полуметаллом. Виртуальный кристалл LiB_2 (B — „промежуточный атом“ $(C+B)/2$ с $Z = 5.5$) по энергетическому спектру близок MgB_2 .

Катионная нестехиометрия (дырочное допирование, составы Li_xBC , $x = 0.75; 0.50$) приводит к частичному опустошению σ -зон (рис. 13). Частоты E_{2g} моды для Li_xBC и MgB_2 достаточно близки [144]. По величине λ для $Li_{0.5}BC \sim 1.75$ (для $MgB_2 \sim 0.82$) получено очень большое значение T_C борокарбида ~ 115 K. Интерполяционные оценки в интервале составов $0 < x < 0.5$ показали, что Li_xBC может иметь $T_C \geq 40$ K при $x \geq 0.25$.

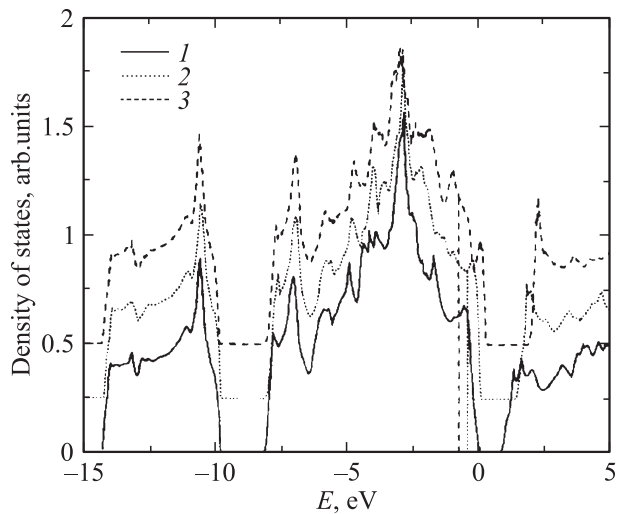


Рис. 13. Плотности состояний Li_xBC для $x = 1.0$ (1), 0.75 (2) и 0.5 (3). Вертикальные линии — уровень Ферми [144].

В качестве приема достижения нужной концентрации σ -дырок предложено полевое допирование по типу использованного в [145] для достижения сверхпроводящего состояния в допированном дырками фуллериде C_{60}/Vr . Монотонное увеличение параметра λ для Li_xVC с уменьшением x получено в расчетах [146], для состава $Li_{0.5}VC$ предсказана величина $T_C \sim 65$ К. Проведены неэмпирические расчеты дисперсии фононных мод и функции Элиашберга [147]; отмечено экстремально сильное взаимодействие малой ($< 2\%$) части фононных мод.

Вместе с тем до настоящего времени обнаружить предсказанные сверхпроводящие свойства Li_xVC не удалось [148,149]. Причину авторы видят, в частности, в отсутствии регулярности упаковок VC -слоев [149]. Исследования монокристалла $LiVC$ с помощью поляризованных спектров рамановского рассеяния показали, что его структура имеет группу симметрии $P3m1$ и содержит „вспученные“ $B-C$ сетки [150].

Гипотетический трехкомпонентный кристалл — боркарбид меди ($CuVC$), изоэлектронный и изоструктурный MgB_2 рассмотрены в [128]. Согласно оценкам, его максимальная T_C может достигать 50 К.

Поиск возможных сверхпроводящих аналогов MgB_2 проведен также в [151] среди тройных боридов со структурными типами $YCrB_4$ и Y_2ReB_6 , включающих двумерные мотивы атомов бора. В отличие от диборидов подобных AlB_2 , где борные сетки образованы правильными гексагонами B_6 , в структуре $YCrB_4$ (прост. группа $Pbam$) подобные сетки атомов бора составлены из пентагонов (B_5) и гептагонов (B_7), тогда как в структуре Y_2ReB_6 (прост. группа $Pbam$) они включают все три типа многоугольников — B_5 , B_6 и B_7 . Расчеты показали [151], что $YCrB_4$ — узкощелевой полупроводник ($ZP = 0.05$ eV), а его переход в металлоподобное состояние (как результат дырочного или электронного допирования) должен быть связан с изменением типа заполнения $Cr3d$ -подобных зон. В спектре металлоподобного Y_2ReB_6 уровень Ферми лежит в области нижнего края псевдощели между связывающими и анти-связывающими $B2p$ -состояниями, однако их плотность вблизи E_F крайне мала, а максимальный вклад в $N(E_F)$ вносят $Re5d$ -состояния. Следовательно, для Y_2ReB_6 можно ожидать проявления лишь низкотемпературной сверхпроводимости по аналогии с Re_3B , где критический переход происходит при $T_C = 4.7$ [152].

4. Зонная структура и свойства диборидов s -, p -, d -металлов и родственных AlB_2 -подобных фаз. Эффекты нестехиометрии

4.1. AlB_2 -подобные дибориды металлов. До открытия сверхпроводимости в MgB_2 сведения о сверхпроводящих свойствах семейства диборидов иных

металлов были весьма ограничены [7,14,153–157], причем, согласно первому систематическому исследованию серии MB_2 ($M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr$), их $T_C = 0.7$ К [157].

Современная ревизия этих результатов приводит к весьма неоднозначной картине. Имеются сообщения о достаточно высоких T_C в ZrB_2 (5.5 К [158]), TaB_2 (9.5 К [159]) и NbB_2 (5.2 К [160]). Примечательно, что, изучая идентичные ряды диборидов ($TiB_2, ZrB_2, HfB_2, VB_2, NbB_2$ и TaB_2 [158] и ZrB_2, NbB_2 и TaB_2 [158]), каждая группа исследователей обнаружила „слой“ сверхпроводник — ZrB_2 [158] или TaB_2 [159], отнеся все остальные MB_2 фазы к несверхпроводящим. Последующие исследования TaB_2 показали, что сверхпроводящий переход для TaB_2 не наблюдается вплоть до $T \sim 1.5$ К. Оценки параметров электрон-фононного взаимодействия привели к выводу о несверхпроводящем состоянии ZrB_2 [160] и возможности сверхпроводящих переходов для TaB_2 при $T_C \sim 0.1$ [161,162] и ~ 3 К для NbB_2 [163].

Обнаружены критические переходы в Re_3B (4.7 К [152]), в новой фазе борида бериллия (0.72 К, состав $BeB_{2.75}$, элементарная ячейка содержит 110.5 атомов [164]). Наличие включений сверхпроводящей фазы „борида титана“ неизвестного состава с рекордно высокой $T_C \sim 110$ –115 К в диффузных слоях TiB_k на металлическом титане декларируется в [165]. Какие-либо работы, воспроизводящие результаты [165], нам неизвестны.

В последнее время выполнены систематические теоретические и экспериментальные исследования зонной структуры устойчивых и метастабильных диборидов $Li, Na, Be, Ca, Se, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, V, Nb, Cr, Mo, W, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Au$ [28,29,34,36,116,127,166–170]. Полные плотности состояний большинства устойчивых MB_2 фаз, полученные с помощью самосогласованных FLAPW расчетов [170], приводятся на рис. 14. Электронная структура некоторых из них (в основном, диборидов d -металлов IV, V групп) неоднократно изучалась ранее; эти результаты обсуждаются в монографии [155].

В большинстве из указанных работ основное внимание уделяется тонким особенностям строения прифермиевских состояний и их влиянию на сверхпроводящие характеристики. Отсутствие сверхпроводимости у BeB_2 объясняется низкоэнергетическим сдвигом σ -зон и отсутствием дырочных состояний в точке Γ (рис. 2), что приводит к изменению топологии поверхности Ферми: цилиндры (вдоль направлений $\Gamma-A$) трансформируются в конусы. Заполнение σ -зон для AlB_2 (за счет роста концентрации валентных электронов) обуславливает его несверхпроводящее состояние. Для ScB_2, YB_2 p_{xy} -зоны в точке A находятся выше E_F , однако концентрация дырочных носителей незначительна. Для диборидов TiB_2, ZrB_2, HfB_2 уровень E_F расположен в псевдощели (рис. 14). С ростом электронной концентрации (дибориды d -металлов V, VI-групп) происходит заполнение

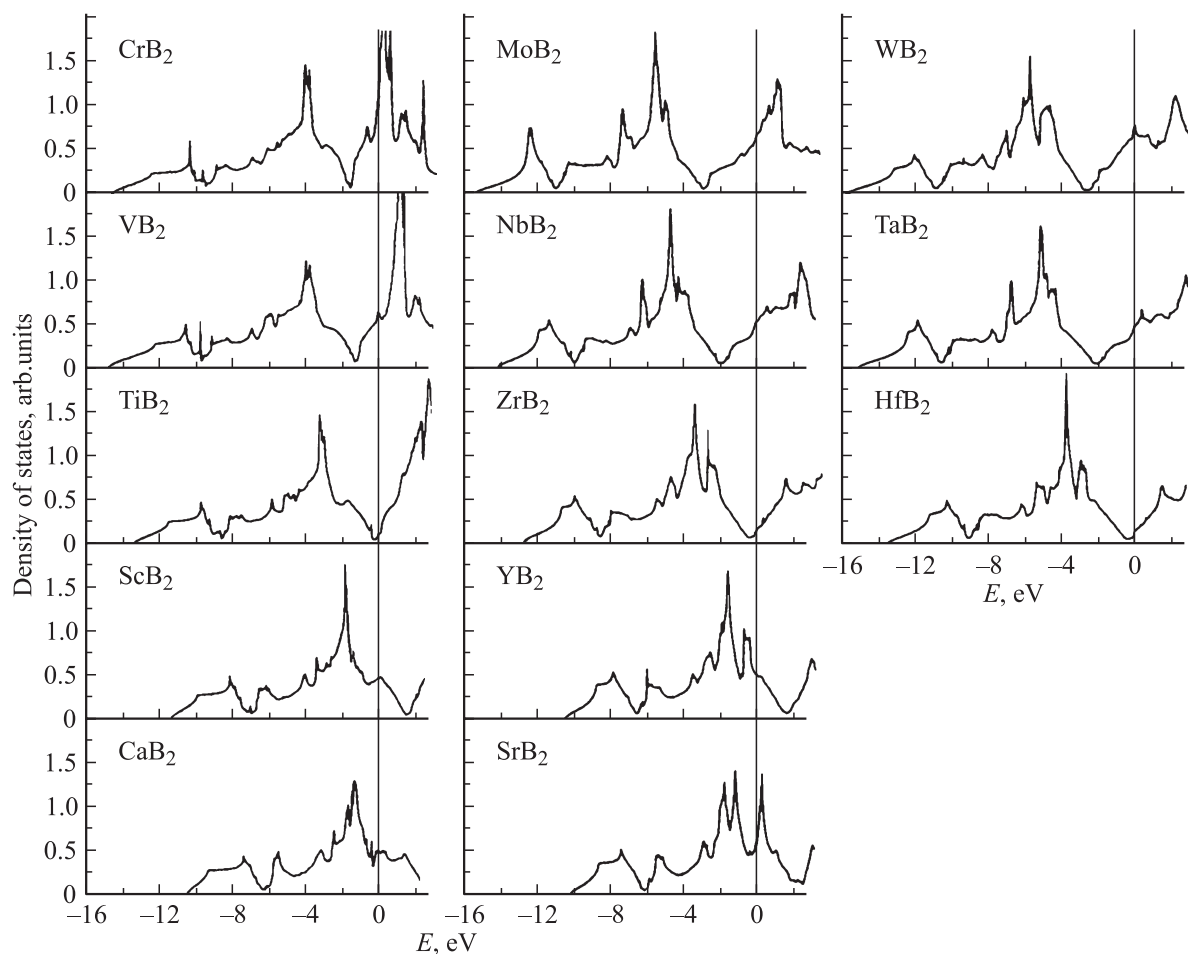


Рис. 14. Плотности состояний некоторых диборидов металлов со структурой типа AIB_2 [170].

Таблица 4. Модули упругости (B_0 , Mbar) и их первые производные (B'_0), теплоты образования (ΔH , kJ/mole), энергии когезии (E_{coh} , Ry/atom), отношение ширин занятой (V_0) и валентной (V_v) зон, температуры плавления (T_m , K), плотности состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$, 1/Ry) и коэффициенты низкотемпературной восприимчивости (γ , mg/mole \cdot K²) для диборидов 3d–5d металлов: расчеты методом LMTO [169] и эксперимент

Фаза	B_0	B_0^*	B'_0	$-\Delta H$	$-\Delta H^*$	E_{coh}	V_0/V_v	T_m	$N(E_F)$	γ
ScB ₂	1.19	—	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

* Экспериментальные данные, ссылки см. в [169].

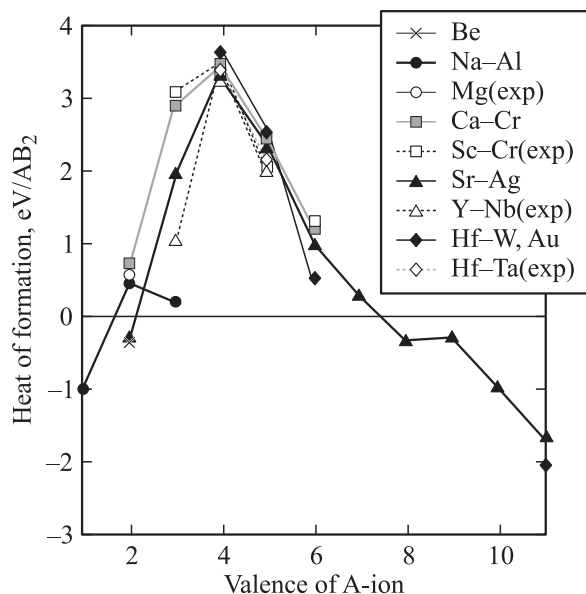


Рис. 15. Теоретические и экспериментальные значения теплот образования AB_2 -подобных диборидов металлов в зависимости от валентности металла (A) [170].

d -зоны, и рост $N(E_F)$ может привести к некоторому повышению T_C . Важно, что в отличие от MgB_2 для перечисленных выше диборидов значительный вклад в $N(E_F)$ вносят d -состояния металла [166–170].

Анализ зонной структуры метастабильных диборидов Li, Na, Ca, Al, Ag, Au показывает, что „оптимальной“ конфигурации и типу заполнения σ -, π -зон, свойственных MgB_2 , отвечает CaB_2 . Оценки энтальпии формирования CaB_2 (-0.12 eV/form.unit) указывают [116] на принципиальную возможность синтеза этого соединения. Способами стабилизации фазы может стать ее допирование (изоэлектронными или дырочными допантами — Mg, Li, Na).

Кроме параметров электронной структуры расчеты [166–170] позволили обсудить широкий набор физико-химических свойств диборидов. В частности, обсуждались условия возникновения магнетизма, рассчитывались коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости (γ), решеточные постоянные, термодинамические и термомеханические характеристики — модули упругости и их производные и т.д. (табл. 4). Получены важные сведения о когезионных характеристиках и энергии формирования MB_2 , позволившие установить фундаментальные закономерности взаимосвязи электронных свойств и условий стабилизации структурного типа (AB_2) для диборидов металлов. В частности, на основе первопринципных зонных расчетов определены [170] теоретические величины теплот образования MB_2 фаз как

$$\Delta E = E(M) + 2E(B) - E(MB_2),$$

где $E(M)$, $E(B)$ и $E(MB_2)$ — полные энергии (в пересчете на элементарную ячейку) металла, элементарного

бора (α - B_{12}) и диборида соответственно. Энергии когезии рассчитывались как

$$E_c = E_c(M) + 2E_c(B) + E_c(MB_2),$$

где

$$E_c(M, B) = E(M, B) - E_{at}(M, B),$$

$$E_c(MB_2) = E_c(MB_2) - E_{at}(M) - 2E_{at}(B) - E_c(MB_2).$$

Здесь $E_{at}(M)$, $E_{at}(B)$ — полные энергии свободных атомов металла и бора. Некоторые полученные результаты в сопоставлении с экспериментом представлены на рис. 15. Как видно, стабильность диборидных фаз непосредственно зависит от валентности металла (степени заполнения валентных полос) и максимальна для диборидов Ti, Zr, Hf. Для этих соединений выполняется „оптимальное“ условие заполнения зон: все связывающие состояния оказываются занятыми, антисвязывающие — вакантными. Рост или уменьшение электронной концентрации для диборидов металлов V–VII или III групп приводит к заполнению антисвязывающих или опустошению связывающих зон соответственно, определяет падение стабильности данных фаз.

4.2. Эффекты нестехиометрии в диборидах: катионные вакансии. В отличие от многих фаз внедрения (карбиды, нитриды, оксиды металлов, см. [7,19]) для большинства диборидов эффекты нестехиометрии нехарактерны: в равновесном состоянии отклонение состава этих фаз от „идеального“ соотношения $B/M = 2$ не превышает десятых долей at.% [153–155]. В результате наличие вакансий по M или B-подрешеткам как при обсуждении экспериментальных данных, так и в теоретических моделях, как правило, игнорируется.

В этой связи крайне интересными представляются результаты недавних экспериментов [171] по синтезу в условиях высоких давлений нестехиометрических (по M-подрешетке) образцов диборидов $Ta_{1-x}B_2$ и $Nb_{1-x}B_2$ с протяженными областями гомогенности: $0 < x < 0.48$. Кроме того, найдено, что присутствие M-вакансий может значительно менять сверхпроводящие свойства фаз. Например, с изменением атомных соотношений B/Nb происходит рост T_C , достигая максимальных значений ~ 9 K для состава $Nb_{\sim 1.76}B_2$. Ранее также было отмечено наличие СП для некоторых „обогащенных по металлу“ боридов номинальных составов „ $NbB_{2.5}$ “ (64 K) и „ $MoB_{2.5}$ “ (8.1 K) [172].

Первое исследование влияния M-вакансий (\square) на зонный спектр диборидов составов $M_{0.75}B_2$ ($M = Nb, Zr, Y$) [173] предпринято методом FLMO в модели 12-атомных сверхъядер ($M_3\square B_8$). Установлено, что в зависимости от природы металлической решетки (типа заполнения полос) действие M-вакансий на зонную структуру диборидов принципиально различно. Для $Nb_{0.75}B_2$ и $Ta_{0.75}B_2$ $N(E_F)$ (относительно комплектных фаз) незначительно понижается. Присутствие Nb-вакансий в NbB_2 приводит к возникновению нового пика ПС и

Таблица 5. Плотности состояний на уровне Ферми (states/eV · form.un.) и энергии: образования (ΔH), когезии (E_{coh}) и формирования М-вакансий (E_{vf} , Ry/form.un.) для комплектных и нестехиометрических диборидов Nb, Zr и Y [173]

Борид	$N(E_F)$							E_{coh}	ΔH	E_{vf}
	total	M_s	M_p	M_d	M_f	B_s	B_p			
NbB ₂	1.012	0.002	0.012	0.653	0.036	0.009	0.125	1.82	0.27	
Nb _{0.75} B ₂	0.993	0.009	0.021	0.544	0.022	0.010	0.146	1.57	0.19	0.08
ZrB ₂	0.300	0.001	0.003	0.170	0.009	0.000	0.042	1.72	0.35	
Zr _{0.75} B ₂	1.220	0.005	0.027	0.426	0.019	0.018	0.331	1.46	0.22	0.13
YB ₂	0.900	0.008	0.018	0.364	0.014	0.002	0.136	1.42	0.26	
Y _{0.75} B ₂	0.409	0.004	0.012	0.121	0.004	0.002	0.080	1.23	0.16	0.10

перестройке вкладов Nb $4d$ - и B $2p$ -состояний вблизи E_F . Состояния вакансий лежат ниже E_F и не влияют на состав $N(E_F)$. Наиболее выражен эффект нестехиометрии для ZrB₂, где решеточные дефекты индуцируют возникновение интенсивного пика ПС в области псевдощели. Для Zr_{0.75}B₂ резко растут как $N(E_F)$, так и почти на порядок увеличивается вклад B $2p$ -состояний (табл. 5). Поэтому одним из возможных факторов наблюдаемого в экспериментах [157] критического перехода в ZrB₂ может быть присутствие Zr-вакансий.

Принципиально отличное действие М-вакансий на зонную структуру YB₂: их присутствие приводит к опустошению связывающих состояний, причем для состава Y_{0.75}B₂ E_F располагается в локальном минимуме ПС, резко понижается как $N(E_F)$, так и вклады Y $4d$ - и B $2p$ -состояний, что не позволяет ожидать возникновения СП для нестехиометрических диборидов иттрия.

В [173] выполнены оценки изменения стабильности MB₂ фаз в присутствии дефектов. Для этого проведены расчеты энергий когезии и образования (ΔH) MB₂ и M_{0.75}B₂ фаз, где ΔH рассчитывали как

$$\Delta H^{\text{MB}_2} = (E_{\text{tot}}^{\text{M}} + 2E_{\text{tot}}^{\text{B}}) - E_{\text{tot}}^{\text{MB}_2},$$

$$\Delta H^{\text{M}_{0.75}\text{B}_2} = (0.75E_{\text{tot}}^{\text{M}} + 2E_{\text{tot}}^{\text{B}}) - E_{\text{tot}}^{\text{M}_{0.75}\text{B}_2},$$

здесь $E_{\text{tot}}^{\text{M}}, E_{\text{tot}}^{\text{B}}$ — полные энергии соответствующих кристаллов „чистых“ металлов и α -бора. Видно (табл. 5), что величины ΔH^{MB_2} уменьшаются в ряду $\Delta H(\text{ZrB}_2) > \Delta H(\text{NbB}_2) > \Delta H(\text{YB}_2)$, что согласуется с другими расчетами и экспериментальными данными по энтальпиям образования комплектных диборидов [7,153–155,166–170]. Наличие М-вакансий заметно понижает устойчивость боридов. Важнейшим энергетическим параметром, позволяющим прогнозировать вероятность возникновения вакансий, является энергия их формирования

$$E_{vf} = E_{\text{tot}}^{\text{MB}_2} - E_{\text{tot}}^{\text{M}_{0.75}\text{B}_2} - 0.25E_{\text{tot}}^{\text{M}}.$$

Результаты (табл. 5) свидетельствуют, что E_{vf} в NbB₂ меньше, чем для ZrB₂ и YB₂. Следовательно, наиболее затруднено введение вакансий в состав ZrB₂, а эффекты нестехиометрии (по М-подрешетке) более характерны для диборидов d -металлов III и V групп.

4.3. Неборидные AIB₂-подобные фазы. Сейчас известно более сотни бинарных фаз со структурой типа AIB₂, в число которых наряду с диборидами $s-d$ -металлов входят MX₂-фазы, где графитоподобные сетки образуют различные элементы X = Be, Si, Ga, Hg, Zn, Cd, Al, Cu, Ag, Au. Как отмечалось, определяющую роль в механизме спаривания в СП MgB₂ играют $\sigma(p_{x,y})$ -зоны дырочного типа в плоскостях сеток атомов бора. Вполне естественно, что при поиске потенциальных сверхпроводников упомянутых аналогий с MgB₂ вероятнее ожидать для неборидных AIB₂-подобных фаз с сетками из sp -элементов. Недавно выполнен ряд зонных расчетов для таких систем, включающих сетки, составленные кремнием, бериллием и галлием.

В [34] рассмотрен дисилицид кальция. В равновесных условиях CaSi₂ — несверхпроводящий полуметалл с ромбоэдрической структурой. Полиморфный переход с образованием структурного типа AIB₂ достигается термобарической обработкой. Для этой фазы установлено присутствие $Ca d$ -состояний вблизи края ЗП. Антисвязывающие π^* -зоны частично заполнены, что объясняет структурную нестабильность слоистой фазы при нормальных условиях. Полагают [34], что при замещении Si ($r_{\text{Si}} = 1.34 \text{ \AA}$) на атомы меньшего радиуса (Be, $r_{\text{Be}} = 1.13 \text{ \AA}$; гипотетическая фаза CaSiBe) в системе возникнет „химическое давление“, благоприятное для формирования структурного типа AIB₂. Дополнительным фактором стабилизации этой фазы служит частичное опустошение π^* -состояний при уменьшении электронной концентрации в системе, которая должна быть понижена на $\sim 0.7e$.

Расчеты CaGa₂ показывают [174], что σ - и π -зоны пересекаются в точке Г и расположены ниже E_F . Небольшая концентрация σ -дырок присутствует вблизи точки А. В результате топологии поверхностей Ферми MgB₂ и CaGa₂ отличаются: дырочные цилиндры (для MgB₂ — в направлении Г–А) в CaGa₂ вырождаются в конусы. Сходная структура зон получена для изоэлектронного и изоструктурного BeB₂ [175], который не является сверхпроводником. Основной вклад в плотность состояний на уровне Ферми CaGa₂ ($\sim 61\%$) вносят состояния кальция.

Для AlB_2 -подобных бериллидов $ZrBe_2$, $HfBe_2$ [174,176] верхний край ВЗ определен сильными гибридными взаимодействиями $Zr, Hf d$ - $Be sp$ -состояний. σ -зоны бериллия обладают заметной дисперсией в направлении Γ - A , дырочные состояния отсутствуют. По типу распределения энергетических зон, их составу и степени заполнения бериллиды Zr, Hf близки к изоструктурным и изоэлектронным ScB_2YB_2 , для которых СП отсутствует вплоть до $T < 1.4$ К.

Недавно был осуществлен синтез первых представителей нового класса более сложных по химическому составу слоистых (типа AlB_2) фаз — тройных силицидов $Sr(Ga_xSi_{1-x})_2$ [177], $Ca(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$ [178] и $(Ca, Sr, Ba)(Ga_xSi_{1-x})_2$ [179,180]. Их гексагональную подрешетку образуют щелочноземельные металлы (ЩЗМ), графитоподобные сетки — атомы (Ca, Si) или (Al, Si) . Силициды обнаруживают сверхпроводимость с $T_C \sim 3.3$ – 7.7 К за исключением $Ba(Al_xSi_{1-x})_2$, который не является сверхпроводником выше 2 К. Изучение фаз $(Ca, Sr, Ba)(Al_xSi_{1-x})_2$ с переменным содержанием Al/Si ($0.6 < x < 1.2$) свидетельствует [181], что максимальные значения T_C достигаются при стехиометрии 1:1:1.

Изучение транспортных и магнитных свойств [177–180] позволило отнести эти силициды к сверхпроводникам II рода, а данные по коэффициентам Зеебека показывают, что основными носителями в $(Ca, Sr, Ba)(Al_xSi_{1-x})_2$ являются электроны [181].

Первые расчеты энергетических зон (метод FLMTO) выполнены для $Sr(Ga_xSi_{1-x})_2$, $x = 0.375$, 0.5 и 0.625 [182] и всех известных 1:1:1 тройных фаз (составы $M(A_{0.5}Si_{0.5})_2$ ($M = Ca, Se, Ba$; $A = Al, Ga$)) [183]. На примере $Ca(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$ укажем их основные особенности (рис. 16). ВЗ силицида определяется $(Al, Si)3p$ -состояниями, которые образуют четыре $\sigma(3p_{x,y})$ - и две $\pi(3p_z)$ -зоны. Для $3p_{x,y}$ -зон дисперсия максимальна в направлении $k_{x,y}$ (Γ - K). Эти зоны отражают $2D$ -распределение $(Al, Si)3p$ -состояний в графитоподобных сетках и формируют псевдоплоские участки в направлении k_z (Γ - A). $p_{x,y}$ -зоны вносят вклад в ПС по всей ширине ВЗ с максимумом вблизи ~ 2.6 eV ниже E_F . $(Al, Si)p_z$ -состояния (ответственны за межслоевые связи) имеют значительную дисперсию в направлении k_z (Γ - A). σ - и π -зоны пересекаются в точке Γ ЗБ. Важно, что $(Al, Si)3p$ -зоны расположены ниже E_F и не содержат дырочных состояний, как и в изоэлектронном $Ca(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$ дибориде алюминия, который не является сверхпроводником. Основной вклад в $N(E_F)$ $Ca(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$ вносят $Ca3d$ -состояния ($\sim 59\%$), определяющие проводимость (электронного типа) данной фазы. Вклады в $N(E_F)$ $(Al, Si)3p$ -состояний не превышают ~ 9 и 10% соответственно.

В ряду $Ca(Al_{0.5}Si_{0.5})_2 \rightarrow Sr(Al_{0.5}Si_{0.5})_2 \rightarrow Ba(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$ изменение типа ЩЗМ приводит к отличиям в положении и дисперсии нижних d -зон катиона: $(Sr, Ba)d$ -состояния формируют квазиплоские зоны (в направлении L - H), которые совпадают с E_F . В результате для $Sr(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$, $Ba(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$ возникают резкие пики

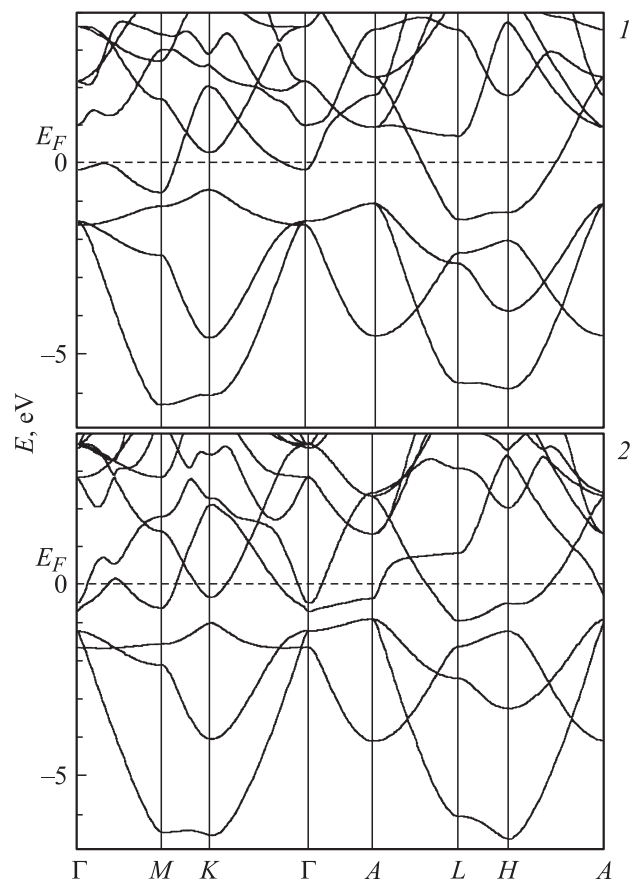


Рис. 16. Энергетические зоны: 1 — $Ca(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$ и 2 — $Sr(Ga_{0.5}Si_{0.5})_2$. FLMTO расчеты.

плотности $(Sr, Ba)d$ -состояний с примесью $(Al, Si)p$ -орбиталей, отделенные псевдощелью от связывающих p -зон. Величины $N(E_F)$ при переходе от $Ca(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$ к $Ba(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$ растут более чем вдвое. Важно отметить, что рост $N(E_F)$ достигается за счет одновременного возрастания вкладов практически всех валентных состояний атомов, входящих в состав силицидов.

Зонные структуры $M(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$ и $M(Ga_{0.5}Si_{0.5})_2$ в целом подобны, основные отличия связаны с ростом дисперсии σ -, π -зон в направления A - L - H и уменьшении ЗЩ (на ~ 1.0 – 0.9 eV) между s - и p -подобными зонами для $M(Ga_{0.5}Si_{0.5})_2$. Вновь при изменении типа ЩЗМ ($Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$) происходит рост $N(E_F)$ $M(Ga_{0.5}Si_{0.5})_2$, причем Md -состояния доминируют в прифермиевской области.

Как видно, зонная структура тройных AlB_2 -подобных силицидов имеет ряд принципиальных отличий от сверхпроводника MgB_2 , которые заключаются в: (i) заполнении связывающих $p_{x,y}$ -зон и отсутствии дырочных σ -состояний, (ii) росте ковалентных взаимодействий между слоями (Al, Si) или (Ga, Si) и ЩЗМ, (iii) изменении орбитального состава $N(E_F)$, где основной вклад вносят d -состояния ЩЗМ. Последнее характерно для широкого класса низкотемпературных сверхпроводящих

соединений p - и d -элементов (NbN , V_3Si и т.д.) [2], для которых величины T_C удовлетворительно описываются уравнением Мак-Миллана $T_C \sim \langle \omega \rangle \exp\{f(\lambda)\}$, где $\langle \omega \rangle$ — усредненные фоновые частоты (обратно пропорциональны атомным массам), λ — константа электрон-фононного взаимодействия ($\lambda = N(E_F) \langle I^2 \rangle / \langle M\omega^2 \rangle$, $\langle I^2 \rangle$ — электрон-фононные матричные элементы, а величины $\langle M\omega^2 \rangle$ не зависят от атомных масс и определяются силовыми константами).

Согласно экспериментам [177–181], для силицидов $M(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$ T_C монотонно уменьшается с ростом атомного номера катиона, а в ряду $M(Ga_{0.5}Si_{0.5})_2$ — меняется весьма незначительно (в интервале 3.9–5.1 К) с максимумом (5.1 К) для $Sr(Ga_{0.5}Si_{0.5})_2$. Согласно расчетам [182,183], величины $N(E_F)$ (как и вклады в $N(E_F)$ Md -, $(Si,Al,Ga)p$ -состояний) в $M(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$ и $M(Ga_{0.5}Si_{0.5})_2$ монотонно растут при замене ШЗМ от Са к Ва (т.е. противоположно изменениям T_C), и $N(E_F)$ для $M(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$ выше, чем для $M(Ga_{0.5}Si_{0.5})_2$, что также не совпадает с наблюдаемым соотношением их критических температур. Следовательно, прямые корреляции $T_C \sim N(E_F)$, предлагаемые в [180] для „строгих стехиометрических“ 1:1:1 составов $M(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$, неприемлемы. Очевидно, основным фактором, регулирующим изменение T_C в ряду $M(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$, является вариация фоновых частот, зависящая от атомных масс. Дополнительным фактором изменения формы ПС (и соответственно величины $N(E_F)$) могут стать эффекты разупорядочения в распределении $(Al,Ge)/Si$ атомов в плоских сетках, вследствие чего атомы ШЗМ будут находиться в химически неэквивалентном тригонально-призматическом окружении, что приведет, в частности, к расщеплению прифермиевских зон и понижению $N(E_F)$. Этот эффект должен быть наиболее критичен для силицидов Sr , Ba , для упорядоченного состояния которых величина $N(E_F)$ определяется узкими интенсивными пиками ПС. Возможность химического разупорядочения в плоских сетках отмечают авторы [183].

Расчеты $Sr(Ga_xSi_{1-x})_2$ с переменным содержанием Ga/Si показали [182], что с ростом электронной концентрации от 8.75 (для $x = 0.375$) до 9.25 $e/form.un.$ ($x = 0.625$) профиль прифермиевской ПС резко меняется (в основном за счет $Sr4d$ -состояний), определяя немонотонную зависимость $N(E_F)$ с минимумом при $x = 0.5$. Следовательно, применение к описанию данных систем упрощенной модели жесткой зоны является неприемлемым.

5. Энергетические зоны и сверхпроводимость бора и высших боридов

Анализ различных классов бинарных (полу- (M_2B) , моно- (MB) , ди- (MB_2) , тетра- (MB_4)) и высших боридов (гекса- (MB_6) , додэка- (MB_{12}) и MB_{66} -подобных боридов), тройных и четырехкомпонентных боридов (об-

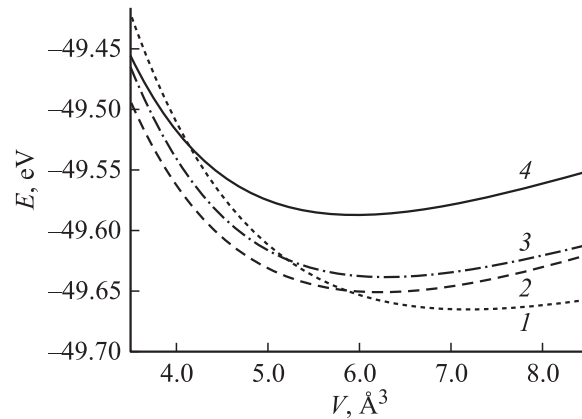


Рис. 17. Зависимости полной энергии (E , eV) от объема ячейки (V , \AA^3) для α - B_{12} (1) и гипотетических структур элементарного бора: 2 — BB_{12} , 3 — $\square B_{12}$ и 4 — ГЦК-B (см. текст).

зор [14]) показал, что сверхпроводящие свойства проявляют, как правило, фазы с достаточно низким содержанием бора ($B/M \leq 2$ –2.5, табл. 1), в структурах которых бор содержится в виде изолированных атомов либо его атомы образуют линейные или плоские структуры (цепи или сетки).

Гораздо реже проявляются СП высшие бориды ($B/M \geq 6$), структурообразующими элементами которых являются устойчивые полиэдрические группировки атомов бора — октаэдры B_6 (MB_6), икосаэдры B_{12} (MB_{12}) или их комбинации (MB_{66}). Например, среди большого числа гекса- и додэкаборидов металлов, содержащих B_6 и B_{12} полиэдры соответственно, низкотемпературная СП обнаружена лишь у восьми фаз: MB_6 ($M = Y, La, Th, Nd$) и MB_{12} ($M = Sc, Y, Zr, Lu$), см. [14].

Важно подчеркнуть, что наиболее стабильные кристаллические модификации элементарного бора (α - B_{12} , β - B_{105}), содержащие в качестве основных структурных единиц борные полиэдры (икосаэдры или „гигантские“ икосаэдры B_{84}), при обычных условиях — полупроводники [155,184–186]. Лишь недавно в экспериментах по сверхвысоким сжатиям найдено, что ромбоэдрический β - B_{105} при давлениях выше 250 GPa переходит в сверхпроводящее состояние ($T_C \sim 11.2$ К) [187]. Эффект объяснен в [188] барическим фазовым переходом β -бора в фазу с простой ГЦК-структурой. На основе LDA расчетов зонной структуры ГЦК бора выполнены оценки T_C , удовлетворительно совпавшие с экспериментом [187].

Иной сценарий „металлизации“ β -бора в условиях высоких давлений предполагает [189] искажение его кристаллической структуры и (или) частичное „разрушение“ образующих ее полиэдров B_{12} с переходом части атомов бора в межикосаэдрические позиции. Расчеты гипотетических кристаллов бора, получаемых при удалении атомов M из решетки типа MB_{12} ($\square B_{12}$, где \square — металлическая вакансия) или замещении атомов M на атомы бора (BB_{12}), свидетельствуют, что спектры этих

фаз имеют металлоподобный тип и значительную плотность прифермиевских состояний. Решение уравнения состояния для упомянутых альтернативных структур сверхпроводящего бора (рис. 17) свидетельствует о большей энергетической стабильности полиэдрической структуры в сравнении с простым ГЦК бором, постулируемым в [188]. Подтверждением предлагаемого в [189] механизма структурной деформации стали недавние эксперименты [190], обнаружившие сохранение базисной структуры β -бора (с нарастающими искажениями) вплоть до давлений $P \sim 100$ ГПа; при дальнейшем росте P наблюдался переход β -бора в аморфное состояние.

Среди сверхпроводящих гексаборидов изучен [155,191] зонный спектр YB_6 . Фаза принадлежит семейству боридов со структурным типом CaB_6 (простр. группа O_h^1-Pm3m), решетка которых может быть представлена как простая кубическая (типа CsCl), где катионы занимают позиции Cs, а октаэдры B_6 центрированы в узлах Cl. Ячейка содержит семь атомов ($Z = 1$) с позициями M: (a) 0,0,0; 6B (f) $1/2, 1/2, z$. Структура включает два типа межатомных расстояний B-B, соответствующих неэквивалентным меж- и внутриоктаэдрическим связям B-B.

Валентная зона YB_6 (шириной ~ 11.8 eV) включает десять занятых зон гибридных $B2s, p$ -состояний, образующих упомянутую систему B-B связей между и внутри B_6 кластеров. Сходную зонную структуру имеют CaB_6 -подобные гексабориды щелочных и щелочноземельных металлов, которые являются либо узкощелевыми полупроводниками, либо полуметаллами [155,192–195]. Например, расчеты метастабильного кубического MgB_6 (оптимизированный параметр решетки составил $a = 0.4115$ nm) показали [191], что этот гипотетический гексаборид — узкощелевой полупроводник с непрямым типом перехода ($3\text{Щ} \sim 0.2$ eV, переход $E \rightarrow R$). Верхняя занятая зона (образует плоский участок в направлении X–Г) включает $Vp_{x,y}$ -орбитали, которые участвуют в межоктаэдрических взаимодействиях, нижняя свободная зона имеет существенную k -дисперсию и содержит вклады катионных состояний.

Для СП YB_6 верхние полностью занятые $Vp_{x,y}$ -подобные зоны получают заметную k -дисперсию в направлении Г–X, отражая образование Y–B связей, кроме того, частично заселена зона, имеющая значительный вклад делокализованных d -состояний иттрия. Анализ состава $N(E_F)$ позволил качественно объяснить понижение T_C в ряду высших боридов иттрия (от 7.1 K (YB_6) до 4.7 K (YB_{12})), как результат заметного понижения вкладов $Y4d$ -состояний от 0.798 (YB_6 , $\sim 71\%$) до 0.538 state/eV · cell (YB_{12} , $\sim 35\%$ [189]).

Энергетические спектры сверхпроводящих додэкаборидов YB_{12} и ZrB_{12} (типа UB_{12} , простр. группа O_h^5-Fm3m , элементарная ячейка включает 52 атома) изучены методом FLMO [189]. Их валентная полоса содержит сложную систему энергетических зон, ответственных за формирование различных типов межатомных связей в кристалле. Зоны с преобладающими

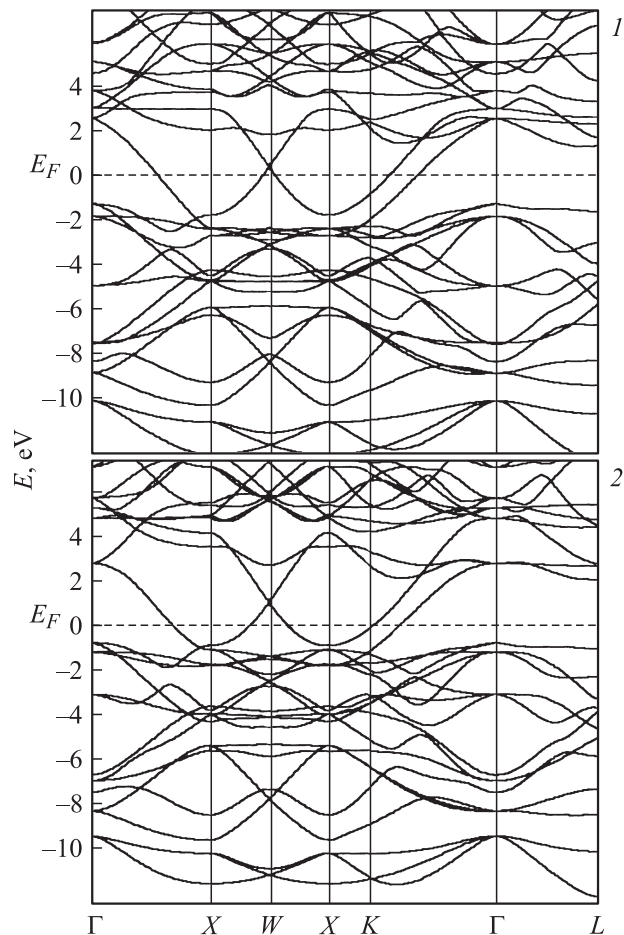


Рис. 18. Энергетические зоны ZrB_{12} (1) и YB_{12} (2).

вкладами состояний бора можно разделить на три типа. Первый — связывающие $B2s, p$ -состояния, участвующие в образовании трехцентровых связей B-B в плоскостях граней икосаэдров. Эти связи отвечают за стабилизацию отдельных B_{12} полиэдров и мало зависят от типа их упаковки в кристалле (симметрии B_{12} — подрешетки), см. рис. 18. Аналогичные зоны присутствуют в полиморфных модификациях элементарного бора, решетки которых составлены икосаэдрами B_{12} [155,184–187], и практически сохраняют свой вид для YB_{12} и ZrB_{12} .

Вторая группа связывающих $B2s, p$ -состояний формирует межикосаэдрические B_{12} – B_{12} связи, тогда как $B2s, 2p$ -состояния третьей группы гибридизуются со внешними $(Y,Zr)s, p, d$ -состояниями. Ширина ВЗ YB_{12} составляет ~ 12.98 eV и включает две группы полностью занятых $B2s, 2p$ -зон с ширинами 2.82 и 8.89 eV, разделенных псевдощелью. Прифермиевские зоны смешанного Y–B типа обладают значительной энергетической дисперсией (рис. 18).

При переходе $YB_{12} \rightarrow ZrB_{12}$ общая структура зон изменяется незначительно, основной эффект определен заполнением зон при росте электронной концентрации. Согласно [189], повышение T_C от 4.7 (YB_{12}) до 5.8 K (ZrB_{12} , см. [14]) можно объяснить ростом вклада в $N(E_F)$

$M4d$ -состояний: от 0.538 (YB_{12}) до 0.743 state/eV · cell (ZrB_{12}). Вклады всех остальных валентных состояний остаются практически неизменными. Обнаружено также [189], что для YB_{12} и ZrB_{12} E_F расположен в области „плато“ ПС между связывающими и анти-связывающими полосами $B2s$, $2p$ -состояний. Изменение типа M -подрешетки ($YB_{12} \rightarrow ZrB_{12}$) достаточно мало влияет как на общий профиль ПС этих фаз, так и на $N(E_F)$: последняя величина возрастает не более чем на $\sim 16\%$, сохраняется и доминирующий вклад в $N(E_F)$ $M4d$ -состояний. Полагают [189], что попытки допирования бинарных доэкаборидов (например, при получении ТР типа $Y_xZr_{1-x}B_{12}$) с целью оптимизации их сверхпроводящих свойств, оказывающиеся весьма эффективными при регулировании величин T_C других боридов (см. ранее), для MB_{12} -фаз будут малоперспективными. С другой стороны, особенности электронного спектра MB_{12} указывают на устойчивость их сверхпроводящих свойств по отношению к химическому составу системы. Иными словами, процедура синтеза низкотемпературных MB_{12} -сверхпроводников не будет содержать столь строгих требований по отношению к стехиометрии получаемых образцов, как например для сверхпроводящих MgB_2 или YNi_2B_2C , см. обзоры [11,13–16].

6. Электронные свойства новых сверхпроводников со структурами типа антиперовскита

Еще одно перспективное направление поиска новых сверхпроводников связано с недавним открытием эффекта СП ($T_C \sim 8$ К) в перовскитоподобном интерметаллиде $MgCNi_3$ [196]. Несколько факторов придают данному открытию особое значение.

Среди структурных аналогов — кубических перовскитоподобных фаз — $MgCNi_3$ является первым бескислородным сверхпроводником и одновременно первым сверхпроводником среди тройных карбидных (нитридных) фаз. Последние (общая формула $X(C,N)M_3$, где M — металлы, X — s - d -элементы) обладают большим разнообразием интересных физических свойств, радикально различающихся в зависимости от их состава, см. обзор [197]. Например, тройные карбиды типа $XC(Mn,Fe)_3$, где $X = Al, Ga, In, Ge, Sn$ или d -металлы являются магнетиками, обладают ферро-, антиферромагнитным или более сложными типами магнитного упорядочения и температурно-зависимыми магнитными фазовыми переходами. Перовскитоподобные фазы на основе ШЗМ, такие как $XNCa_3$ ($X = Ge, Sn, Pb$ или P, As, Sb, Bi), имеют ионный тип химической связи [198–200], среди них $(Bi,Pb)NCa_3$ являются так называемыми ионными металлами [201]. Недавно синтезированы [202] интерметаллиды $AsNMg_3$, $SbNMg_3$ — ионные полупроводники [203]. Наоборот, фазы на основе металлов III–V групп ($AlCSc_3$, $SnCSc_3$, $X(C,N)Ti_3$, где $X = Al, Ga, In$ и т. д.) проявляют металлические свойства

и одновременно являются высококовалентными соединениями [204–207]. В результате в ряду изоструктурных аналогов $MgCNi_3$ выступает как фаза, пограничная между группами перовскитоподобных сверхпроводников (оксиды) и несверхпроводящих бескислородных $X(C,N)M_3$ фаз.

Среди химических аналогов $MgCNi_3$ наиболее близок упоминавшимся ранее борокарбидам интерметаллидов (БКИ), в число которых входят и никельсодержащие фазы $LuNi_2B_2C$, YNi_2B_2C . Однако БКИ являются магнитными сверхпроводниками и имеют анизотропный (квазидвумерный) тип структуры. Важно отметить, что содержание никеля в БКИ гораздо меньше, чем в $MgCNi_3$.

Среди низкотемпературных сверхпроводников $MgCNi_3$ также занимает особое место, являясь фазой, богатой по никелю — магнитному металлу. Наличие сверхпроводимости в такой системе весьма необычно, что сближает ее с недавно открытыми так называемыми ферромагнитными сверхпроводниками (ФМСП): UGe_2 , $URhGe$ [208–210] или ZnS_2 [211], а также оксидом Sr_2RuO_4 , обладающим поверхностным ферромагнитным упорядочением [212,213]. Для объяснения природы ФСПМ предложен ряд теорий, основанных на моделях парамагнетонного, магнетонного обмена, а также ряд других, см. [214–217]. Следовательно, $MgCNi_3$ (находится вблизи края области магнитной неустойчивости) можно рассматривать как фазу, пограничную между группами „классических“ немагнитных сверхпроводников и ФМСП.

Упомянутые особенности привлекали к $MgCNi_3$ повышенное внимание прежде всего, как сверхпроводнику, находящемуся вблизи критической квантовой точки ферромагнитного перехода, и сделали его предметом достаточно большого числа работ, направленных на изучение фундаментальных физических свойств (в основном низкотемпературных) свойств, см. [196,218–227]. Их обзор, а также описание основных способов синтеза $MgCNi_3$ и ряда твердых растворов на его основе суммированы в [228]. Здесь же рассмотрим результаты моделирования $MgCNi_3$ и родственных фаз методами зонной теории.

Электронный спектр „идеального“ антиперовскита $MgCNi_3$ (рис. 19) исследован вычислительными методами зонной теории в работах [229–245]. Установлено, что состояния Mg играют малую роль в формировании $B3$ (общей ширины ~ 7.2 eV), составленной вкладами $C2p$ - и $Ni3d$ -орбиталей. Состояния углерода расположены энергетически ниже состояний никеля и частично смешиваются в них. Наиболее важной особенностью спектра является узкий интенсивный пик ПС с максимумом на ~ 45 meV ниже E_F (рис. 20), образуемый квазиплоской $Ni3d$ -подобной зоной (в направлениях $X-M$ и $M-\Gamma$ ЗБ). Уровень E_F расположен на высокоэнергетическом склоне данного пика; величина $N(E_F)$ оказывается сравнимой с аналогичными величинами для других БКШ — сверхпроводников кубической структуры, образованных с участием d -металлов, см. [2]. Максимальный вклад в $N(E_F)$ ($\sim 88\%$) обусловлен $Ni3d$ -состояниями.

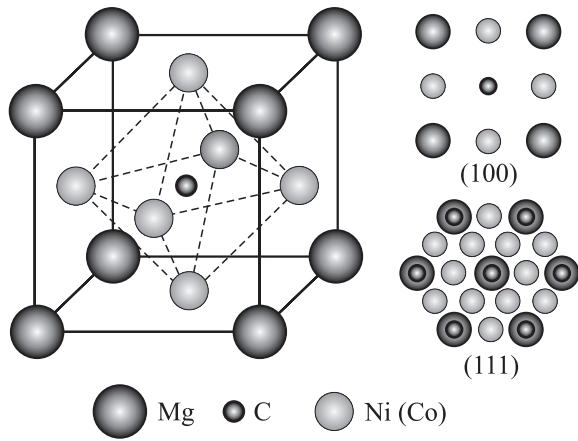


Рис. 19. Структура антиперовскита MgCNi_3 .

$\text{Ni}3d$ -зоны обнаруживают также сильную дисперсию $E(k)$ вблизи E_F , определяя значительную скорость носителей ($2 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [231]), и являются ответственными за металлические свойства антиперовскита.

Природа прифермиевского пика, отражающего сингулярность Ван-Хова (СВХ) $\text{Ni}3d$ -зон, подробно рассмотрена в [232]. Масса $\text{Ni}3d$ -дырок, формирующих сверхпроводящие пары, очень велика. Вклады в СВХ вносят лишь атомы Ni (и частично углерода), расположенные в плоскостях xy , т.е. волновые функции можно рассматривать как „слоистые“. Для более подробного изучения эффекта в [234] рассчитан гипотетический кристалл $\square^{2+}\text{CNi}_3$, отличия которого от MgCNi_3 сводятся к изменению позиции E_F .

Две зоны, пересекающие E_F , формируют поверхность Ферми MgCNi_3 (рис. 21), которая включает сфериды электронного типа около точки Γ и небольшие листы вдоль граней и углов ЗБ. Более плоская $\text{Ni}3d$ зона образует особенности лепесткового типа на гранях ЗБ с центром в точке X и сигарообразные фигуры вдоль направления $\Gamma-R$.

Методом сильной связи в терминах заселенности перекрытия кристаллических орбиталей (ЗПКО) проведен [239] анализ межатомных взаимодействий в MgCNi_3 . Величины ЗПКО равны: 0.298 (Ni–C), 0.027 (Ni–Ni) и 0.039 e/bond (Ni–Mg), т.е. основными являются связи Ni–C.

Большое внимание уделено в [231,232,234] взаимосвязи сверхпроводимости и магнитной нестабильности MgCNi_3 . Оценка параметра Стонера (S) [231] дает величину $S \sim 0.43$, далекую от ферромагнитного предела (~ 1). Расчеты в приближении модели жестких ионов (использовано значение температуры Дебая для чистого Ni $\Theta_D \sim 455 \text{ K}$) константы λ (~ 0.89) указывают на сильное электрон-фононное взаимодействие.

В отсутствие углерода (в центре октаэдра Ni_6) структура MgCNi_3 совпадает со структурой ГЦК Ni, где один из четырех атомов никеля замещен на атом Mg. Расчеты [231] гипотетической фазы $\text{Mg}\square\text{Ni}_3$ показали,

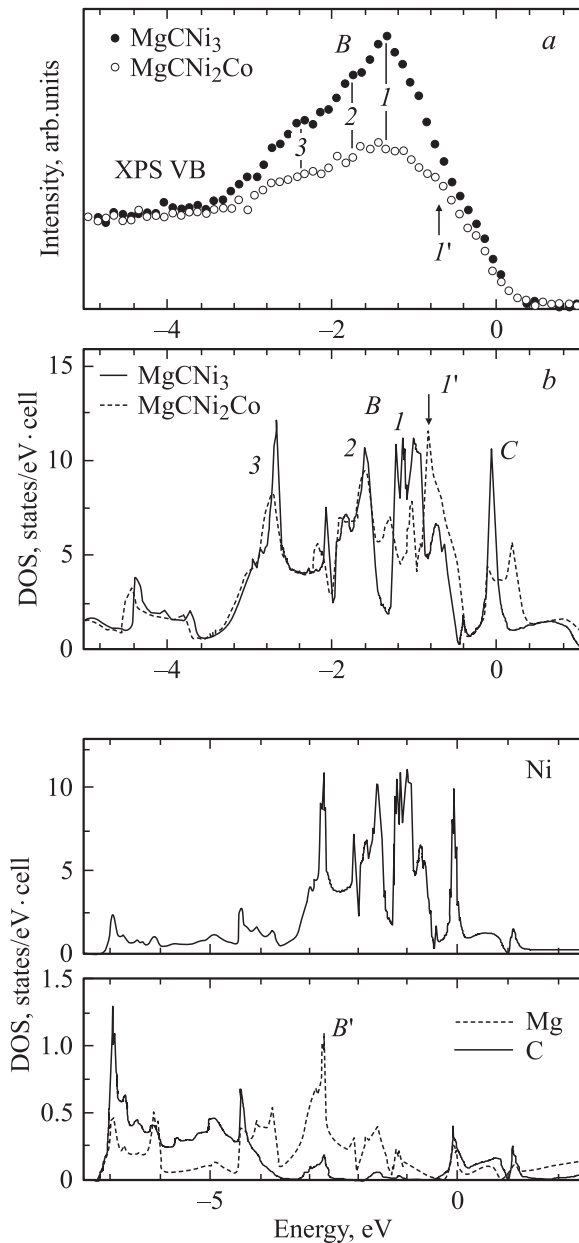


Рис. 20. Фотоэлектронные спектры (а) и полные плотности состояний (б) MgCNi_3 и MgCNi_2Co . Внизу приведены парциальные плотности состояний MgCNi_3 [242].

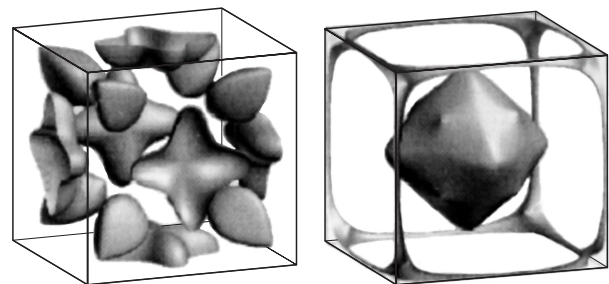


Рис. 21. Поверхность Ферми MgCNi_3 [225].

Таблица 6. Полные плотности состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$, states/eV), параметр Стонера (S), константы электрон-фононных взаимодействий (λ при $T = 300$ и 400 К) [233], энергия магнетизации (ΔE , meV) и магнитные моменты на атомах [235] для ряда антиперовскитных фаз, производных от сверхпроводящего $MgCNi_3$

Фаза	$N(E_F)$	S	λ (300 К)	λ (400 К)	Фаза	ΔE	$N^M(E_F)^*$	ММ (μ_B)
$MgCNi_3$	5.56	0.67	1.36	0.76	$MgCNi_2Co$	+0.2	1.2	—
$MgBNi_3$	5.26	0.60	0.44	0.25	$MgCNiCo_2$	0.0	0.7	—
$MgB_{0.5}Co_{0.5}Ni_3$	4.61	0.53	0.78	1.11	$MgCCo_3$	-30.4	2.0	0.39 (Co)
$MgC_{0.5}N_{0.5}Ni_3$	2.84	0.34	0.59	0.33	$MgCNi_2Fe$	0.0	0.5	—
$MgNNi_3$	4.01	0.51	1.16	0.65	$MgCNiFe_2$	-271.6	2.9	0.08 (Ni)
$LiCNi_3$	20.43	2.43	2.86	1.61				1.19 (Fe)
$Li_{0.5}Mg_{0.5}CNi_3$	15.27	1.87	2.15	1.21	$MgCFe_3$	-379.1	3.4	1.42 (Fe)
$Mg_{0.5}Al_{0.5}CNi_3$	1.81	0.21	0.39	0.22	$MgC(FeCoNi)$	-60.6	2.6	0.97 (Fe)
$AlCNi_3$	2.61	0.29	0.52	0.29				0.24 (Co)
								0.03 (Ni)

* $N^M(E_F)$ — вклады в полные $N(E_F)$ атомов переходных металлов.

что $S(Mg\Box Ni_3) = 1.54$ и $\lambda = 0.41$. Следовательно, при дырочном допировании $MgCNi_3$ можно достичь совпадения E_F с максимумом прифермиевского $Ni3d$ -пика. По оценкам [231], этот результат достигается при введении в систему ~ 0.5 дырок. При этом $N(E_F)$ возрастет более чем вдвое, параметр S оказывается близок к 1. Расчеты [234] гипотетической фазы $Mg_{0.5}Li_{0.5}CNi_3$ установили ее ферромагнитное состояние. Аналогичные исследования проведены для ТР $Mg_{1-x}Na_xCNi_3$ в [234].

Авторы [240] предприняли попытку учесть влияние сильных электрон-электронных корреляций $Ni3d$ -состояний в рамках одноцентровой поправки для кулоновских взаимодействий (метод LDA + U). В приближении LDA (метод FLAPW) атомы Ni имеют пренебрежимо малые величины магнитных моментов ($MM \sim 0.014 \mu_B$), тогда как LDA + U решение приводит к значениям $MM \sim 0.661 \mu_B$, при этом узкий пик плотности $Ni3d$ -состояний вблизи E_F исчезает. Предложено [241] рассматривать $MgCNi_3$ как многозонный сверхпроводник, где наряду со стандартным механизмом s -волнового спаривания существует необычный тип состояний, характеризующийся особым параметром порядка фазовых соотношений между отдельными зонами.

Одним из важных вопросов, связанных с выяснением микроскопической природы сверхпроводящих и магнитных характеристик $MgCNi_3$, является изучение влияния дырочного или электронного допирования на его свойства. Выполнен ряд зонных расчетов, моделирующих возможные варианты изменения электронной концентрации $MgCNi_3$, как за счет введения структурных вакансий (нестехиометрия по Mg- или C-подрешеткам), так и при замещении атомов подрешеток интерметаллида на атомы иного сорта.

При анализе эффектов допирования подрешетки Ni в [229,230,234–236,242,243] в качестве примесей ($M \rightarrow Ni$) рассмотрены элементы $3d$ -ряда (Cu, Co, Fe, Mn). Для тройных „замещенных“ интерметаллидов $MgCCo_3$ и $MgCCu_3$ получено, что основное состояние

$MgCCo_3$ — магнитное, для $MgCCu_3$ E_F смещается в область антисвязывающих состояний с резким уменьшением $N(E_F)$. При допировании $MgCNi_3$ атомами Fe и Co интерметаллид утрачивает сверхпроводимость, причем при введении Fe быстрее, чем кобальта (табл. 6). Природа заметного уменьшения T_C в $MgCNi_{3-x}Co_x$ (при $0 < x < 2$) объяснена в [235] общим понижением $N(E_F)$ при росте содержания кобальта (уменьшении электронной концентрации) и перестройкой прифермиевских $Ni3d$ - и $Co3d$ -зон. Эффект наблюдали также с помощью рентгеновских фотоэлектронных и эмиссионных SK_α ($1s \rightarrow 2p$) и $(Ni,Co)L_{2,3}$ ($3d, 4s \rightarrow 2p$ переходы) спектров для образцов $MgC_{1.45}Ni_3$, $MgC_{1.55}Ni_3$ и $MgC_{1.45}Ni_{1-x}Co_x$ [242]. В рамках упрощенной аппроксимации Хартри-Фока в [243] оценивались магнитные моменты примесей V, Cr, Mn, Fe, Co в позиции Ni в $MgCNi_3$. Получено, что Co находится в немагнитном состоянии, для других металлов ММ варьируются в пределах $0.4–3.0 \mu_B$.

Допирование и эффекты нестехиометрии подрешеток C и Mg рассмотрены в [230,231,233,234,244]. Предложен [231] сценарий уменьшения T_C $MgC_{1-x}Ni_3$ с ростом нестехиометрии (x) по углероду. При этом $N(E_F)$ существенно растет одновременно с ростом фактора S и спиновых флуктуаций, которые приводят к разрушению куперовских пар и подавлению сверхпроводимости. При моделировании допирования C- и Mg-подрешеток атомами B, N [233] и Li, Al [244] предполагалось, что, поскольку прифермиевский край спектра $MgCNi_3$ образуют в основном $Ni3d$ -состояния, замена атомов других подрешеток (Mg или C) не будет радикально менять распределение ПС вблизи E_F , а основным эффектом станет сдвиг E_F в зависимости от электронной концентрации. Расчеты (табл. 6) обнаружили, что введение B, N примесей в C-подрешетку сопровождается уменьшением величин $N(E_F)$ и λ , т.е. подобные попытки увеличения СП исходного интерметаллида бесперспективны. Замещение магния алюминием (электронный донор) также

приводит к уменьшению $N(E_F)$ и λ , а присутствие в позициях Mg дырочного допанта (лития) определяет переход системы в магнитное состояние.

Наряду с собственно $MgCNi_3$ и TP на его основе исследован зонный спектр ряда родственных реально существующих или гипотетических интерметаллидов со структурой антиперовскита. Так, ближайшими изоэлектронными и изоструктурными аналогами $MgCNi_3$ среди борсодержащих фаз являются $ScBNi_3$ и $InBNi_3$. Показано [231], что для этих фаз E_F сдвигается (в сравнении с $MgCNi_3$) в высокоэнергетическую область с резким уменьшением $N(E_F)$. Предполагают, что сверхпроводимость в борсодержащих антиперовскитах может возникнуть при введении дырочных допантов либо в присутствии структурных вакансий. Выполнены оценки энергетического состояния ряда гипотетических антиперовскитов — как возможные ориентиры для их последующего синтеза [245]. Замещая в составе $MgCNi_3$ Mg на Ca, Sr или Ba, а Ni на Mn, Fe или Co, установили, что можно ожидать получения стабильных фаз $MgCMn_3$, $MgCFe_3$, $MgCCo_3$. Магнитные свойства предсказаны для $CaCNi_3$, $MgCFe_3$, $SrCCo_3$, тогда как $SrCNi_3$, $BaCNi_3$ и $CaCCo_3$, согласно [245], будут немагнитными материалами.

Оценивая общее значение обнаружения сверхпроводимости в $MgCNi_3$, авторы [196] замечают, что это открытие может стать важным шагом к переоценке всего класса интерметаллидов как перспективных сверхпроводников в контексте „обновленной химической парадигмы“.

7. Моделирование структуры и электронных свойств наночастиц MgB_2 и родственных боридов

При поиске новых сверхпроводников с широким диапазоном потенциальных применений в последний период особое внимание привлекают две группы наноматериалов. Одна из них — молекулярные кристаллы на основе квазиульмерных (0D) фуллереноподобных наночастиц, так называемые фуллериды. Другое семейство составляют квазиодномерные 1D нанотубулярные системы. Их наиболее известными представителями являются углеродные нанотрубки (НТ) [246–254], для которых недавно обнаружен сверхпроводящий переход ($T_C \sim 0.55$ K) [255,256], дана теоретическая интерпретация эффекта [257]. В качестве потенциальных высокотемпературных сверхпроводников декларированы [258] новые гибридные (0D+1D) углеродные наноструктуры (так называемые „pearods“) — фуллерены, инкапсулированные в нанотрубки $C_{60}@C$ -НТ.

Как известно, подавляющее большинство неуглеродных НТ синтезировано (и предсказано) для веществ или соединений, имеющих, подобно углероду, слоистые (2D) кристаллические модификации, см. обзор [259]. Поэтому AlB_2 — подобные фазы могут явиться основой для создания нового класса неорганических нано-

трубок — потенциальных сверхпроводников [260,261]. В этом качестве MgB_2 представляет особый интерес как фаза, близкая к границе решеточной нестабильности AlB_2 -подобных структур [163].

Отметим, что для элементарного бора прямых аналогов углеродных наноструктур (НТ и фуллереноподобных молекул) нет. В работах [262–270] проведено теоретическое моделирование возможных наночастиц бора, возникающих при их „сборке“ из малых кластеров бора, например пентагональных и гексагональных пирамид B_6 и B_7 . В результате определены механизмы, условия формирования и относительная стабильность серии новых (отличных от углеродных) квазипланарных, тубулярных и сферических наноструктур бора.

7.1. Нанотрубки на основе диборидов металлов и LiBC. Моделирование структурных и энергетических параметров ряда гипотетических MgB_2 и ZrB_2 , нанотрубок выполнено в [261] методом молекулярной механики. Более стабильны диборидные зубчатые трубки (типа armchair, структурная классификация НТ описана, например, в [246–249]), имеющие минимальную энергию деформации. Предполагается, что дибориды могут формировать как одно- так и многослойные нанотрубки (ОНТ, МНТ), например, $(7,7)@(11,11)@(15,15)MB_2$ -НТ.

Первые расчеты зонной структуры ряда цилиндрических структур — прототипов AlB_2 -НТ проведены авторами [260]. Найдено, что все трубки имеют металлический тип проводимости.

Зонный метод сильной связи привлечен в [271,272] для анализа электронного строения и природы межатомных взаимодействий в однослойных зубчатых (6,6), (11,11) и зигзагообразных (zigzag) (20,0) MB_2 -НТ ($M = Mg, Al, Sc$ и Ti), серии многослойных $(3,3)@(6,6)$, $(6,6)@(12,12)$ и $(3,3)@(6,6)@(12,12)MB_2$ -НТ, а также трубок борокарбида лития, предложенного в качестве перспективного сверхпроводника (см. выше).

Модели ОНТ формальной стехиометрии MB_2 представляют собой два коаксиальных цилиндра, образуемых при „свертке“ соседних (в кристалле) планарных сеток — гексагональной сетки M и графитоподобной сетки бора. Возможны два типа конфигураций трубок: металлический цилиндр расположен снаружи (I) или внутри (II) трубки, составленной атомами бора (рис. 1). Оценки полной энергии для альтернативных конфигураций MB_2 -НТ (табл. 7) позволяют полагать, что более стабильны будут тубулярные структуры, содержащие металлический цилиндр внутри трубки, составленной атомами бора, для которых реализуются более сильные B–B и M–M связи.

Электронные спектры MgB_2 -НТ имеют металлоподобный тип, E_F расположен в области B_2p -состояний (рис. 22). Вклады в валентную зону Mg_3s , $3p$ -состояний малы. Геометрия нанотрубок (диаметр и ориентация связей B–B вдоль оси c тубулена) оказывает существенное влияние на распределение ПС. Так, для зубчатой (11,11) трубки (часть связей B–B перпендикулярна оси c) E_F

Таблица 7. Полные энергии (E_{tot} , eV) и индексы межатомных связей (заселенности перекрывания кристаллических орбиталей, ЗПКО) для однослойных (6,6), (11,11) и (20,0) MB_2 нанотрубок

Нанотрубка	M	$-E_{tot}$	ЗПКО (COOPs),e	
			B-B	M-B (M-M)
(6,6) MB_2 (I)*	Mg	1263.27	0.956	0.095
	Al	1425.88	0.842	0.154
	Sc	1405.85	0.828	0.161
	Ti	1610.41	0.606	0.236
(6,6) MB_2 (II)	Mg	1274.55	0.928	0.007
	Al	1427.05	0.967	0.043
	Sc	1428.08	0.780	0.003
	Ti	1636.04	0.752	0.072
(11,11) MB_2 (I)	Mg	2320.33	0.938	0.040(0.063)
	Al	2620.04	0.884	0.122(0.040)
	Sc	2578.46	0.845	0.141(-0.03)
	Ti	2945.32	0.662	0.206(0.120)
(11,11) MB_2 (II)	Mg	2340.17	0.933	0.050(0.178)
	Al	2636.75	0.920	0.057(0.274)
	Sc	2597.82	0.850	0.035(0.141)
	Ti	2965.25	0.758	0.087(0.390)
(20,0) MB_2 (I)	Mg	4198.78	0.857	0.088(0.127)
	Al	4693.19	0.844	0.190(0.230)
(20,0) MB_2 (II)	Mg	4202.57	0.852	0.054(0.126)
	Al	4674.83	0.884	0.124(0.164)

* Конфигурация НТ: металлический цилиндр снаружи (I) и внутри (II) трубки бора (рис. 1).

находится в локальном минимуме ПС. Наоборот, для зигзагообразной (20,0) НТ (часть В-В связей ориентирована вдоль оси c) E_F располагается в области максимума ПС с высокой плотностью $B2p$ -состояний, и подобные MgB_2 трубки будут, очевидно, более привлекательны при поиске материалов с повышенными электрофизическими (в частности, сверхпроводящими) параметрами.

Для многослойных MgB_2 -НТ установлено [272], что при сохранении металлического типа проводимости и общего вида валентной зоны систем рост числа слоев ((3, 3) \rightarrow (3, 3)@(6, 6) \rightarrow (6, 6)@(12, 12)) \rightarrow (3, 3)@(6, 6)@(12, 12)) наиболее заметно влияет на тип распределения прифермиевских состояний: возрастает плотность $B2p$ -состояний вблизи E_F . Основной вклад в эту область вносят состояния атомов бора „внешней“ трубки максимального диаметра. С ростом числа слоев MgB_2 МНТ вид ВЗ приближается к таковому для кристалла.

Эволюция зонной структуры MB_2 НТ в зависимости от типа металла (в серии $MgB_2 \rightarrow AlB_2 \rightarrow ScB_2 \rightarrow TiB_2$ трубок) определяется двумя факторами: (i) ростом числа электронов (в ячейке, т.е. степенью заполнения зон) и (ii) изменениями спектра НТ, связанными с перестройкой взаимодействий М-М и М-В. Например, при пере-

ходе $MgB_2 \rightarrow AlB_2$ НТ $Al3s$, $3p$ -состояния вносят существенный вклад в зону занятых $B2s$, $2p$ -состояний; для ScB_2 , TiB_2 НТ возникают интенсивные пики плотности (Sc,Ti) $3d$ -состояний вблизи E_F . В этом ряду трубок связи В-В остаются определяющими, тогда как заселенности М-М и М-В связей заметно растут.

Расчеты борокарбидных (6,6), (11,11) и (20,0) трубок на основе LiBC и $Li_{0.5}BC$ показали [271], что эффект изменения состава неметаллического цилиндра ($B_2 \rightarrow BC$) проявляется в возникновении (для некоторых атомных конфигураций НТ) запрещенной щели между занятой и свободной $C2p$ - $B2p$ зонами. Например, (6,6), (11,11)-LiBC НТ являются металлоподобными, а (20,0)-LiBC НТ имеет полупроводниковый тип. При уменьшении числа электронов (LiBC \rightarrow $Li_{0.5}BC$) все борокарбидные трубки становятся металлами. Основу связей в LiBC, $Li_{0.5}BC$ трубках составляют С-В взаимодействия, вклады других связей (Li-Li, Li-B, Li-C) пренебрежимо малы.

Экспериментальных данных о синтезе трубок на основе MgB_2 и других диборидов в настоящее время нет. Исходя из современной практики синтеза неорганических нанотубулярных структур (обзор [259]), можно предположить, что одним из возможных способов получения MgB_2 НТ станет так называемый темплатный метод, с помощью которого успешно синтезируют различные нанотубулярные композиты (НТК) — многослойные НТ, содержащие слои разного химического состав. В качестве основы (матрицы) используют стабильные углеродные трубки, которые затем покрывают слоями различных веществ или соединений. В данном случае основной

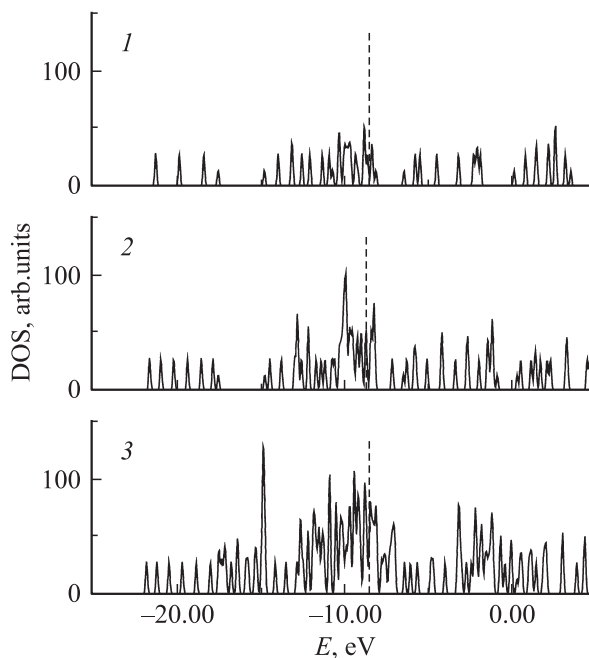


Рис. 22. Полные плотности состояний: 1 — (6,6), 2 — (11,11) и 3 — (20,0) MgB_2 нанотрубок с конфигурациями типа II (рис. 1 [271]). Вертикальные линии — уровень Ферми.

проблемой явится, очевидно, разработка конкретного способа нанесения *in situ* на поверхность углеродных НТ слоев диборида магния.

Вариант этого метода может заключаться в формировании на углеродных НТ нанослоя элементарного бора с последующей обработкой бор-углеродных НТК в парах магния. Сходный прием успешно использован при производстве сверхпроводящих проводов MgB_2 отжигом волокон аморфного бора в атмосфере паров Mg [273]. Интересные перспективы в развитии методов синтеза нанотрубок боридов металлов могут быть связаны с использованием в качестве матрицы недавно полученной нанопроволоки кристаллического бора [274].

Другим способом получения семейства MB_2 НТ может стать метод „свертки пленок“ [275–277], который позволяет формировать трубки из тонких пленок соответствующих соединений, причем толщина стенок получаемых НТ, т.е. число слоев МНТ, зависит исключительно от технологии нанесения пленки на субстрат. Метод не содержит ограничений на химический состав отдельных слоев НТ и применим для создания тубулярных композитов из многослойных пленок различного состава. Учитывая успехи технологии получения тонких пленок MgB_2 (см. [13–16]), использование этого подхода для создания соответствующих трубок представляется вполне обоснованным.

Упомянутые синтетические процедуры могут быть реализованы как для получения „чистых“ MB_2 МНТ, так и композитивных нанотубулярных материалов, содержащих трубчатые слои диборидов различных металлов ($MB_2@M'B_2$ и т.д.). Для последних можно ожидать проявления нетривиальных свойств, обусловленных характеристиками „интерфейсов“ между соседними трубками различной химической природы.

Моделирование первого представителя композитных НТ проведено в [272] на примере двухслойной трубки $(6,6)AlB_2@(12,12)MgB_2$. Ее спектр имеет металлоподобный тип, вблизи E_F сосредоточены B_2p -состояния внешней $(12,12)MgB_2$ трубки. Увеличение электронной концентрации (относительно „чистой“ $(6,6)MgB_2@(12,12)MgB_2$ НТ) приводит к росту заполнения зон, в результате E_F располагается вблизи локального минимума ПС и величина $N(E_F)$ заметно понижена.

В [182] рассмотрены электронные свойства тубулярных форм еще одной группы AlB_2 -подобных слоистых сверхпроводников — упомянутых ранее тройных силицидов $Sr(Ga_xSi_{1-x})_2$ и $Ca(Al_xSi_{1-x})_2$. Авторы моделировали нехиральные $(11,11)$ и $(20,0)$ -НТ формальной стехиометрии $Ca(Al_{0.5}Si_{0.5})_2 = CaAlSi$ и $Sr(Ga_{0.5}Si_{0.5})_2 = SrGaSi$. Трубки сохраняют металлоподобные свойства, присущие соответствующим кристаллическим фазам, однако в зависимости от геометрии и состава НТ величины их прифермиевских ПС могут резко меняться, вплоть до возникновения псевдощели для $(11,11)SrGaSi$ -НТ. В силицидных НТ происходит частичный электронный перенос $Ca \rightarrow (AlSi)$ и $Sr \rightarrow (GaSi)$;

основными являются связи в $(AlSi)$ и $(GaSi)$, сравнимыми — связи в Ca, Sr -цилиндрах, тогда как ковалентные „межтубулярные“ связи между разнотипными коаксиальными цилиндрами, как и в многослойных углеродных нанотрубках (типа Ван-дер-Ваальса [246–249]), малы. Более стабильны конфигурации силицидных трубок, содержащие слои ЦЗМ внутри $(AlSi)$ или $(GaSi)$ трубок; в свою очередь трубки из $SrGaSi$ более устойчивы, чем из $CaAlSi$.

В [261] предложены модели так называемых концевых структур для закрытых MB_2 трубок; в качестве их „шапочек“ рассмотрены усеченные „бифуллерены“ — двойные полусферы, образуемые атомами металла и бора, включающие топологические дефекты в M - и B -оболочках.

7.2. Фуллереноподобные нанокластеры на основе диборидов металлов. Структурные модели квазинульмерных ($0D$) молекулярных форм диборидов — фуллереноподобных каркасных частиц — обсуждались в работах [261,278]. $M_{n\pm 2}B_{2n}$ молекулы состоят из концентрических полиэдров — „внутреннего“ $M_{n\pm 2}$ и „внешнего“ B_{2n} . Оценки их энергетических состояний показали, что более стабильны структуры, отвечающие „стехиометрическим“ составам $B/M = 2$, которые содержат две вакансии металла в двух M -пентагонах.

Выполнены [278] расчеты электронного строения и параметров межатомных связей серии полиэдрических молекул M_nB_{2n} ($n = 10, 30, 90, 120, 160$) на основе диборидов s -(MgB_2), p -(AlB_2) и d -металлов (ScB_2, TiB_2), рис. 1, а также более сложных каркасных наночастиц (типа углеродных онионов), составленных двумя концентрическими M_nB_{2n} молекулами одинакового ($M_{10}B_{20}@M_{90}B_{180}$) и „смешанного“ составов: $M_{10}B_{20}@M'_{90}B_{180}$ ($M, M' = Mg, Al$).

Для всех частиц более стабильны атомные конфигурации с внешними борными полиэдрами. Исключение составляют молекулы Al_nB_{2n} , при оптимизации структуры которых происходит частичное разрушение внутреннего Al_n полиэдра и „диффузия“ части атомов алюминия сквозь внешнюю борную оболочку с образованием искаженных трехслойных структур типа $Al_{n-x}B_{2n}Al_x$.

С увеличением диаметра E_{tot} каркасных молекул в зависимости от типа металла меняется различный образом: для Mg_nB_{2n} и Sc_nB_{2n} растет, т.е. их устойчивость возрастает при уменьшении радиуса кривизны (приближении к геометрии плоского слоя). Для Ti_nB_{2n} более устойчивой (среди рассмотренных) оказалась молекула $Ti_{30}B_{60}$.

Ближайшим этапом развития теоретических работ по боридным наноструктурам станет, очевидно, построение структурных моделей и изучение электронных свойств (в том числе, в связи со сверхпроводящими характеристиками) новых материалов, представляющих собой различные ассоциаты $0D$ и $1D$ боридных наночастиц, например в виде молекулярных кристаллов, составленных фуллереноподобными молекулами или „связок“ боридных нанотрубок.

Список литературы

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. *Nature* **410**, 63 (2001).
- [2] С.В. Вонсовский, Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. Наука, М. (1977).
- [3] N.B. Brandt, S.M. Chudinov, Ya.G. Ponomarev. *Modern Problems in Condensed Matter Physics*. North-Holland, Netherlands (1988).
- [4] I.T. Belash, A.D. Bronnikov, O.V. Zharikov, A.P. Pal'nichenko. *Synth. Metals* **36**, 283 (1990).
- [5] K. Luders. *Mater. Sci. Forum* **191**, 119 (1995).
- [6] K. Tanigaki, T.W. Ebbesen, S. Saito, J. Muzuki, J.S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima. *Nature* **352**, 222 (1991).
- [7] Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. Тугоплавкие соединения. Металлургия, М. (1976).
- [8] Superconductivity in Ternary Compounds. I. Structural, Electronic and Lattice Properties; II. Superconductivity and Magnetism / Ed. by M.B. Maple, O. Fischer. Springer, Berlin-Heidelberg (1982).
- [9] R.J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.F. Peck, R. van Dover, R.J. Felder, T. Siegrist, T.K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Eisaki, S.A. Carter, S. Uchida. *Nature* **367**, 146 (1994).
- [10] R.J. Cava, H. Takagi, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.E. Peck, T. Siegrist, B. Batlogg, R. van Doren, R.J. Felder, T.K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida. *Nature* **367**, 252 (1994).
- [11] А.Л. Ивановский. *Успехи химии* **67**, 403 (1998).
- [12] K.H. Muller, V.N. Narozhnyi. *Rep. Prog. Phys.* **64**, 943 (2001).
- [13] А.Л. Ивановский. *Успехи химии* **70**, 811 (2001).
- [14] C. Buzea, T. Yamashita. *Supercond. Sci. Technol.* **14**, R115 (2001).
- [15] P.C. Canfield, S.L. Buk'ko. *Physics World* **15**, 29 (2002).
- [16] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, В.Г. Зубков, В.Г. Бамбуров. *ЖНХ* **47**, 661 (2002).
- [17] H.Y. Zhai, H.M. Christen, C.W. White, J.D. Budai, D.H. Lowndes, A. Meldram. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4786 (2002).
- [18] A. Gumbel, J. Eckert, G. Fuchs, K. Nenkov, K.H. Muller, L. Schulz. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2725 (2002).
- [19] D. Armstrong, P.G. Perkins. *J.C.S. Faraday Trans. II*, **75**, 12 (1979).
- [20] J.K. Burdett, G.J. Miller. *Chem. Mater.* **2**, 12 (1989).
- [21] И.И. Тупицын, И.И. Ляховская, М.С. Нахмансон. *ФТТ* **16**, 2915 (1975).
- [22] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева. *ЖНХ* **45**, 1234 (2000).
- [23] A.L. Ivanovskii, N.I. Medvedeva, J.E. Medvedeva. *Mendeleev Commun.* **4**, 129 (1998).
- [24] I. Loa, K. Syassen. *Solid State Commun.* **118**, 279 (2001).
- [25] J.M. An, W.E. Pickett. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4374 (2001).
- [26] J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belashchenko, V.P. Antropov, L.L. Boyer. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4656 (2001).
- [27] V. Milman, M.C. Warren. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 5585 (2001).
- [28] P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvag. *Phys. Rev. B* **64**, 4509 (2001).
- [29] Н.И. Медведева, Ю.Е. Медведева, А.Л. Ивановский, В.Г. Зубков, А.Дж. Фриман. *Письма ЖЭТФ* **73**, 378 (2001).
- [30] W.H. Xie, D.S. Xue. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 11679 (2001).
- [31] F.N. Islam, A.K. Islam, M.N. Islam. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 11661 (2001).
- [32] A.K. Islam, F.N. Islam, S. Kabir. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, L641 (2001).
- [33] K. Kodayashi, K. Yamamoto. *J. Phys. Soc. Japan* **70**, 1861 (2001).
- [34] G. Satta, G. Profeta, F. Bernardini, A. Continenza, S. Massidda. *Phys. Rev. B* **64**, 4507 (2001).
- [35] D.A. Papaconstantopoulos, M.J. Mehl. *Phys. Rev. B* **64**, 2510 (2001).
- [36] G. Profeta, A. Continenza, F. Bernardini, S. Massidda. *Phys. Rev. B* **65**, 4502 (2002).
- [37] X.G. Wan, J.M. Dong, H.M. Weng, D.Y. Xing. *Phys. Rev. B* **65**, 2502 (2002).
- [38] K. Kobayashi, K. Yamamoto. *J. Phys. Soc. Japan* **71**, 397 (2002).
- [39] A.A. Golubov, J. Kortus, O.V. Dolgov, O. Jepsen, Y. Kong, O.K. Andersen, B.J. Gibson, K. Ahn, R.K. Kremer. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 1353 (2002).
- [40] D. Bagayoko, G.L. Zhao. *Intern. J. Modern Phys.* **16**, 571 (2002).
- [41] P.P. Singh. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 4004 (2001).
- [42] I.I. Mazin, J. Kortus. *Phys. Rev. B* **65**, 180510 (2002).
- [43] G. Profeta, A. Continenza, F. Bernardini, G. Satta, S. Massidda. *Intern. J. Modern Phys.* **16**, 1563 (2002).
- [44] P. Modak, R.S. Rao, B.K. Godwal, S.K. Sikka. *Pramana — J. Phys.* **58**, 881 (2002).
- [45] H. Rosner, J.M. An, W.E. Pickett, S.L. Dreshsler. *Cond-matter/0203030* (2002).
- [46] H. Harima. *Cond-matter/0201452* (2002).
- [47] H.J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M.L. Cohen, S.G. Louie. *Nature* **418**, 758 (2002).
- [48] H.L. Choi, D. Roundy, H. Sun, M.L. Cohen, S.G. Louie. *Phys. Rev. B* **66**, 020513 (2002).
- [49] J.E. Hirsch. *Cond-matter/0102115* (2001).
- [50] J.E. Hirsch. *Physica C* **341–348**, 213 (2000).
- [51] П.О. Зайцев. *Письма ЖЭТФ* **73**, 331 (2001).
- [52] L.M. Volkova, S.A. Polyshchuk, S.A. Magarill, F.E. Herbeck. *J. Supercond.* **14**, 639 (2001).
- [53] T. Yildirim, O. Gulseren, J.W. Lynn, C.M. Brown, T.J. Udovic, Q. Huang, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Hayward, J.S. Slusky, T. He, M.K. Haas, P. Khalifan, K. Inumaru, R.J. Cava. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 37001 (2001).
- [54] A.Y. Liu, I.I. Mazin, J. Kortus. *Cond-matter/0103570* (2001).
- [55] K.P. Bohnen, R. Heid, B. Renker. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5772 (2001).
- [56] Y. Kong, O.V. Dolgov, O. Jepsen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **64**, R20501 (2001).
- [57] H.D. Yang, J.Y. Lin, H.H. Li, F.H. Hsu, C.J. Liu, S.-C. Li, R.-C. Yu, C.-Q. Jin. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 167003 (2001).
- [58] F. Bouquet, R. Fisher, P.A. Phillips, D.G. Hinks, J.A. Jorgensen. *J. Supercond.* **15**, 469 (2002).
- [59] Y. Wang, T. Plakowski, A. Junod. *Physica C* **355**, 179 (2001).
- [60] X. Chen, M. Konstantinovi, J.C. Irwin, D.D. Lawie. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 167002 (2001).
- [61] P. Szabo, P. Samuely, J. Kacmarcik, T. Klein, J. Marcus, D. Fruchart, S. Miraglia, C. Marcenat, A.G.M. Jansen. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137005 (2001).
- [62] S. Tsuda, T. Yokoya, T. Kiss, Y. Takano, K. Togano, H. Kito, H. Ihara, S. Shin. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 177006 (2001).

- [63] S. Tsuda, T. Yokoya, T. Kiss, A. Chainani, Y. Takano, K. Togano, H. Kito, H. Ihara, S. Shin. *Physica* **B312**, 150 (2002).
- [64] F. Giubileo, D. Roditchev, W. Sacks, R. Lamy, J. Klein. *Europhys. Lett.* **58**, 764 (2002).
- [65] M. Pissas, G. Papavassiliou, M. Karayanni, M. Fardis, I. Maurin, I. Margiolaki, K. Prassides, C. Christides. *Phys. Rev. B* **65**, 184 514 (2002).
- [66] Y. Bugoslavsky, Y. Miyoshi, G.K. Perkins, A.V. Berenov, Z. Lockman, L. MacManus-Driscoll, L.F. Cohen, A.D. Caplin, H.Y. Zhai, M.P. Paranthaman, H.M. Christen, M. Blamire. *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 526 (2002).
- [67] T. Takahashi, T. Sato, S. Suoma, T. Muranaka, J. Akimitsu. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4915 (2001).
- [68] E.Z. Kurmaev, I.I. Lyakhovskaya, J. Kortus, N. Miyata, M. Demeter, M. Neumann, M. Yanagihara, M. Watanabe, T. Muranaka, J. Akimitsu. *Rev. B* **65**, 135 509 (2002).
- [69] J. Nakamura, M. Wanatane, 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. Japan* **71**, 408 (2002).
- [70] J. Nakamura, N. Yamada, K. Kuroki, T.A. Callcott, D.L. Erderer, J.D. Denlinger, R.C.C. Perera. *Phys. Rev. B* **64**, 4504 (2001).
- [71] T.A. Callcott, L. Lin, G.T. Woods, G.P. Zhang, J.R. Thompson, M. Paranthaman, D.L. Erderer. *Phys. Rev. B* **64**, 2504 (2001).
- [72] C. McGuinness, K.E. Smith, S.M. Butorin, J.H. Guo, J. Nordgren, T. Vogt, G. Schneider, J. Reilly, J.J. Tu, P.D. Johnson, D.K. Shuh. *Europhys. Lett.* **56**, 112 (2001).
- [73] K.D. Tsuei, H.J. Lin, L.C. Lin, T.Y. Hou, H.H. Hsieh, C.T. Chen, N.L. Saini, A. Bianconi, A. Saccone. *Intern. J. Modern Phys.* **B16**, 1618 (2002).
- [74] R.C. Yu, S.C. Li, Y.Q. Wang, X. Kong, J.L. Zhu, F.Y. Li, Z.X. Liu, X.F. Duan, Z. Zhang, C.Q. Jin. *Physica* **B363**, 184 (2001).
- [75] X. Kong, Y.Q. Wang, H. Li, X.F. Duan, R.C. Ru, S.C. Li, F.Y. Li, C.Q. Jin. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 778 (2002).
- [76] A.P. Gerashenko, K.N. Mikhalev, S.V. Verkhovskii, T. D'yachkova, A. Tyutynnik, V.G. Zubkov. *Appl. Magn. Reson.* **21**, 157 (2001).
- [77] T.J. Bastow. *Solid State Commun.* **124**, 269 (2002).
- [78] G. Papavassiliou, M. Pissas, M. Karayanni, M. Fardis, S. Koutandos, K. Prassides. *Phys. Rev. B* **66**, 140 514 (2002).
- [79] R. Mali, J. Roos, A. Shengelaya, H. Keller, K. Conder. *Phys. Rev. B* **65**, 100 518 (2002).
- [80] N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii, J.E. Medvedeva, A.J. Freeman, D.L. Novikov. *Phys. Rev. B* **65**, 052 501 (2002).
- [81] E. Pavarini, I.I. Mazin. *Phys. Rev. B* **64**, 140 504 (2001).
- [82] K. Kunc, I. Loa, K. Syassen, R.K. Kremer, K. Ahn. *J. Phys.: Cond. Mater* **13**, 9945 (2001).
- [83] A.K. Islam, F.N. Islam. *Physica* **C363**, 189 (2001).
- [84] R. Abd-Shukor. *Solid State Commun.* **122**, 503 (2002).
- [85] X.J. Chen, H. Zhang, H.U. Habermeier. *Phys. Rev.* **65**, 144 514 (2002).
- [86] S. Elzaggar, P.M. Oppeneer, S.I. Drechsler, R. Hayn, H. Rosner. *Solid State Commun.* **122**, 463 (2002).
- [87] H. Kim, W.N. Kang, E.M. Choi. *J. Korean Phys. Soc.* **40**, 416 (2002).
- [88] A. Brikman, D. Mijatovich, G. Rijnders, V. Leca, H. Smolle, I. Oomen, A.A. Golubov, F. Roesthuis, S. Hakema, S. Hilgenkamp, D. Blank, H. Rogalla. *Physica* **C353**, 1 (2001).
- [89] D. Blank, H. Hilgenkamp, A. Brikman, D. Mijatovich, G. Rijnders, H. Rogalla. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 394 (2001).
- [90] H.M. Christen, H.Y. Zhai, C. Cantoni, M. Paranthaman, B.C. Sales, R. Rouleau, D.P. Norton, D.K. Christen, D. Lowndes. *Physica* **C353**, 157 (2001).
- [91] S.R. Sinde, S.B. Ogale, R.L. Greene, T. Venkatesan, P.C. Canfield, S.L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic. *Cond-matter/0103542* (2001).
- [92] C.B. Eom, M.K. Lee, J.H. Choi, L. Belenky, X. Song, L.D. Cooley, M.T. Naus, S. Patanik, J. Jiang, M. Rickel, A. Polyanskii, A. Gurevich, X.Y. Cai, S.D. Bu, S.E. Babcock, E.E. Hellstrom, D.C. Larbalestier, N. Rogano, K.A. Regon, M.A. Hayward, T. He, J.S. Slusky, I. Inumara, M.K. Haas, R.J. Cava. *Nature* **411**, 558 (2001).
- [93] M. Paranthaman, C. Cantoni, H.Y. Zhai, H.M. Christen, T. Aytug, S. Sathyamuthy, D.E. Specht, J.D. Thompson, D.H. Lowndes, H.J. Kerchner, D.K. Christen. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3669 (2001).
- [94] G. Grassano, W. Ramadan, V. Ferrando, E. Bellingeri, D. Marre, C. Ferdeghini, G. Grasso, M. Putti, A.C. Siri, P. Manfrinetti, A. Palenzo, A. Chincarini. *Cond-matter/0103572* (2001).
- [95] H.Y. Zhai, H.M. Christen, L. Zhang, C. Cantoni, M. Paranthaman, B.C. Sales, D.K. Christen, D.H. Lowndes. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2603 (2001).
- [96] W.N. Kang, H. Kim, E.M. Choi, C.U. Jung, S.L. Lee. *Phys. Rev. B* **65**, 134 508 (2002).
- [97] M.H. Jung, M. Jaime, A.H. Lacerda. *Chem. Phys. Lett.* **343**, 4447 (2001).
- [98] S. Patnaik, L.D. Cooley, A. Gurevich, A.A. Polyanskii, J. Jiang, X.Y. Cai, A.A. Squitieri, M.T. Naus, M.K. Lee, J.H. Choi, L. Belenky, S.D. Bu, S.D. Letteri, X. Song, D. Schlom, S.E. Babcock, C.B. Eom, E.E. Hellstrom, D.C. Larbalestier. *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 315 (2001).
- [99] H.Y. Zhai, H.M. Christen, L. Zhang, M. Paranthaman, B.C. Sales, D.K. Christen. *J. Mater. Res.* **16**, 2759 (2001).
- [100] W. Tian, X.Q. Pan, S.D. Bu, D.M. Kim, J.H. Choi, S. Patnaik, C.B. Eom. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 685 (2002).
- [101] Z.W. Zhao, S.L. Li, Y.M. Ni, H.P. Yang, W.N. Kang, H.J. Kim, E.M. Choi, S.I. Lee. *Phys. Rev. B* **65**, 064 512 (2002).
- [102] S.F. Wang, S.Y. Dai, Y.L. Zhou, Z.H. Chen, D.F. Cui, J.D. Yu, M. He, H.B. Lu, G.Y. Yang. *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 952 (2001).
- [103] X.D. Zeng, A. Sukiasyan, X. Xi, Y.F. Hu, E. Wertz, Q. Li, W. Tian, H.P. Sun, X. Pan, J. Lettieri, D. Schlom, C.O. Brubaker, Z. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1840 (2001).
- [104] A.H. Li, X.L. Wang, M. Ionescu, S. Soltonian, J. Horvat, T. Silver, H.K. Liu, S.X. Dou. *Physica* **C361**, 73 (2001).
- [105] H.Y. Zhai, H.M. Christen, L. Zhang, M. Paranthaman, P.H. Fleming, D.H. Lowndes. *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 425 (2001).
- [106] S.Y. Lee, J.H. Lee, J.S. Ryu, J. Lim, S.H. Moon, H.N. Lee, H.G. Kim, B. Oh. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3299 (2001).
- [107] R. Jin, M. Paranthaman, H.Y. Zhai, H.M. Christen, D.K. Christen, D. Mandrus. *Phys. Rev. B* **64**, 220 506 (2001).
- [108] J.J. Tu, G.L. Carr, V. Pereneinos, C.C. Homes, M. Strongin, R.B. Allen, W.N. Kang, E.M. Choi, H.J. Kim, S.I. Lee. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 7001 (2002).
- [109] V.M. Silkin, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. *Phys. Rev. B* **64**, 172 512 (2001).
- [110] I.G. Kim, J.I. Lee, B.I. Min, A.J. Freeman. *Phys. Rev. B* **64**, 020 508 (2001).

- [111] Z. Li, J. Yang, J. Hou, Q.S. Zhou. *Phys. Rev. B* **65**, 100 507 (2002).
- [112] V. Servedio, S.L. Drechsler, T. Mishonov. *Inter. J. Modern Phys.* **16**, 1613 (2002).
- [113] H. Uchiyama, K.M. Shen, S. Lee, A. Damascelli, D.H. Lu, D.L. Feng, Z.X. Shen, S. Tajima. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 7002 (2002).
- [114] R.P. Vasques, C.U. Jung, M. Park, H. King, J.H. Kim, S.L. Lee. *Cond-matter/0103215* (2001).
- [115] Y. Moritomo, S. Xu. *Cond-matter/010568* (2001).
- [116] N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii, J.E. Medvedeva, A.J. Freeman. *Phys. Rev. B* **64**, R020 502 (2001).
- [117] P. Singh, P.J. Joseph. *Cond-matter/0202285* (2002).
- [118] В.И. Анисимов, В.А. 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, М. (1989).
- [119] V.A. Gubanov, A.L. Ivanovskii, V.P. Zhukov. *Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides*. University Press, Cambridge (1994).
- [120] V.A. Gubanov, A.L. Ivanovskii. In: *Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids* / Ed. by D.E. Ellis. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht–Boston–London (1994).
- [121] A.L. Ivanovskii, V.I. Anisimov, A.I. Lichtenstein, V.A. Gubanov. *J. Phys. Chem. Solid*, **49**, 479 (1988).
- [122] А.Л. Ивановский, В.А. Губанов. *Металлофизика* **12**, 18 (1990).
- [123] А.Л. Ивановский, В.И. Анисимов, В.А. Губанов. *ЖСХ* **30**, 19 (1989).
- [124] A.L. Ivanovskii, G.P. Shveikin. *Phys. Stat. Sol.* **181(b)**, 251 (1994).
- [125] В.М. Черкашенко, С.З. Назарова, А.И. Гусев, А.Л. Ивановский. *ЖСХ* **42**, 1195 (2001).
- [126] P.J. Joseph, P. Sing. *Solid State Commun.* **121**, 467 (2002).
- [127] S. Suzuki, S. Higai, K. Nakao. *J. Phys. Soc. Japan* **70**, 1206 (2001).
- [128] M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, S. Singh. *Phys. Rev. B* **64**, 140 509 (2001).
- [129] T. Takenobu, T. Ito, D.H. Chi, K. Passides, Y. Iwasa. *Phys. Rev. B* **64**, 134 513 (2001).
- [130] M. Paranthaman, J.R. Thompson, D.K. Christen. *Physica* **C355**, 1 (2001).
- [131] Z.H. Cheng, B.G. Shen, J. Zhang, S.Y. Zhang, T.Y. Zhao, H.W. Zhao. *J. Appl. Phys.* **91**, 7125 (2002).
- [132] I. Maurin, S. Margadonna, K. Prassides, T. Takenobu, T. Ito, D.H. Chi, Y. Isawa, A. Fitch. *Physica* **B318**, 392 (2002).
- [133] W. Mickelson, J. Cumings, W.Q. Han, A. Zettl. *Phys. Rev. B* **65**, 052 505 (2002).
- [134] A. Bharathi, S.J. Balaseli, S. Kalavathi. *Physica* **C370**, 211 (2002).
- [135] K. Papagelis, J. Arvantidis, S. Margadonna. *J. Phys.-Cond. Matter* **14**, 7363 (2002).
- [136] Н.И. Медведева, Ю.Е. Медведева, А.Л. Ивановский. *ДАН* **379**, 72 (2001).
- [137] J.S. Slusky, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Hayward, P. Khalifah, T. He, K. Inumaru, S.M. Loureiro, M.K. Haas, H.W. Zandbergen, R.J. Cava. *Nature* **410**, 343 (2001).
- [138] J.Y. Xiang, D.N. Zheng, J.Q. Li, L. Li, P.L. Lang, H. Chen, C. Dong, G.C. Che, Z.A. Ren, H.H. Qi, H.Y. Tian, Y.M. Ni, Z.X. Zhao. *Cond-matter/0104366* (2001).
- [139] J.Q. Li, I. Li, F.M. Liu. *Phys. Rev. B* **65**, 2505 (2002).
- [140] H.W. Zandbergen, M.Y. Wu, H. Jiang, M.A. Hayward, M.K. Haas, R.J. Cava. *Physica* **C366**, 221 (2002).
- [141] S.V. Barabash, D. Stroud. *Cond-matter/0111392* (2002).
- [142] M. Worle, R. Nesper. *J. Alloys Comp.* **216**, 75 (1994).
- [143] R. Ramirez. *Z. Naturforsch* **42a**, 670 (1987).
- [144] H. Rosner, A. Kitaigorodsky, W.E. Pickett. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 7001 (2001).
- [145] J.H. Schon, Ch. Kloc, B. Batlogg. *Science* **293**, 2434 (2001).
- [146] J.K. Dewhurst, S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, B. Johansson. *Cond-matter/0210704* (2002).
- [147] J.M. An, S.Y. Savrasov, H. Rosner, W.E. Pickett. *Cond-matter/0207542* (2002).
- [148] D. Souptel, Z. Hossain, G. Behr, W. Loser, C. Geibel. *Cond-matter/0208346* (2002).
- [149] A. Bharathi, S.J. Balaseli, M. Premila, T.N. Sairam, G.L.N. Reddy, C.S. Sundar, Y. Hariharan. *Cond-matter/0207448* (2002).
- [150] J. Hlinka, J. Gregora, A.V. Pronin, A. Loidl. *Cond-matter/0207683* (2002).
- [151] Р.И. Медведева, Ю.Е. Медведева, А.Л. Ивановский. *ДАН* **383**, 75 (2002).
- [152] G.K. Strukova, V.F. Degtyareva, D.V. Shirkun, V.N. Zverev, V.M. Kiiko, A.M. Ionov, A.N. Chaika. *Cond-matter/0105293* (2001).
- [153] Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. *Бориды. Атомиздат, М.* (1975).
- [154] Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. *Высокотемпературные бориды. Металлургия, М.* (1991).
- [155] T.A. Serebryakova. *J. Less-Common. Metals* **67**, 499 (1979).
- [156] А.Л. Ивановский, Г.П. Швейкин. *Квантовая химия в материаловедении. Бор, его соединения и сплавы*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (1998).
- [157] L. Leyarovska, E. Leyarovski. *J. Less-Common. Metals* **67**, 249 (1979).
- [158] V.A. Gasparov, N.S. Sidorov, I.I. Zver'kova, M.P. Kulakov. *Cond-matter/0104323* (2001).
- [159] D. Kaczorowski, J. Klamut, A.J. Zaleski. *Cond-matter/0104479* (2001).
- [160] N. Ogita, T. Kariya, H. Hiraoka, J. Nagamatsu, T. Muranaka, H. Takagiwa, J. Akimitsu. *Cond-matter/0106147* (2001).
- [161] H. Rosner, J.M. An, W.E. Pickett, S. Drechsler. *Phys. Rev. B* **66**, 24 521 (2002).
- [162] H. Rosner, W.E. Pickett. *Cond-matter/0106062* (2001).
- [163] P.P. Singh. *Cond-matter/0210091* (2002).
- [164] D.P. Young, P.W. Adams, J.Y. Chan, F.R. Fronczek. *Cond-matter/0104063* (2001).
- [165] В.В. Волков, К.Г. Мякишев, П.П. Безверхний, Е.В. Матизен. *Письма ЖЭТФ* **75**, 566 (2002).
- [166] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, Ю.Е. Медведева, А.Е. Никифоров, Г.П. Швейкин. *Металлофизика новейшие технологии* **20**, 41 (1998).
- [167] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, Ю.Е. Медведева. *Металлофизика новейшие технологии* **21**, 19 (1999).
- [168] И.Р. Шейн, Н.И. Медведева, А.Л. Ивановский. *ФТТ* **44**, 1752 (2002).
- [169] P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, R. Asokamani. *Phys. Rev. B* **63**, 5115 (2001).
- [170] T. Oguchi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1495 (2002).
- [171] A. Yamamoto, Y.C. Takao, T. Masui, M. Izumi, S. Tajima. *Cond-matter/0208331* (2002).
- [172] A.S. Cooper, E. Corenzwit, L. Longinotti. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **67**, 313 (1970).

- [173] I.R. Shein, K.I. Shein, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii. *Cond-matter/0211247* (2002).
- [174] И.Р. Шейн, Н.И. Медведева, А.Л. Ивановский. *ФТТ* **43**, 2121 (2001).
- [175] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *Phys. Stat. Sol.* **227(a)**, R11 (2001).
- [176] I.R. Shein, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii. *Cond-matter/0109445* (2001).
- [177] M. Imai, E. Abe, J. Ye, K. Nishida, T. Kimura, K. Honma, H. Abe, H. Kitazawa. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 77 003 (2001).
- [178] M. Imai, K. Nishida, T. Kimura, H. Abe. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1019 (2002).
- [179] M. Imai, K. Nishida, T. Kimura, H. Abe. *Physica* **C377**, 96 (2002).
- [180] M. Imai, K. Nishida, T. Kimura, H. Kitazawa, H. Abe, H. Kito, K. Yoshii. *Cond-matter/0210692* (2002).
- [181] B. Lorenz, J. Lenzi, J. Cmaidalka, R.L. Meng, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue, C.W. Chu. *Cond-matter/0208341* (2002).
- [182] И.Р. Шейн, В.В. Ивановская, Н.И. Медведева, А.Л. Ивановский. *Письма ЖЭТФ* **76**, 223 (2002).
- [183] I.R. Shein, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii. *Cond-matter/0212047* (2002).
- [184] S. Lee, D.M. Bylander, L. Kleinman. *Phys. Rev. B* **42**, 1316 (1990).
- [185] C. Maihiot, J.B. Grant, A.K. McMahan. *Phys. Rev. B* **42**, 9033 (1990).
- [186] D. Li, Y. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **45**, 5895 (1992).
- [187] M.L. Eremets, V.V. Struzhkin, H. Mao, R.J. Hemley. *Science* **293**, 272 (2001).
- [188] D.A. Papaconstantopoulos, M.J. Mehl. *Phys. Rev. B* **65**, 25 101 (2002).
- [189] I.R. Shein, S.V. Okatov, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii. *Cond-matter/0202015* (2002).
- [190] D.N. Sanz, P. Loubeyre, M. Mezouar. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 245 501 (2002).
- [191] S.V. Okatov, A.L. Ivanovskii, N.I. Medvedeva, J.E. Medvedeva. *Phys. Stat. Sol.* **225(a)**, R3 (2001).
- [192] H. Hasegawa, A. Yanase. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 5431 (1979).
- [193] Y. Ripplinger, K. Schwarz, P. Blaha. *J. Solid State Chem.* **133**, 51 (1997).
- [194] S. Massidda, A. Continenza, T.M. DePascale, R. Monnier. *Z. Phys. B: Cond. Matter.* **102**, 83 (1997).
- [195] A.L. Ivanovskii, S.V. Okatov. *Mendeleev Commun.* **11**, 8 (2001).
- [196] T. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumaru, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava. *Nature* **411**, 54 (2001).
- [197] А.Л. Ивановский. *Успехи химии* **64**, 499 (1995).
- [198] F.J. DiSalvo. *Science* **247**, 649 (1990).
- [199] M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. DiSalvo. *Solid State Chem.* **96**, 415 (1992).
- [200] M.Y. Chern, F.J. DiSalvo, J.B. Parise, A.J. Goldstone. *Solid State Chem.* **96**, 426 (1992).
- [201] D.A. Papaconstantopoulos, W.E. Pickett. *Phys. Rev. B* **45**, 4008 (1992).
- [202] E.O. Chi, W.S. Kim, N.S. Hur, D. Jung. *Solid State Commun.* **121**, 309 (2002).
- [203] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *J. Solid State Chem.* (2003), in press.
- [204] A.L. Ivanovskii, N.I. Medvedeva. *Mendeleev Commun.* **9**, 36 (1999).
- [205] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, Д.Л. Новиков. *ФТТ* **39**, 1035 (1997).
- [206] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, А.Н. Сказкин, Г.П. Швейкин. *ЖНХ* **44**, 1543 (1999).
- [207] А.Л. Ивановский, А.И. Гусев, Г.П. Швейкин. *Квантовая химия в материаловедении. Тройные карбиды и нитриды переходных металлов и элементов III, V подгрупп.* Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (1996).
- [208] S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F.M. Grosche, R.K.W. Haselwimmer, M.J. Steiner, E. Pugh, I.R. Walker, S.R. Julian, P. Monthoux, G.G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, J. Flouquet. *Nature* **406**, 587 (2000).
- [209] A. Huxley, I. Sheikin, E. Ressouche, N. Kernavanois, D. Braithwaite, R. Calemczuk, J. Flouquet. *Phys. Rev. B* **63**, 144 519 (2001).
- [210] D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J.P. Birson, E. Lhotel, C. Paulsen. *Nature* **413**, 613 (2001).
- [211] C. Pfeiderer, M. Uhlarz, S.M. Hayden, R. Vollmer, H. von Lohneysen, N.R. Bernhoff, G.G. Lonzarich. *Nature* **412**, 58 (2001).
- [212] R. Matzdorf, Z. Fang, A. Ismail, J.D. Zhang, T. Kimura, Y. Tokura, P. Terakura, E.W. Plummer. *Science* **289**, 746 (2000).
- [213] K. Shen, A. Damascelli, D.H. Lu, N.P. Armitage, F. Ronning, D.L. Feng, C. Kim, Z.-X. Shen. *Phys. Rev. B* **64**, 180 502 (2001).
- [214] T. Kirkpatrick, D. Belitz, T. Vojta, R. Narayanan. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 127 033 (2001).
- [215] M.W. Walker, K.V. Samokhin. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 207 001 (2001).
- [216] K. Machida, T. Ohmi. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 05 850 (2001).
- [217] N. Karchev. *Cond-matter/0212520* (2002).
- [218] Z.A. Ren, G.C. Che, S.L. Jia, Y.M. Ni, Z.X. Zhao. *Physica* **C371**, 1 (2002).
- [219] J.Q. Li, L.J. Wu, J.L. Li, Y. Zhu. *Phys. Rev. B* **65**, 052 506 (2002).
- [220] S.Y. Li, X.H. Fan, X.D. Chen, C.H. Wang, W.Q. Mo, K.Q. Ruan, Y.M. Xiong, X.G. Luo, H.T. Zhang, L. Li, Z. Sun, L.Z. Cao. *Phys. Rev. B* **64**, 132 505 (2001).
- [221] L.D. Cooley, X. Song, J. Jiang, S.F. Babcock, D.C. Larbalestier, T. He, K.A. Regan, R.J. Cava. *Phys. Rev. B* **65**, 214 518 (2002).
- [222] Q. Huang, T. He, K.A. Regan, N. Rogado, M. Hayward, M.K. Haas, M. Inumaru, R.J. Cava. *Physica* **C363**, 215 (2001).
- [223] S.Y. Li, W.Q. Mo, M. Yu, W.H. Zheng, C.H. Wang, Y.M. Xiong, R. Fan, H.S. Yang, B.M. Wu, L.Z. Cao, X.H. Chen. *Phys. Rev. B* **65**, 064 534 (2002).
- [224] M.Q. Tan, X.M. Tao, X.J. Xu, J.H. He, G.X. Ye. *Acta Phys. Sinica* **52**, 463 (2003).
- [225] A. Waelte, H. Rosner, M.D. Johannes, G. Fuchs, M. Mueller, A. Handstein, M. Knupfer, J. Fink, H. Fschrig. *Cond-matter/0208364* (2002).
- [226] G. Kinoda, M. Nishiyama, Y. Zhao, M. Murakami, N. Koshizuka, T. Hasegawa. *Jap. J. Appl. Phys., Part 2*, **40**, L1365 (2001).
- [227] M. Singer, T. Imai, T. He, M.A. Hayward, R.J. Cava. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 257 601 (2001).

- [228] А.Л. Ивановский, В.Г. Бамбуров. Инженерная физика *1*, 50 (2003).
- [229] A. Szajek. *J. Phys.: Cond. Matter.* **13**, L595 (2001).
- [230] И.Р. Шейн, Н.И. Медведева, А.Л. Ивановский. Письма в ЖЭТФ **74**, 127 (2001).
- [231] S.B. Dugdale, T. Jarlborg. *Phys. Rev. B* **64**, 100 508 (2001).
- [232] D.J. Singh, I.I. Mazin. *Phys. Ref. B* **64**, 140 507 (2001).
- [233] J.H. Shim, S.K. Kwon, B.I. Min. *Phys. Rev. B* **64**, 100 510 (2001).
- [234] H. Rosner, R. Weht, M.D. Johannes, W.E. Pickett, E. Tosatti. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 7001 (2002).
- [235] I.G. Kim, J.I. Lee, A.J. Freeman. *Phys. Rev. B* **65**, 064 525 (2002).
- [236] J.L. Wang, Y. Xu, Z. Zeng, Q.Q. Zheng, H.Q. Lin. *J. Appl. Phys.* **91**, 8504 (2002).
- [237] M.A. Hayward, M.K. Haas, A.P. Ramirez, T. He, K.A. Regan, N. Rogado, K. Inumaru, R.J. Cava. *Solid State Commun.* **119**, 491 (2001).
- [238] Z. Ren, G. Che, S.L. Jia, H. Chen, Y.M. Ni, Z.X. Zhao. *Sci. China Ser. A.* **44**, 1205 (2001).
- [239] И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский. ЖСХ **43**, 180 (2001).
- [240] X.G. Wang, H.M. Weng, L.M. Dong. *Chinese Phys. Lett.* **19**, 1522 (2002).
- [241] K. Voelker, M. Sigrist. *Cond-matter/0208367* (2002).
- [242] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, E.Z. Kurmaev, A. Moewes, S. Chiuzbian, L.D. Finkelstein, M. Neumann, Z.A. Ren, G.C. Che. *Phys. Rev. B* **66**, 024 520 (2002).
- [243] C.M. Granada, C. da Silva, A.A. Gomes. *Solid State Commun.* **122**, 269 (2002).
- [244] J.H. Shim, S.K. Kwon, B.I. Min. *Cond-matter/0110448* (2001).
- [245] T.G. Kumary, J. Janaki, A. Mani, S. Mathi Jaya, V.S. Sastry, Y. Hariharan. T.S. Radhakrishnan, M.C. Valsakumar. *Phys. Rev. B* **66**, 064 510 (2002).
- [246] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes.* Academic Press, San-Diego (1996).
- [247] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes.* Imperial College Press. London (1998).
- [248] *The Science and Technology of Carbon Nanotubes / Ed. by K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fuku.* Elsevier, Oxford (1999).
- [249] P.J.F. Harris. *Carbon Nanobutes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century.* Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [250] А.Л. Ивановский. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (1999).
- [251] P. Moriarty. *Rep. Progr. Phys.* **64**, 297 (2001).
- [252] А.В. Елецкий. УФН **172**, 401 (2002).
- [253] P.M. Ajayan, O.Z. Zhou. *Carbon Nanotubes* **80**, 391 (2001).
- [254] R. Tenne. *Prog. Inorg. Chem.* **50**, 269 (2001).
- [255] M. Kociak, A.Y. Kasumov, S. Gueron, B. Reulet, I. Khodos, Y.B. Gorbatov, V.T. Volkov, L. Vaccarini, H. Bouchiat. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2416 (2001).
- [256] Z.K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, G.H. Wen, G.D. Li, J.N. Wang, C.T. Chan, P. Sheng. *Science* **292**, 2463 (2001).
- [257] J. Gonzales. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 76 403 (2002).
- [258] R.F. Service. *Science* **292**, 45 (2001).
- [259] А.Л. Ивановский. Успехи химии **71**, 203 (2002).
- [260] A. Quandt, A.Y. Liu, I. Boustani. *Phys. Rev. B* **64**, 5422 (2001).
- [261] Л.А. Чернозатонский. Письма ЖЭТФ **74**, 369 (2001).
- [262] I. Boustani. *Inter. J. Quantum Chem.* **52**, 1081 (1994).
- [263] I. Boustani. *Surface Sci.* **370**, 355 (1997).
- [264] I. Boustani. *Phys. Rev. B* **55**, 16 426 (1997).
- [265] I. Boustani, A. Quandt. *Europhys. Lett.* **39**, 527 (1997).
- [266] I. Boustani. *J. Solid State Chem.* **133**, 182 (1997).
- [267] I. Boustani, A. Quandt. *Comput. Mater. Sci.* **11**, 132 (1998).
- [268] M.K. Sabra, I. Boustani. *Europhys. Lett.* **42**, 611 (1998).
- [269] I. Boustani, A. Quandt, A. Rubio. *J. Solid State Chem.* **154**, 269 (2000).
- [270] I. Boustani, A. Rubio, J.A. Alonso. *Chem. Phys. Lett.* **311**, 21 (1999).
- [271] V.V. Ivanovskaya, A.N. Enyachin, A.A. Sofronov, Yu.N. Makurin, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii. *J. Mol. Struct.-TEOСHEM* **625**, 9 (2003).
- [272] В.В. Ивановская, А.Н. Еняшин, А.А. Софронов, Ю.Н. Макурин, Н.И. Медведева, А.Л. Ивановский. Теорет. и эксперим. химия **39**, 33 (2003).
- [273] 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).
- [274] C.J. Otten, O.R. Lourie, M.F. Yu, J.M. Cowley, M.J. Dyer, R.S. Ruoff, W.E. Buhro. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4564 (2002).
- [275] O.G. Schmidt, K. Eberl. *Nature* **410**, 168 (2001).
- [276] V.Y. Prinz, A.V. Chekhovskiy, V.V. Preobrazhenskii, B.R. Semiyagin, A.K. Gutakovskiy. *Nanotechnology* **13**, 321 (2002).
- [277] C. Deneke, C. Muller, N.Y. Jin-Phillipp, O.G. Schmidt. *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 1278 (2002).
- [278] В.Г. Бамбуров, В.В. Ивановская, А.Н. Еняшин, И.Р. Шейн, Н.И. Медведева, Ю.Н. Макурин, А.Л. Ивановский. ДАН **388**, 1 (2003).