

Борокарбиды интерметаллидов: электронное строение, химическая связь, свойства

А.Л.Ивановский

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (343) 274–4495*

В 1994 г. обнаружено явление сверхпроводимости для ряда борокарбидов интерметаллидов состава $\text{LnM}_2\text{B}_2\text{C}$, где Ln — редкоземельные металлы, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$. Это открытие стимулировало многочисленные работы по синтезу новых четырехкомпонентных борокарбидных фаз и твердых растворов на их основе, изучению их кристаллохимических, магнитных, сверхпроводящих, транспортных свойств. Практически одновременно начаты исследования фундаментальных электронных свойств и специфики химической связи в борокарбидах интерметаллидов. Обобщены основные результаты теоретических и экспериментальных исследований в указанных направлениях. Библиография — 179 ссылок.

Оглавление

I. Введение	403
II. Фазовые соотношения в системах $\text{Ln}-\text{M}-\text{B}-\text{C}$	404
III. Электронная структура немагнитных сверхпроводников $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	405
IV. Химические связи в борокарбидах интерметаллидов	407
V. Влияние состава металлических и металлоидных подрешеток на зонную структуру фаз $\text{LnM}_2\text{B}_2\text{C}$ и твердых растворов на их основе	408
VI. Зонная структура «двухслойных» борокарбидов LnNiBC и твердых растворов на их основе	413
VII. Электронное строение и некоторые физико-химические свойства борокарбидов интерметаллидов	414
VIII. Спектроскопические исследования электронной структуры борокарбидов интерметаллидов	417
IX. Заключение	419

I. Введение

В 1994 г. произошло замечательное открытие в физикохимии малоизученного класса многокомпонентных интерметаллических соединений — борокарбидов интерметаллидов (БКИ): был обнаружен эффект сверхпроводимости в системах $\text{Y}-\text{Pd}-\text{B}-\text{C}$ и $\text{Lu}-\text{Ni}-\text{B}-\text{C}$. В работах ^{1–3} сообщалось о наличии сверхпроводящего перехода при 23 К для гетерофазного образца состава $\text{YPd}_5\text{B}_3\text{C}_{0.3}$ и при 16 К для однофазного борокарбида $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

Борокарбиды интерметаллидов сразу привлекли внимание исследователей, поскольку явились первыми из известных сверхпроводящих четырехкомпонентных интерметаллических систем, не содержащих ионов меди и кислорода. Указанные фазы включали в качестве компонентов никель или палладий. Между тем было хорошо известно, что присутствие ферромагнитного никеля в составе соединений приводит к подавлению их сверхпроводящих свойств, а среди изученных сверхпроводников лишь очень немногие содержат в своем составе заметные количества палладия (например, PdH_x , металлический палладий, насыщенный ионами бора,

углерода, некоторые гидрированные сплавы Pd с d-металлами — Cu, Ag, Au, Nb, Mo, W.⁴

Обнаружение сверхпроводимости в никельсодержащих БКИ стимулировало активный поиск иных многокомпонентных фаз, включающих магнитные ионы переходных металлов. К настоящему времени имеются сведения о синтезе сверхпроводящих силицидов и карбидов интерметаллидов — LaNiSi , LaNiC_2 , $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$, $\text{Tm}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$.^{5–8}

Для начального этапа экспериментального изучения БКИ характерно стремление расширить класс известных четырехкомпонентных фаз типа $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ путем замены Lu на магнитные ионы редкоземельных металлов (РЗМ), а также определить критическую температуру сверхпроводящего перехода (T_c) для получаемых соединений. Такого рода исследования были проведены для БКИ, включающих Tm ($T_c \approx 10.8 \text{ K}$), Er ($T_c \approx 10.5 \text{ K}$), Ho ($T_c \approx 8.5 \text{ K}$), Dy ($T_c \approx 6.2 \text{ K}$).^{9–14} Сходные попытки «химического модифицирования» сверхпроводящих свойств предпринимались при замене типа переходного металла (ПМ). Установлено, в частности, что для $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_c \approx 15.6 \text{ K}$)² указанные замещения существенно влияют на величину T_c , составляющую для платины 10.0,¹⁵ для палладия 23.0,^{16,17} для кобальта 0.0 К.¹⁸

К этому же периоду относится еще одно замечательное открытие. При изучении свойств БКИ, содержащих ионы магнитных РЗМ (Pr, Dy, Ho, Er, Tb, Tm и др.),^{19–25} установлено, что данные соединения являются уникальным классом магнитных сверхпроводящих материалов с близкими по величине температурами магнитного упорядочения — температурами Нееля (T_N) и сверхпроводящего перехода. В этом отношении аналогов БКИ в настоящее время не существует.

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

Дата поступления 23 июля 1997 г.

Современный этап исследований БКИ характеризуется как поиском новых четырехкомпонентных фаз, в которых металлическую подрешетку составляют актиноиды (например, фазы в системах $U-M-B-C$ ($M = Ni, Pd, Pt$)),^{26–29} попытками синтеза боронитридов интерметаллидов,^{30, 31} так и стремлением более гибко варьировать состав и свойства БКИ за счет легирования их подрешеток конечной (переменной) концентрацией допантов. В качестве допантов выступают, как правило, переходные металлы (M'). Интенсивно изучаются концентрационные зависимости физико-химических характеристик твердых растворов (ТР) типа $Ln(M_{1-x}M'_x)_2B_2C$ (см.^{32–35}) или $LnM_{1-x}M'_xBC$.^{36, 37} Для воздействия на структуру кристаллов привлекают также методы термобарохимии.³⁶ Обращается внимание на влияние возможных режимов обработки образцов (например, отжига) на их свойства. В целом в большинстве экспериментальных работ доминирует изучение природы сверхпроводящих, магнитных, кинетических свойств БКИ и путей их направленного регулирования.

Для каждой группы сверхпроводящих материалов (высокотемпературные сверхпроводящие купраты, фуллериты, фазы Шевреля, соединения типа A-15 и др.) характерны особенности кристаллического строения и структуры энергетических зон. Поэтому естественной явилась постановка серии работ по изучению специфики электронных состояний в БКИ, которая была начата практически одновременно с открытием сверхпроводимости в борокарбидных фазах.

В обзоре проанализированы данные об электронных энергетических спектрах (ЭЭС) и природе химической связи в БКИ, полученные к настоящему времени с привлечением вычислительных методов квантовой химии твердого тела и экспериментальных спектроскопических методик. Рассмотрены попытки интерпретации наблюдаемых физико-химических свойств БКИ с позиций их электронного строения.

II. Фазовые соотношения в системах $Ln-M-B-C$

Подробные исследования фазовых равновесий в системах $Ln-M-B-C$ к настоящему времени отсутствуют; сведения о фазовых соотношениях в этих системах и вероятных структурах образующихся в них соединений до сих пор малочисленны и носят предварительный характер.³⁸

В первых работах в качестве сверхпроводящих были идентифицированы фазы $LuNi_2B_2C$, YNi_2B_2C и YPd_2B_2C , а также родственная им фаза $LuNiBC$.^{1–3} Усилия синтетиков были сосредоточены на получении серии изоструктурных соединений в подобных системах. К настоящему времени синтезированы фазы $LnNi_2B_2C$ для большинства 4f-элементов, а также Y, Sc.^{1–3, 9–14, 39, 40} При полном замещении Ni на Pd, Pt, Rh, Ir соответствующие соединения оказываются термодинамически стабильными лишь для лантаноидов начала ряда.^{1, 15, 40} Что касается борокарбидов состава $LnMBC$, то попытки синтеза изоструктурных фаз при различной комбинации редкоземельных и переходных металлов позволили достаточно надежно установить лишь существование борокарбидов $LuNiBC$ и $YNiBC$, тогда как стабильных однофазных образцов, включающих La, Ce и Ni, Co, Cu, получить не удалось.^{9, 36, 41, 42}

Изучение кристаллических структур борокарбидов $LuNi_2B_2C$ и $LuNiBC$ впервые проведено в работе⁹. Их фрагменты представлены на рис. 1; некоторые кристаллографические параметры приведены в табл. 1. Структуру $LuNi_2B_2C$ можно рассматривать как модифицированный «заполненный» вариант объемноцентрированной тетрагональной (ОЦТ) структуры типа $ThCr_2Si_2$ (см.³⁸) с пространственной группой $I4/mmm$, составленной чередующимися слоями Ni_2B_2 (где атомы Ni имеют тетраэдрическую коорди-

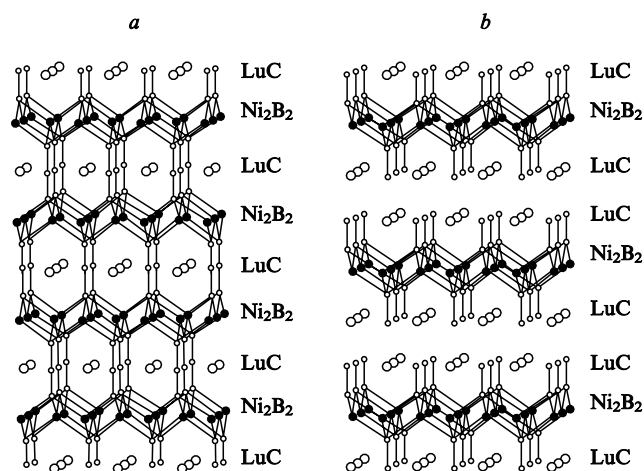


Рис. 1. Кристаллические структуры борокарбидов.⁹
a — $LuNi_2B_2C$; b — $LuNiBC$.

нацию) и плоскими сетками LuC с атомным упорядочением по типу упорядочения в каменной соли.

Для борокарбида $LuNiBC$ слои Ni_2B_2 разделены двумя LuC-сетками, однако отдельные межатомные расстояния для обеих фаз оказываются весьма близкими (см. табл. 1).

По классификации, предложенной в статье³⁷, фазы LnM_2B_2C имеют простейшую (в данном ряду соединений) кристаллическую структуру с чередующимися слоями M_2B_2 и LnC (так называемые «однослойные» фазы) и могут быть описаны общей формулой $(LnC)_n(MB)_m$, где $n = 1, m = 2$. Соединения $LnMBC$ относятся к «двухслойным» фазам ($n = 2, m = 2$). Авторами работ^{9, 37} предполагается возможность существования для обсуждаемых систем протяженных гомологических рядов с переменным содержанием сеток LnC -фазы $(LnC)_n(MB)_2$, слоев M_2B_2 -фазы — $(LnC)(MB)_{m+2}$ и их комбинаций — фазы $(LnC)_n(MB)_{m+2}$. Экспериментальные подтверждения существования таких соединений в настоящее время нет.

Исследование структуры $LuNi_2B_2C$ -фаз показывает,⁹ что в зависимости от ионного радиуса лантаноида $r(Ln)$,^{43, 44} в отличие от ожидаемого эффекта стандартного лантаноидного сжатия по правилу Вегарда, наблюдаются практически линейные изменения констант a и c ОЦТ-решетки (рис. 2). Исключением является $CeNi_2B_2C$, что объясняется перемен-

Таблица 1. Кристаллографические параметры $LuNi_2B_2C$ и $LuNiBC$.

Параметр	$LuNi_2B_2C$	$LuNiBC$
Группа симметрии	$I4/mmm$	$P4/nmm$
Параметр элементарной ячейки, Å		
a	3.4639	3.4985
c	10.6313	7.7556
Объем элементарной ячейки, Å ³	127.56	94.93
Число формульных единиц на элементарную ячейку	2	2
Атомные позиции x, y, z для элемента		
Lu	0, 0, 0	1/4, 1/4, 0.1602
Ni	1/2, 0, 1/4	3/4, 1/4, 1/2
B	0, 0, 0.3621	3/4, 3/4, 0.1523
C	1/2, 1/2, 0	3/4, 3/4, 0.3489
Межатомное расстояние, Å		
Lu — C	2.449	2.475
Lu — B	2.855	2.867
Ni — B	2.10	2.11
Ni — Ni	2.449	2.474
B — C	1.47	1.52

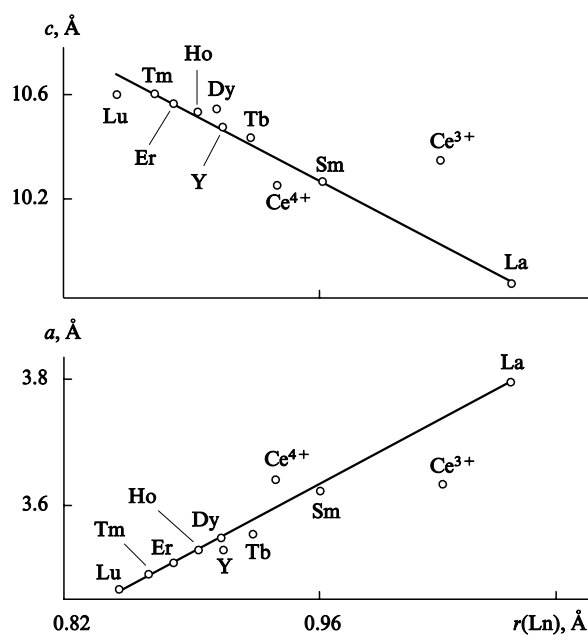


Рис. 2. Зависимость параметров ОЦТ-решетки $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -фаз от ионного радиуса лантаноида.

ной (или смешанной) валентностью церия ($\text{Ce} \sim 3.75$), обусловленной гибридизацией его 4f-оболочки с состояниями валентной зоны кристалла.^{45–47}

Наиболее подробное исследование кристаллохимических свойств фаз $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) (табл. 2) выполнено методом нейтронной дифракции.⁴⁷ С ростом радиуса лантаноида межатомные расстояния $\text{Ln}-\text{C}$ и $\text{Ln}-\text{B}$ заметно увеличиваются. В результате толщина слоя NiB_2 уменьшается, а составляющие его тетраэдры NiB_4 искажаются. Поскольку расстояния $\text{Ni}-\text{B}$ меняются мало, наиболее заметно будут изменяться углы связи в NiB_4 -фрагментах (табл. 2). Наименее «восприимчивы» к значениям $r(\text{Ln})$ оказываются межатомные расстояния $\text{B}-\text{C}$, что объясняется⁴⁷ наиболее сильными межчастичными взаимодействиями в группировках $\text{C}-\text{B}-\text{C}$ (см. ниже).

Отметим, что резко анизотропная, квазидвумерная (2D) структура БКИ, на первый взгляд, может свидетельствовать о подобии природы и механизма сверхпроводимости в данных фазах и высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) 2D-купратах. Такое подобие кажется реальным особенно с учетом предположений,^{48,49} что частичную замену в купратах атомов меди на атомы иных переходных металлов, а кислорода — на более электроположительные

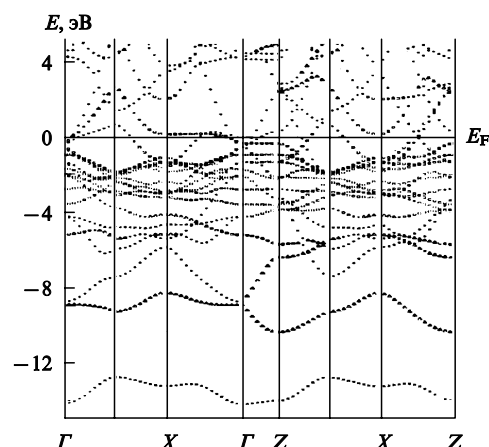


Рис. 3. Зонная структура $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$.⁵⁰

ионы (N, C, B) в ряде случаев следует рассматривать как фактор, прогностически благоприятствующий возникновению сверхпроводимости. Однако сразу заметим, что накопленные к настоящему времени данные о специфике электронного строения БКИ опровергают возможность упомянутой аналогии.

III. Электронная структура немагнитных сверхпроводников $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Первый численный расчет электронных состояний $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ выполнен Маттхейсом⁵⁰ в рамках формализма функционала локальной электронной плотности (ФЛЭП) скалярно-релятивистским методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ).^{51,52} Обменно-корреляционные эффекты учтены с помощью интерполяционной формулы Вигнера.⁵³

Дисперсионные зависимости $E(k)$ представлены на рис. 3. Наиболее низкоэнергетическая зона образована $\text{C}2s$ -состояниями. Разрешенные состояния в интервале от -10 эВ до уровня Ферми формируются вкладами (с повышением энергии) $\text{B}2s$ -, $\text{B}2p$ - $\text{C}2p$ - и $\text{Ni}3d$ -состояний. Уровень Ферми пересекает зоны $\text{Ni}3d$ -типа, частично «захватывая» (в точке Γ) нижнюю часть $\text{Lu}(d_{x^2-y^2})$ -подзоны. Основной вклад в формирование прифермиевского максимума ($N(E_F)$) вносят $\text{Ni}3d$ -состояния: 2.4 состояния на 1 эВ для переходного металла, что примерно вдвое больше соответствующего значения для меди в случае ВТСП-купрата La_2CuO_4 ,⁵⁴ но близко к $N(E_F)$ для ванадия в «обычном» A-15 сверхпроводнике V_3Si .⁵⁵ Поэтому автор статьи⁵⁰ делает вывод, что

Таблица 2. Структурные параметры фаз $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$.⁴⁷

Параметр	$\text{CeNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$
a , Å	3.638	3.707	3.678	3.554	3.534	3.513	3.502	3.487	3.478
c , Å	10.227	9.999	10.081	10.435	10.488	10.528	10.558	10.586	10.607
V , Å ³	135.346	137.383	136.370	131.778	130.999	130.271	129.48	128.682	128.323
$\text{Lu}-\text{B}$, Å	2.972	3.012	2.995	2.921	2.907	2.896	2.885	2.888	2.877
$\text{Lu}-\text{C}$, Å	2.572	2.621	2.601	2.512	2.499	2.487	2.476	2.469	2.459
$\text{Ni}-\text{B}$, Å	2.109	2.113	2.111	2.101	2.101	2.101	2.100	2.095	2.091
$\text{B}-\text{C}$, Å	1.489	1.489	1.485	1.489	1.485	1.483	1.481	1.485	1.483
$\text{B}_I-\text{Ni}-\text{B}_{II}$, град	104.85	103.33	103.93	106.53	107.02	107.41	107.74	107.92	107.92
$\text{B}_I-\text{Ni}-\text{B}_I$, град	119.16	122.61	121.25	115.55	114.51	113.69	113.03	112.64	112.64

Примечание. Позиции атомов в ячейке: Ln (0, 0, 0), Ni (1/2, 0, 1/4), B (0, 0, z), C (1/2, 1/2, 0), B_I (x, y, z), B_{II} (1/2 + x , 1/2 + y , 1/2 - z).

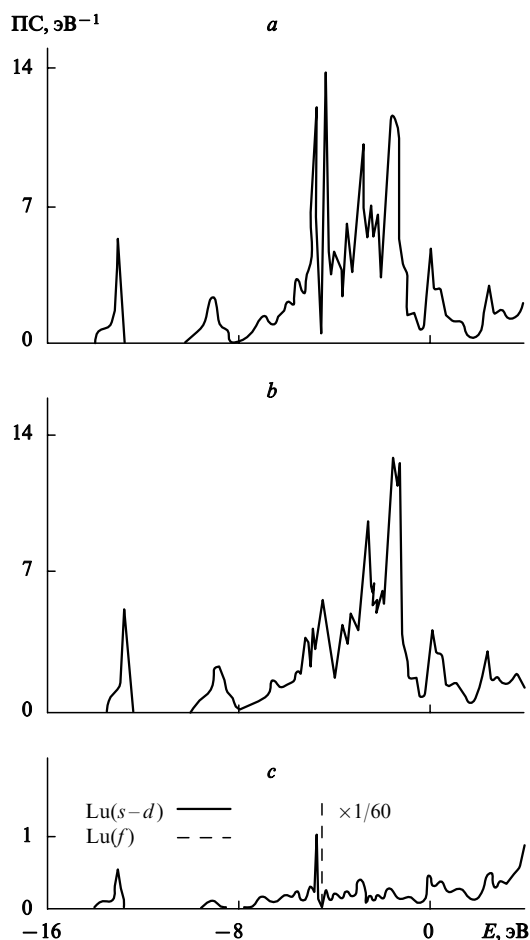


Рис. 4. Энергетическое распределение полных плотностей состояний $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (a), $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (b) и парциальных (s - f)-состояний лютеция в $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (c). Расчет методом ЛППВ.⁵⁰

$\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ должен быть отнесен к «традиционным» сверхпроводникам с известной зависимостью $T_c - N(E_F)$ (или $T_c - \gamma$, где γ — электронная теплоемкость).

Практически одновременно с выполнением расчета⁵⁰ проведены эксперименты по измерению γ для $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LaPt}_{1.7}\text{Au}_{0.3}\text{B}_2\text{C}$,⁵⁷ причем значения γ оказались близкими к величинам γ для соединений типа A-15.

При анализе распределения валентных s -, p -, d -состояний лютеция (рис. 4), отмечено,⁵⁰ что их вкладами в формирование $N(E_F)$ пренебрегать нельзя, в отличие, например, от ВТСП-купрата лантана.⁵⁴ В прифермиевской части спектра $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ присутствуют все пять $\text{Ni}3d$ -подзон.⁵⁰ Вклады состояний d_{xy} , $d_{yz, zx}$ в $N(E_F)$ лишь на 16 и 6% превышают вклады $d_{x^2-y^2}$ - и $d_{3z^2-r^2}$ -состояний соответственно. Включение в валентный базис $\text{Lu}4f$ -уровней практически не меняет форму полной плотности состояний (ППС). В этом случае формы ППС для $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ подобны (см. рис. 4). Расчет последней выполнен с использованием следующих значений параметров решетки: $a = 3.53$, $c = 10.57 \text{ \AA}$.⁹

Судя по полученным результатам зонные спектры борокарбидов лютеция и иттрия не удовлетворяют критерию зонного спектра перспективных ВТСП-фаз,⁵⁸ в соответствии с которым необходимо наличие полузаполненной σ^* -зоны, образованной в результате взаимодействия вырожденных уровней анионов и катионов. В отличие от купратов, в которых соответствующие зоны располагаются в непосредственной близости от E_F , для борокарбидов $\text{Ni}3d - \text{B}2s$ - либо $\text{Ni}3d - \text{C}2p$ -зоны имеют иную энергетику, обусловленную спецификой межатомных σ -связей в тетрадрах NiB_4 .

Данные о структуре энергетических зон $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, полученные методом ЛППВ⁵⁹ в параметризации ФЛЭП^{60–63} для значений решеточных постоянных $a = 3.464$, $c = 10.631 \text{ \AA}$ и $z/c = 0.1379$, где z характеризует расположение атомов В над плоскостью Lu–C, в целом совпадают с данными работ^{58, 64}. Форма поверхности Ферми, найденная авторами статьи⁵⁹, оказалась достаточно сложной: составляющие ее сфероиды ($\text{Lu}d$ - и $\text{Ni}d - \text{B}2p$ -типа) центрированы в середине зоны Бриллюэна. Факт, что дисперсия соответствующих энергетических зон (как и в расчетах Маттхейса⁵⁰) сопоставима в атомных плоскостях и вдоль оси c , однозначно свидетельствует о трехмерной (3D) природе электронных энергетических спектров БКИ.

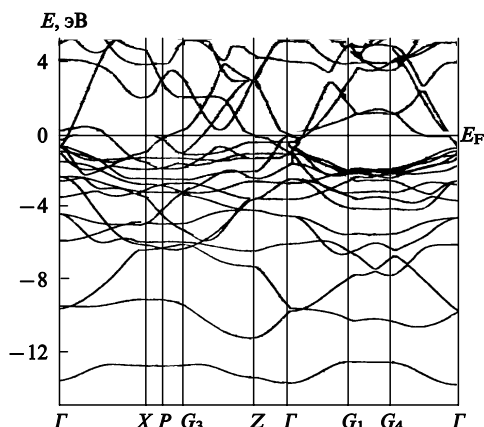
Особое внимание уделено⁵⁹ анализу структуры прифермиевских зон, ответственных за образование максимума плотности состояний на уровне Ферми. Его наличие связано с формированием плоских энергетических зон в направлении (110) (на рис. 3 — направление $\Gamma - X$), включающих разрыхляющие ($\text{Ni}d_{z^2} - \text{Ni}d_{z^2}$), связывающие ($\text{B}p - \text{Ni}d$) и примесные ($\text{Lu}d_{xz, yz}$) состояния. Приняв во внимание значительный вклад $\text{Ni}d$ -состояний в $N(E_F)$, можно предположить (по аналогии с известным ферромагнитным поведением металлического никеля или никеля в пленочном состоянии) стонеровскую неустойчивость данного пика для БКИ, однако результаты расчетов с учетом спиновых моментов^{65, 66} такого рода ферромагнитной нестабильности не показали.⁵⁹

Авторы работы⁵⁹ подчеркивают, что возникновение упомянутой прифермиевской $\text{Ni}3d$ -подобной зоны, отделенной от остальных занятых d -зон никеля, является одной из наиболее примечательных особенностей электронного спектра $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, и подробно исследуют ее генезис. С этой целью постепенно «заполняли» подрешетки «пустой» структуры ОЦТ-фазы соответствующими атомами. Расчеты изолированных монослоев Ni и Ni_2B_2 , сохраняющих их атомную геометрию в объеме $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, не привели к расщеплению $\text{Ni}d$ -подполосы, и лишь добавление мостиковых атомов углерода позволило зафиксировать возникновение резонансного пика плотности состояний $\text{Ni}3d$ -типа, отделенного от основной d -зоны никеля. Однако окончательно энергетика и структура прифермиевского максимума, присущего сверхпроводящему БКИ, формируется лишь в присутствии атомов лютеция, т.е. при коррекции Ni–C-взаимодействий с учетом связей углерод–лютеций.

Такого рода анализ не только еще раз подтверждает 3D-природу БКИ,[†] но и представляется важным в методологическом аспекте. Он показывает неприемлемость для трактовки сверхпроводящих эффектов в БКИ локальных моделей, учитывающих лишь ближнее окружение переходного элемента, как это делалось на первых этапах описания электронных энергетических спектров ВТСП-купратов (см. обзор⁶⁷). Поэтому применение кластерных методов квантовой химии к классу борокарбидов интерметаллидов требует особой осторожности, в частности, «сбалансированности» выбираемых фрагментов по отношению к стехиометрическому составу реальных БКИ-материалов. К аналогичному выводу приходят авторы работы⁶⁸, рассчитавшие зонную структуру $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ неэмпирическим методом псевдопотенциала.⁶⁹

Зонная структура ОЦТ-борокарбида $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ рассматривалась в исследованиях^{50, 70–73}. Дисперсионные зависимости $E(\mathbf{k})$ и распределения плотностей состояний для $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -фазы, установленные в работах^{50, 70–73}, хорошо согласуются между собой, несмотря на некоторые расхождения в численных оценках параметров ЭЭС, неизбежных при

[†] В образовании тонких особенностей прифермиевского интервала зонного спектра, ответственного за сверхпроводимость 3D-БКИ, принимают участие состояния всех атомов-компонентов, входящих в состав материала.

Рис. 5. Зонная структура $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Расчет методом ЛМТО.⁷¹

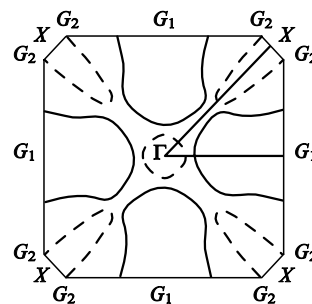
использовании различных методов и приближений принятых моделей. Поэтому при последующем описании особенностей электронной структуры $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ будут использоваться результаты работы⁷¹. Расчет выполнен самосогласованным линейаризованным методом «muffin tin» орбиталей (ЛМТО) с параметрами решетки $a = 3.527$ и $c = 10.5427$ Å.⁷⁴

Структура энергетических зон $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ представлена на рис. 5, некоторые параметры электронных состояний — в табл. 3. Авторы статьи⁷¹ обращают внимание на состав прифермиевских зон, включающих определяющие $\text{Ni}3d$ -вклады с заметной примесью $\text{Y}4d$ -, а также $\text{B}2p$ -, $\text{C}2p$ -состояний. Плоский характер зоны, пересекаемой уровнем Ферми в точке Γ , обуславливает возникновение на кривой ППС сингулярности типа сингулярности Ван Хова.⁷¹ Сечение поверхности Ферми плоскостью $k_z = 0$ зоны Брюллюэна иллюстрирует рис. 6. В формировании ее топологии принимают участие зоны (см. рис. 5), определяющие комбинацию электронных и дырочных состояний. В работе⁷¹ обращается внимание на значительную дисперсию энергий $\text{C}2p$ -подобных зон в направлении $\Gamma-Z$ и подчеркивается, что именно углероду принадлежит основная роль в образовании трехмерной природы данной фазы, тогда как для гипотетического БКИ с «пустой» C -подрешеткой следует ожидать квазидвумерного поведения.

В работах^{50, 59, 64, 68, 70–73} природа химической связи в БКИ подробно не анализировалась, а некоторые качественные заключения о доминировании того или иного типа взаимодействий делались на основе энергетических распределений локальных плотностей состояний (ЛПС), рассмотренных в работах^{75, 76}.

Таблица 3. Вклады отдельных состояний ($N_{s,p,d}$) в плотность состояний на уровне Ферми, заряды ($Q_{s,p,d}$) в «muffin-tin»-сферах для отдельных атомов в фазе $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и радиусы атомных сфер (R). Расчет методом ЛМТО.

Параметр	Y	Ni	B	C
N_s , состояние на 1 эВ	0.02	0.03	0.04	0.03
N_p , состояние на 1 эВ	0.07	0.22	0.18	0.14
N_d , состояние на 1 эВ	0.64	1.09	—	—
N_{s+p+d} , состояние на 1 эВ	0.73	1.34	0.22	0.17
Q_s , e	0.58	0.67	0.86	1.08
Q_p , e	1.18	0.87	1.58	2.48
Q_d , e	2.37	8.86	—	—
Q_{s+p+d} , e	4.13	10.22	2.44	3.56
R , ат. ед.	3.36	2.55	1.97	1.94

Рис. 6. Сечение поверхности Ферми $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ с ОЦТ-структурой плоскостью $k_z = 0$.⁷¹

IV. Химические связи в борокарбидах интерметаллидов

Природа формирования химических связей в БКИ и роль отдельных атомов и группировок рассмотрены в работах^{73, 77}. Основное внимание было уделено расчетам индексов локальных межатомных взаимодействий, таких как интегралы перекрывания (ИП) эффективных атомных орбиталей.

Полуколичественный анализ химического связывания для $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ выполнен⁷⁷ в рамках зонного варианта расширенного метода Хюккеля в приближении сильной связи.^{78, 79}

Диаграмма молекулярных орбиталей (МО) изолированной группировки B_2C^{2-} (рис. 7) иллюстрирует характер взаимодействия между атомами В и С, образующими соответствующие подрешетки в БКИ. Гибридизация $2s$ -, $2p$ -АО атомов В и С приводит к образованию шести МО типа σ , из которых две — связывающие, две — несвязывающие (σ_g и σ_u) и две имеют ярко выраженную разрыхляющую природу. Кроме того, система МО содержит вырожденные орбитали π -типа, отражающие связывающие ($1\pi_u$), несвязывающие (π_g) и разрыхляющие ($2\pi_u$) взаимодействия $p-p$ -состояний.

Энергетический интервал («запрещенная щель») между верхней несвязывающей (π_g) и нижней разрыхляющей ($2\pi_u$) МО зависит⁷⁷ от формального заряда, приписываемого группировке B_2C , он резко уменьшается при переходе от $(\text{B}_2\text{C})^{3-}$ к $(\text{B}_2\text{C})^{2-}$. Последующее уменьшение «запрещенной щели», отсутствующей в реальном БКИ-материале, связано

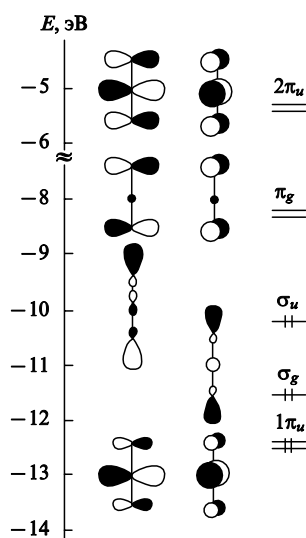
Рис. 7. Диаграмма МО группировки B_2C^{2-} в БКИ с ОЦТ-структурой типа ThCr_2Si_2 .

Таблица 4. Интегралы перекрытия и эффективные заряды атомов и группировок (q_{ef}) в $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

Пара атомов	ИП, е	Атом, группировка	q_{ef} , е
Ni—Ni	0.138	Lu	+1.48
Ni—B	0.304	Ni	−0.50
B—C	1.023	B	+0.35
Lu—B	0.072	C	−1.18
Lu—C	0.157	B ₂ C	−0.48

с образованием ковалентных взаимодействий металл—неметалл.

Численные оценки ИП и эффективных атомных зарядов (q_{ef}) приведены в табл. 4. Установлено существование сложного ионно-ковалентного типа взаимодействий в БКИ, существенно различных для отдельных интервалов энергетического спектра. В частности, в формировании прифермиевских состояний принимают участие гибридные σ -связывающие состояния Ni—B₂C, несвязывающие (π_g , σ_u) — для группировки B₂C с примесью разрыхляющих π -состояний Lu—C.

Природа образования отдельных межатомных связей в $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ обсуждалась⁷³ с привлечением метода дискретного варьирования — ФЛЭП^{80–82} в модели «внедренного кластера». Согласно этой модели, взаимодействие выбранного 71-атомного фрагмента ($[\text{Y}_{12}\text{Ni}_{15}\text{B}_{32}\text{C}_{12}]$, симметрия D_{2d}) с кристаллическим окружением учитывалось по схеме, разработанной авторами исследований^{83–85}. Обменно-корреляционный потенциал соответствовал потенциалу, предложенному Бартом и Хедином,⁸⁶ численный базис включал следующие АО: 4s, 4p, 4d, 5s, 5p для Y; 3s, 3p, 3d, 4s, 4p для Ni и 1s, 2s, 2p для B и C.

Заселенности АО и ИП для кластера в структуре $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ приведены в табл. 5. Согласно этим данным, в $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ атомы металлов находятся в катионном, а неметаллов — в анионном состоянии, причем наибольший зарядовый транспорт вероятен в плоских сетках в направлении Y → C. Что касается ковалентной составляющей связи, то, как и для $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, максимально заселенными оказываются парные связи B—C, заметно меньше заселены связи Ni—B, а Y—C-взаимодействия следует отнести к разрыхляющим. На картах распределения электронной плотности $\rho(r)$ (см.⁷³) четко прослеживается концентрация электронной плотности вдоль линий связи Ni—Ni (в плоскости xy), а также формирование связывающих состояний между атомными слоями никеля и иттрия и взаимодействий типа Ni—B₂C (плоскость yz).

Таблица 5. Заселенности (орбиталей), эффективные заряды атомов и ИП (е) для 71-атомного кластера в структуре $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Расчет методом дискретного варьирования.

Атом	Заселенность орбиталей			q_{ef}	Тип связи	ИП
	d	s	p			
Ni(1) ^a	9.06(3d)	0.38(4s)	0.52(4p)	+0.11	Ni(1)—B	0.64
Ni(2) ^b	9.11(3d)	0.41(4s)	0.39(4p)	+0.16	Ni(2)—B	0.66
Y	0.54(4d)	0.06(5s)	0.05(5p)	+2.49	Y—C	−0.18 ^c
B		0.82(2s)	2.53(2p)	−0.35	B—C	1.14
C		1.40(2s)	4.35(2p)	−1.75		

^a Центральный атом никеля в кластере.

^b Периферийные атомы никеля в кластере.

^c Знак минус соответствует разрыхлению связи.

V. Влияние состава металлических и металлоидных подрешеток на зонную структуру фаз $\text{LnM}_2\text{B}_2\text{C}$ и твердых растворов на их основе

Естественным продолжением работ по определению зонной структуры фаз $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ стало исследование влияния на электронные энергетические спектры БКИ состава их металлических и металлоидных подрешеток, когда в рамках исходной ОЦТ-структуры проводилось полное замещение одного или нескольких типов ионов на ионы иного сорта, либо рассматривалась переменная концентрация возможных примесей.

1. Фазы $\text{LnM}_2\text{B}_2\text{C}$ (M = Co, Cu, Pd, Pt)

Маттхейс с соавт.⁶⁴ выполнил ЛППВ-расчеты ЭЭС серии ОЦТ-фаз состава $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (Ln = La, Pr, Pm, ..., Tm, Lu). Структуры энергетических зон этих БКИ и обсуждавшихся выше $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ оказались подобными. Для всех исследуемых фаз валентная полоса (шириной ~14 эВ) содержит 18 занятых энергетических зон, в том числе 10 Ni3d-зон. Последние можно условно сгруппировать в две подполосы, располагающиеся в непосредственной близости и под уровнем Ферми. Для примера на рис. 8 приведена зонная структура $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Для данной фазы свободные 4f-состояния локализованы на ~3–4 эВ выше E_F .

Особое внимание авторы работы⁶⁴ уделили дисперсии прифермиевской sp -зоны (Γ_2 -, на рис. 8 выделена сплошной линией) в зависимости от структурных особенностей конкретных фаз, в частности, от геометрии тетраэдров NiB_4 . Расчеты (в соответствии с обсуждавшимися ранее экспериментальными данными) показывают, что в ряду соединений

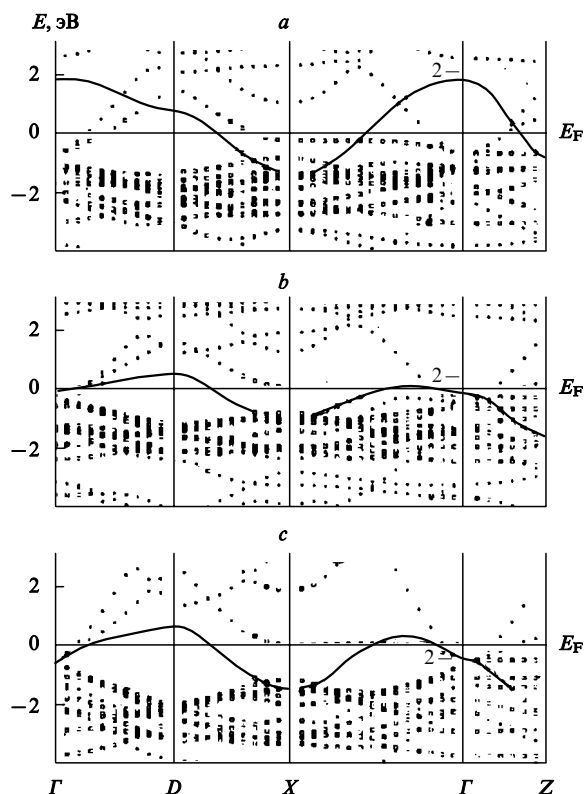


Рис. 8. Дисперсия энергетических зон вблизи уровня Ферми для $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (a), «идеального» $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (b) и $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (c). Сплошная линия — прифермиевская зона неметаллических sp -состояний.

$\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ постоянные решетки c и a меняются по-разному. С ростом атомного радиуса лантаноида происходит прогрессирующее искажение тетраэдров NiB_4 . Так, валентные углы α меняются от 108.7° (Lu) до 102.1° (La), что приводит к резкому (на ~ 2 эВ в точке Γ , см. рис. 8) изменению энергии и дисперсии sp -зоны, уменьшается степень ее заполнения, а это в свою очередь отражается на энергии и характере заполнения $\text{Ni}3d$ -зоны (вдоль направления $\Gamma-X$).

Авторы работы⁶⁴ утверждают, что эти различия в тонких особенностях энергетического распределения прифермиевских зон определяются не типом перестройки межатомных взаимодействий при замене $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$, а прежде всего структурным фактором — степенью искажения тетраэдра NiB_4 , возрастающей с увеличением ионного радиуса лантаноида. Для проверки сказанного был проведен расчет гипотетического «идеального» соединения $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$, содержащего слои, составленные правильными NiB_4 -тетраэдрами ($\alpha = 109.5^\circ$; $d(\text{Ni}-\text{B}) = 2.33 \text{ \AA}$), зонная структура которого оказалась близкой таковой для $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\alpha = 108.5^\circ$; $d(\text{Ni}-\text{B}) = 2.11 \text{ \AA}$). Существенно (на $\sim 90\%$) возрастает и $N(E_F)$ для «идеального» $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$, приближаясь по величине к $N(E_F)$ сверхпроводящего $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Предполагено,⁶⁴ что степень искажения NiB_4 -тетраэдров в $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -фазах, как и тетраэдров MB_4 ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pb}, \text{Ru}, \text{Ir}$) в других известных БКИ, можно направленно регулировать с использованием техники высоких давлений. В этом случае эксперименты по гидростатическому либо одноосному сжатию БКИ могут привести к обнаружению нетривиальных зависимостей T_c от параметров решетки для каждого конкретного материала.

В работе⁸⁷ проведен сравнительный анализ структуры энергетических зон $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LaPt}_2\text{B}_2\text{C}$. Энергетические спектры этих соединений (расчет методом ЛППВ) оказались подобными. Распределение прифермиевских состояний имеет выраженный 3D-характер и близко к изотропному, т.е. сверхпроводимость $\text{LaPt}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_c \simeq 11 \text{ K}$)⁴⁰ можно рассматривать в рамках обычного механизма Бардина–Купера–Шифера (БКШ) по аналогии, например, с B1-карбидами и нитридами переходных металлов.^{88,89} Основные особенности энергетического спектра $\text{LaPt}_2\text{B}_2\text{C}$ связаны с положением плоской зоны ($\Gamma(110)$) над уровнем Ферми (на ~ 0.4 эВ). Напомним, что в $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ соответствующая зона проходит в непосредственной близости от уровня Ферми и пересекает его. В результате для $\text{LaPt}_2\text{B}_2\text{C}$ максимум ПС прифермиевских полос оказывается сдвинут в область незанятых состояний, вследствие этого заметно уменьшается $N(E_F)$ для $\text{LaPt}_2\text{B}_2\text{C}$ в сравнении с $N(E_F)$ для $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, хотя вклады d -состояний Ni, Pt в $N(E_F)$ для обеих фаз сравнимы по величине. Отмеченные различия объясняются⁸⁷ увеличением ширины $\text{Pt}5d$ -зоны (по сравнению с $\text{Ni}3d$ -зоной) за счет роста гибридизации d -состояний платины с металлоидами (рост расщепления d -состояний), что, в свою очередь, определяется большей пространственной протяженностью d -орбиталей Pt, La в сравнении с d -орбиталями Ni, Lu. Автор статьи⁸⁷, используя представления о взаимосвязи T_c и $N(E_F)$ и модель жесткой полосы,^{4,88,89} предположил, что увеличение концентрации валентных электронов (КВЭ), например в результате частичного замещения углерода атомами более электроотрицательных металлоидов либо введения иного «электронного донора», может благоприятно влиять на изменение температуры перехода в сверхпроводящее состояние $\text{LaPt}_2\text{B}_2\text{C}$. Оптимальная концентрация «избыточных» электронов для данной фазы, при которой E_F совпадает с максимумом ПС, составляет ~ 1.2 электрона на ячейку.⁸⁷

Достаточно подробный анализ состава прифермиевских энергетических зон еще одного представителя ОЦТ-борокарбидов — $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ — проведен⁷⁰ методом сферических присоединенных волн (СПВ) в скалярно-релятивистской версии.⁶⁹ Как и для никельсодержащих борокарбидов Y, Lu,

Таблица 6. Числа заполнения (состояние на 1 эВ) валентных орбиталей в области $-0.2 \leq E_F \leq 0.2$ эВ для $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$. Расчет методом СПВ.

Атом	Числа заполнения							
	s	p_x, p_y	p_z	d_{xy}	$d_{xz, yz}$	$d_{3x^2-z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	общее значение
Y	0.02	0.01	0.05	0.09	0.26	0.09	0.15	0.67
Pd	0.03	0.08	0.31	0.19	0.15	0.13	0.14	1.03
B	0.06	0.07	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26
C	0.02	0.07	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19

для данного соединения установлено совпадение E_F с локальным пиком плотности состояний $N(E_F) = 3.26 \text{ эВ}^{-1}$, причем максимальные вклады в $N(E_F)$ вносят $\text{Pd}4d$ - и $\text{Y}4d$ -состояния (табл. 6). Из представленных в табл. 6 данных видно, что для иттрия происходит значительное заполнение d_{xz}, yz , для палладия — d_{xy} -орбиталей. В объеме кристалла атомы Y расположены в центре элементарной ячейки, атомы Pd — в позициях $(0, 1/2, 1/4)$ и $(1/2, 0, 1/4)$, атомные орбитали $\text{Y}d_{xz}, yz$ ориентированы одной из «лопастей» вдоль линии связи Y–Pd, а $\text{Pd}4d_{xy}$ — в направлении соседних атомов Pd. Значительная концентрация данных состояний вблизи E_F определяется их расщеплением на связывающие и разрыхляющие в результате межатомных (и межслоевых) взаимодействий. Такое расщепление еще раз свидетельствует в пользу 3D-природы электронных распределений в ОЦТ-борокарбидах.

Попытка учесть роль магнитного порядка в формировании энергетического спектра БКИ впервые предпринята при СПВ-расчетах ферромагнитного карбида $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$.⁷⁰ Основным эффектом при этом явилось расщепление прифермиевского пика ПС (на ~ 0.2 эВ) за счет прямого внутриатомного $4f-5d$ -обменного взаимодействия для атомов гадолиния. Предполагается, что в первом приближении для всех ферромагнитных $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ обменное расщепление пропорционально локальному магнитному моменту. Тогда, для всех атомов Ln величина данного расщепления будет существенно превышать ширину сверхпроводящей энергетической щели, оценка которой в рамках БКШ-теории для $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ дает значение $\Delta E \simeq 0.05$ эВ, т.е. сверхпроводимость возможна лишь при антиферромагнитном упорядочении спинов.

С целью выяснения тенденций в заполнении прифермиевских состояний в работе⁷⁰ проведен расчет гипотетических идеальных ОЦТ-кристаллов $\text{LuCo}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{LuCu}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LuCo}_2\text{B}_2\text{B}$, межатомные расстояния для которых считались одинаковыми и равными соответствующим величинам для $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($a = 3.4639$, $c = 10.6313 \text{ \AA}$). На основании расчета сделан вывод,⁷⁰ что модель жесткой полосы будет давать вполне приемлемые результаты при описании изменения $N(E_F)$ в случае химического модифицирования состава БКИ.

2. Фазы $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$)

На примере $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{X}$ рассмотрено влияние переменной концентрации валентных электронов за счет замены атомов углерода иными атомами на заполнение прифермиевских состояний и положение уровня Ферми ОЦТ-борокарбидов. Расчеты гипотетических фаз $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{B}$, $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{N}$ и $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{O}$ проведены методом ЛМТО.

Установлено,⁷¹ что структура валентных полос существенно зависит от состава X-подрешетки. Энергия связи квазиостовных $\text{X}2s$ -зон растет в ряду: $\text{B} < \text{C} < \text{N} < \text{O}$ и составляет приблизительно 10, 13, 17 и 21 эВ соответственно. Сходную последовательность имеет и энергетическое положение $\text{X}2p$ -подобных подполос. Наибольшее

внимание авторы работы⁷¹ уделяли относительному положению E_F и прифермиевского максимума ПС. Показано, что для $X = V$ уровень Ферми расположен ниже, а для «боронитрида» и особенно «борооксида» — выше максимума данного пика. Оценки $N(E_F)$ дают следующие значения: 1.7; 4.0; 2.8; 1.0 состояние на 1 эВ для YNi_2B_2X , где $X = V, C, N$ и O соответственно. Это, по мнению авторов работы⁷¹, указывает на максимальную сверхпроводимость борокарбида.

Естественно, что принятые⁷¹ допущения (прежде всего постоянство параметров решетки для всех фаз) позволяют рассматривать полученные результаты лишь на качественном уровне, особенно с учетом имеющихся данных (см. выше) о существенной роли $B-C$ -взаимодействий в формировании кристаллической структуры БКИ. Очевидно, что постановка вопроса о теоретическом моделировании воздействия легирования неметаллической подрешетки БКИ на их зонную структуру и тем более свойства требует прежде всего проведения корректных расчетов энергетических параметров такого рода процессов замещения, оценки стабильности образующихся твердых растворов, прямых вычислений величин постоянных решеток.

3. Твердые растворы замещения $Y(Ni_{1-x}M_x)_2B_2C$ ($M = Fe, Co, Ru$)

Выше рассматривались особенности электронного строения «идеальных» четырехкомпонентных ОЦТ-фаз LnM_2B_2X в зависимости от состава их подрешеток. Соответствующие узлы в таких подрешетках занимали РЗМ, ПМ и $2p$ -атомы одного сорта.

Гораздо более гибкое воздействие на свойства БКИ может быть оказано при частичном замещении атомов какой-либо подрешетки «родственными» атомами иного сорта с образованием пятикомпонентных (и более сложных) твердых растворов замещения.

Первые расчеты подобных систем начаты недавно (1996 г.) в рамках кластерной модели.⁷³ Прежде чем обратиться к результатам расчетов, вкратце рассмотрим экспериментальные исследования свойств упомянутых твердых растворов, в которых обсуждаются параметры электронных спектров многокомпонентных сплавов.

Уже в первых численных расчетах БКИ было показано, что в формировании прифермиевской полосы определяющую роль играют d -состояния переходного металла, тогда как плотность состояний электронов проводимости, генетически связанных с редкоземельными ионами, достаточно мала. Отсюда, наиболее «выразительными» будут эффекты легирования подрешетки переходного металла; поэтому в большинстве работ в качестве исходной матрицы использовались достаточно изученные фазы YNi_2B_2C , $LuNi_2B_2C$, а допанты выступали $3d$ -, $4d$ -переходные металлы (Co, Cu, Fe, Rh, Pd и др.).

Шмидт с соавт.⁹⁰ синтезировал однофазные образцы $Y(Ni_{1-x}Co_x)_2B_2C$ ($0 \leq x \leq 1$) и изучил зависимости T_c данных сплавов от концентрации примеси (Co). Установлено, что при увеличении x происходит резкое уменьшение T_c от ~ 15 К (для исходного YNi_2B_2C) до ~ 1.2 К ($x \approx 0.2$). В работах^{70, 71} данный эффект качественно объяснен в рамках модели жесткой полосы с учетом зонных расчетов для матрицы,^{70, 71} когда уменьшение КВЭ при введении кобальта будет инициировать понижение $N(E_F)$.

Другая интерпретация может быть дана с позиций теории немагнитных резонансных состояний Кайзера.⁹¹ Согласно этой теории изменение T_c предложено соотносить с резонансным рассеянием электронов проводимости и кулоновским взаимодействием между локализованными d -состояниями. В этом случае зависимость T_c от концентрации примеси (x) может быть найдена в виде:⁹²

$$T_c(x) = T_c(0) \exp\left(-\frac{Ax}{1 - Bx}\right),$$

где коэффициенты A и B являются функциями от ЛПС на уровне Ферми для матрицы и примеси ($N_{in}(E_F)$) соответственно, параметра электрон-фононной связи, λ и эффективного межатома кулоновского отталкивания U_{ef} . Экспериментально наблюдаемая зависимость T_c может быть воспроизведена, если принять $U_{ef} = 9 \cdot 10^{-2}$ эВ, $N_{in}(E_F) = 11.8$ состояние на 1 эВ·атом·спин, а «критическая» концентрация примеси (20 ат.%) может быть получена при $N(E_F) = 0.2$ состояние на 1 эВ·атом·спин и $\lambda = 2.6$ (см.⁵⁹). Значения величин $N(E_F)$ и λ по порядку близки к таковым для подобных по структуре смешанных сплавов $Lu_2(Fe_{1-x}Co_x)_3Si_5$.⁹³

Влияние на T_c сплавов $Y(Ni_{1-x}M_x)_2B_2C$ замещения Ni на Co и Cu изучалось в работе¹⁸. Синтезированные образцы на $\sim 95\%$ содержали ОЦТ-фазу с незначительными добавками Y_5C_6 , YB_2C_2 , YNi_2 и Ni_3C . Отмечена ограниченная растворимость меди в исходном борокарбиде. При введении в состав YNi_2B_2C примеси меди параметры решетки увеличиваются (исходные значения $a = 3.526$ и $c = 10.538$ Å совпадают с установленными в работах^{94, 95}), при введении кобальта — наоборот, происходит их уменьшение.

Введение Co или Cu в состав YNi_2B_2C приводит к понижению T_c , причем для кобальта этот эффект заметнее ($dT_c/dx = -45$ К для Co и $dT_c/dx = -19$ К для Cu в области $x \leq 0.2$). При больших концентрациях примесей на зависимость $T_c(x)$ оказывает влияние неоднородность синтезированных образцов.

Рассмотрено несколько возможных причин столь различного действия примесей на T_c сплавов: наличие вакансий углерода; локальный магнетизм ионов кобальта; «асимметрия» формы прифермиевского пика $N(E)$ матрицы и, наконец, роль электрон-фононного взаимодействия. Предположение о заметной концентрации C -вакансий основывалось на наличии стабильной боридной фазы YCo_2B_2 (см.⁹⁶). В этом случае число углеродных дефектов в сплавах $Y(Ni_{1-x}Co_x)_2B_2C$ должно расти при повышении температуры, а постоянные решетки должны соответствующим образом изменяться. Однако эксперименты по отжигу образцов борокарбидов не привели к заметным изменениям a и c .

Повышенное значение dT_c/dx для Co может быть обусловлено его магнитными свойствами, однако специальные эксперименты^{16, 90} свидетельствуют о немагнитном поведении Co . Поэтому наиболее вероятна связь зависимости $T_c(x)$ с параметрами электронного спектра и (или) электрон-фононного взаимодействия.

Что касается роли электронных состояний, то, в соответствии с расчетами,^{70–72} значение E_F для YNi_2B_2C совпадает с локальным максимумом ПС, т.е. введение как Co , так и Cu будет сдвигать E_F по шкале энергий, способствуя уменьшению $N(E_F)$ и соответственно подавлению сверхпроводимости. Однако в этом случае резкое (более чем в два раза) различие влияния примесей Co или Cu на T_c не может быть объяснено. Попытку отнести наблюдаемый эффект исключительно за счет изменения константы электрон-фононной связи (λ) нельзя считать обоснованной, ибо в этом случае при введении Cu (увеличении параметров решетки твердого раствора) «разрыхление» кристаллической структуры будет определять рост λ ; противоположное действие на λ окажет примесь кобальта.

Несмотря на указанные противоречия, эксперимент прямо подтверждает основной вывод расчетов^{70–72} — совпадение E_F с максимумом ПС, — что свидетельствует о бесперспективности попыток «химического модифицирования» состава борокарбида с целью повысить его сверхпроводящие характеристики.¹⁸

В работах^{34, 97} с учетом результатов экспериментальных исследований магнитной восприимчивости (χ) обсуждены

изменения $N(E_F)$ и роль электрон-фононного взаимодействия в формировании сверхпроводящих свойств сплавов $YNi_{2-x}(Co,Cu)_xB_2C$.

$$\chi = \chi_P + \chi_L + \chi_{VV} + \chi_c + \chi_i = \chi_{intr} + \chi_{imp}, \quad (1)$$

где χ_P , χ_L , χ_{VV} , χ_c — паулиевский парамагнитный, диамагнитный (электронов проводимости), ван-флековский, диамагнитный (остовных электронов) вклады соответственно, χ_i — вклад от парамагнитных примесей; χ_{intr} , χ_{imp} — собственная и примесная восприимчивость соответственно.

В работе³⁴ рассмотрена роль χ_{intr} и χ_{imp} для YNi_2B_2C , допированного кобальтом и медью. Полагая χ_{intr} независимой от температуры, а χ_{imp} — изменяющуюся по закону Кюри — Вейсса, можно записать

$$\chi(T) = \chi_{intr} + \frac{C}{T - T_K}. \quad (2)$$

Оказалось, что данная зависимость соответствует узкому температурному диапазону (см. также^{97,98}) и заметно уменьшается с ростом T . Подобные зависимости $\chi(T)$ были обнаружены также при изучении поли- и монокристаллических образцов YNi_2B_2C .^{99,100}

Считая вклады орбитального парамагнетизма и диамагнетизма атомных остовов постоянными, наблюдаемую³⁴ зависимость $\chi(T)$ можно объяснить прежде всего температурным изменением паулиевского парамагнетизма электронов проводимости χ_P в результате перестройки зонного спектра либо спиновых флуктуаций.^{99,100} Наличие антиферромагнитных спиновых флуктуаций было постулировано^{101,102} у YNi_2B_2C и $LuNi_2B_2C$ для объяснения аномальных температурных зависимостей времен спин-решеточных релаксаций^{11В} и сдвига Найта. В более поздней работе¹⁰⁰ температурная зависимость величины и знака χ_P интерпретируется на основе энергетического электронного спектра. Результаты экспериментов по нейтронному рассеянию,²¹ ЯМР,¹⁰⁰ спиновой релаксации¹⁰³ и теплоемкости¹⁰⁴ также не дают сведений о спиновых флуктуациях для YNi_2B_2C .

На рис. 9 представлена зависимость T_c от эффективной плотности состояний для твердых растворов $YNi_{2-x}(Co,Cu)_xB_2C$, полученной с помощью экспериментальных данных по уравнению

$$\chi_P = N_A \mu_B^2 S N(E_F) = 0.3233 \cdot 10^{-4} S N(E_F) \text{ состояние на 1 эВ в формульной единице}, \quad (3)$$

где N_A — число Авогадро, μ_B — магнетон Бора, S — параметр Стокера.

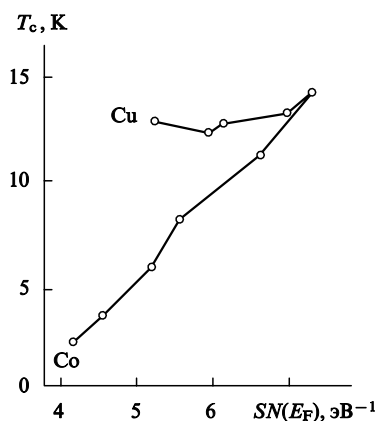


Рис. 9. Корреляционная зависимость T_c от приведенной плотности состояний на уровне Ферми ($SN(E_F)$) для твердых растворов $YNi_{2-x}(Co,Cu)_xB_2C$.

Таким образом реконструированная зависимость $T_c(SN(E_F))$ существенно различна для примесей Co или Cu (см. рис. 9). Единственным возможным объяснением данного факта может быть относительное увеличение электрон-фононного взаимодействия в сплавах с типом замещения $Cu \rightarrow Ni$. Косвенным свидетельством в пользу участия обоих (электронного и электрон-фононного) механизмов в формировании сверхпроводящих свойств БКИ можно считать результаты исследования воздействия всестороннего сжатия на T_c для данных систем.¹⁰⁵

Сравнительное действие иных примесей (Fe, Co, Ru, Pd) на сверхпроводящие свойства YNi_2B_2C рассмотрено в статье³². Во всех случаях обнаружено линейное подавление эффекта сверхпроводимости с ростом x . На основании данных мессбауэровской спектроскопии и экспериментов по магнитной восприимчивости отмечается, что все допанты в объеме исходной фазы не обладают локальными магнитными моментами, и их влияние на величину сверхпроводящей щели и термодинамические свойства носит локальный характер.¹⁰⁶ Тогда основное влияние на T_c будет оказывать величина $N(E_F)$, скорость изменения которой пропорциональна разности между числом валентных электронов (z) никеля и замещающего его элемента.

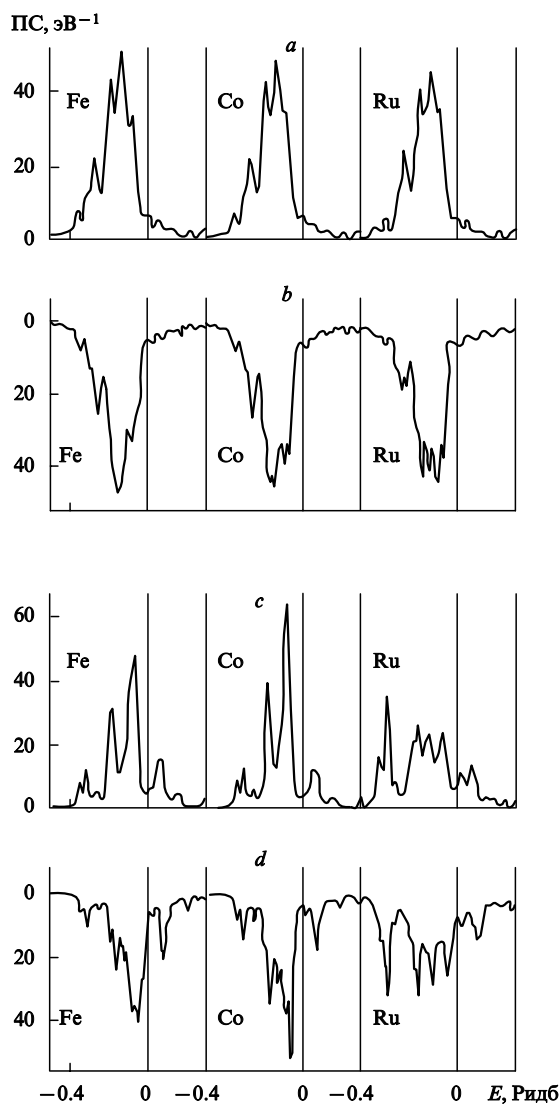


Рис. 10. «Кластерные» плотности Ni (a, b) и элементов замещения (M = Fe, Co, Ru) (c, d) в сплавах $Y(Ni_{1-x}M_x)_2B_2C$ для $x = 0.07$ (a, c) и 0.47 (b, d).

Таблица 7. Маллиkenовские заселенности валентных орбиталей и эффективные заряды атомов (e) в сплавах замещения $Y(Ni_{1-x}M_x)_2B_2C$.

Атом	Заселенность орбитали			q_{ef}		Атом	Заселенность орбитали			q_{ef}
	d	s	p				d	s	p	
YNi ₂ B ₂ C					Y(Ni _{1-x} Fe _x) ₂ B ₂ C					
Ni(1) ^a	0.06	0.38	0.52	+ 0.11	Fe	$\frac{7.28}{7.35}$	$\frac{0.31}{0.30}$	$\frac{0.45}{0.41}$	$\frac{+0.06}{-0.04}$	
B	—	0.82	2.53	— 0.35	B	—	$\frac{0.81}{0.80}$	$\frac{2.55}{2.52}$	$\frac{-0.36}{-0.32}$	
Ni(2) ^b	2.11	0.41	0.39	+ 0.16	Ni	$\frac{9.10}{9.11}$	$\frac{0.41}{0.42}$	$\frac{0.39}{0.38}$	$\frac{+0.17}{+0.16}$	
Y	0.54	0.06	0.05	+ 2.49	Y	$\frac{0.54}{0.54}$	$\frac{0.06}{0.06}$	$\frac{0.05}{0.05}$	$\frac{+2.49}{+2.49}$	
C	—	1.40	4.35	— 1.75	C	—	$\frac{1.40}{1.40}$	$\frac{4.34}{4.36}$	$\frac{-1.74}{-1.76}$	
Y(Ni _{1-x} Co _x) ₂ B ₂ C					Y(Ni _{1-x} Ru _x) ₂ B ₂ C					
Co	$\frac{8.23}{8.24}$	$\frac{0.33}{0.33}$	$\frac{0.46}{0.49}$	$\frac{+0.05}{0.02}$	Ru	$\frac{7.48}{7.50}$	$\frac{0.25}{0.24}$	$\frac{0.43}{0.38}$	$\frac{+0.10}{0.12}$	
B	—	$\frac{0.81}{0.81}$	$\frac{2.53}{2.52}$	$\frac{-0.34}{-0.33}$	B	—	$\frac{0.78}{0.75}$	$\frac{2.57}{2.60}$	$\frac{-0.36}{-0.34}$	
Ni	$\frac{9.10}{9.10}$	$\frac{0.41}{0.42}$	$\frac{0.39}{0.38}$	$\frac{+0.17}{0.16}$	Ni	$\frac{9.10}{9.07}$	$\frac{0.41}{0.43}$	$\frac{0.40}{0.43}$	$\frac{+0.16}{+0.13}$	
Y	$\frac{0.54}{0.54}$	$\frac{0.06}{0.06}$	$\frac{0.05}{0.05}$	$\frac{+2.49}{+2.49}$	Y	$\frac{0.55}{0.56}$	$\frac{0.07}{0.07}$	$\frac{0.05}{0.06}$	$\frac{+2.48}{+2.47}$	
C	—	$\frac{1.40}{1.39}$	$\frac{4.35}{4.36}$	$\frac{-1.75}{-1.75}$	C	—	$\frac{1.40}{1.39}$	$\frac{4.34}{4.35}$	$\frac{-1.74}{-1.74}$	

Примечание. Над чертой приведены значения для атомов сплавов $Y(Ni_{1-x}M_x)_2B_2C$ для $x = 0.07$; под чертой — то же для $x = 0.47$.

^a Центральный атом никеля в кластере. ^b Периферийные атомы никеля в кластере.

Изучение эффектов легирования подрешеток на электронные свойства БКИ численными методами квантовой химии начато на примере твердого раствора $Y(Ni_{1-x}M_x)_2B_2C$, где $M = Fe, Co, Ru$.⁷³ Рассмотрены ТР с двумя различными концентрациями примеси: $x = 0.07$ и 0.47 , описываемые в рамках кластерной модели 71-атомными фрагментами $Y_{12}(Ni,M)_{15}B_{32}C_{12}$ симметрии D_{2d} .

«Кластерные» плотности d -состояний никеля и элементов замещения (Fe, Co, Ru) в сплавах $Y(Ni_{1-x}M_x)_2B_2C$ для $x = 0.07$ и 0.47 представлены на рис. 10, электронные конфигурации и атомные заряды — в табл. 7.

Как следовало бы ожидать, исходя из модели жесткой полосы, допирование матрицы указанными d -элементами должно понижать E_F и приводить к частичному «опустошению» прифермиевских $Ni3d$ -состояний с соответствующим уменьшением их заселенности. Однако заселенности $3d$ -орбиталей никеля остаются практически неизменными, а соответствующие кластерные ЛПС несколько уширяются. Локальные плотности состояний никеля и допантов существенно различаются. Так, для Fe, Co высокоэнергетическая часть подполосы d -состояний вакантна. В отличие от $3d$ -примесей, для всех концентраций рутения состояния $Ru4d$ формируют широкую диффузную подполосу. На профиле ЛПС можно выделить низкоэнергетический пик (с энергией максимума примерно -0.4 Ридб), отвечающий локализованным связям $Ru-B$ (в тетраэдрах RuB_4), и трехпиковую структуру делокализованных состояний. Кроме того, на уровне Ферми возникает дополнительный максимум ЛПС. В сплавах $Y(Ni_{1-x}M_x)_2B_2C$ происходит изменение эффективного заряда атомов Ni (см. табл. 7),

которое обусловлено прежде всего нарушением симметрии кристаллического окружения данных центров при введении допантов и изменением заселенностей протяженных $4s, 4p$ -орбиталей никеля.

Интересно проследить за изменением степени перекрытия волновых функций отдельных атомов (ковалентная составляющая связи) при легировании YNi_2B_2C . Соответствующие заселенности связей приведены в табл. 8. Наиболее сильное в исходном кристалле взаимодействие $B-C$ при введении примесей оказывается ослабленным на $\sim 1-4\%$. Разрыхляющее состояние $Y-C$ остается практически неизменным, локализованным в плоских сетках. Порядок связи $Ni-B$ постоянен в присутствии Fe, Co ; но уменьшается (на $\sim 3\%$) при введении Ru ; интегралы перекрытия для связей $M-B$ превышают таковые для $Ni-B$.

Рассмотренные процессы перестройки электронных состояний в легированных борокарбидных сплавах иллюстрируют карты дифференциальной зарядовой плотности, приведенные в работе⁷⁹. Эти карты показывают, что и ковалентная связь $B-C$, как и заряд атомов иттрия слабо «реагируют» на изменение состава M -подрешетки. Основные эффекты возмущения электронной плотности сконцентрированы вблизи центра замещения (в объеме тетраэдра MB_4). В целом расчеты⁷³ позволяют трактовать химическую связь в твердых растворах $Y(Ni_{1-x}M_x)_2B_2C$ как комбинацию ковалентно-ионно-металлических межатомных взаимодействий с существенной пространственной анизотропией, взаимодействие $Y-C$ в плоских сетках осуществляется в результате ионного, а в $M-B$ -слоях — ковалентного связывания; «межслоевые» взаимодействия $(YC)-(MB)$ образованы бла-

Таблица 8. Заселенности связей (е) в твердых растворах $Y(Ni_{1-x}M_x)_2B_2C$ ($M = Fe, Co, Ru$). Расчет кластерным методом дискретного варьирования.

Состав, связь	YNi_2B_2C	$Y(Ni_{1-x}Fe_x)_2B_2C$	$Y(Ni_{1-x}Co_x)_2B_2C$	$Y(Ni_{1-x}Ru_x)_2B_2C$
x	0	0.07	0.47	0.07
Ni—B	0.64	0.64	0.64	0.62
Y—C ^a	−0.18	−0.18	−0.18	−0.18
B—C	1.14	1.12	1.13	1.09
M—C	0.66	0.72	0.68	0.67

^a Отрицательное значение соответствует разрыхлению связи Y—C.

годаря гибридизации состояний атомов В и С. При этом легирование М-подрешетки модифицирует зарядовые состояния и межатомные связи преимущественно в слоях М—В.

Естественно, что применение кластерного подхода для корректного описания изменения тонких особенностей ППС (особенно вблизи поверхности Ферми — в области существенно делокализованных состояний), интерпретации и прогноза сверхпроводящих, магнитных свойств многокомпонентных ТР ограничено. Требуется проведение зонных расчетов борокарбидных ТР переменного состава.

VI. Зонная структура «двухслоевых» борокарбидов $LnNiBC$ и твердых растворов на их основе

Наряду с четырехкомпонентной фазой $LuNiBC$ к настоящему времени синтезирован также ряд изоструктурных ТР переменного состава с общей формулой $Ln(Ni_{1-x}M_x)BC$ ($Ln = Lu, Y$; $M = Cu, V$).^{36, 37, 42}

Структура энергетических зон $LuNiBC$ рассчитывалась в работах^{50, 68, 70}. Обсудим ее, основываясь на результатах ЛППВ-вычислений.⁵⁰ При сравнении структуры валентных зон $LuNi_2B_2C$ (см. рис. 3) и $LuNiBC$ (рис. 11) прежде всего обращает на себя внимание характер зависимости $E(k)$ прифермиевских зон. Плоские участки $Ni3d$ -зон ($G-X$), практически совпадающие с E_F в $LuNi_2B_2C$, для $LuNiBC$ сдвинуты вверх по шкале энергий. Это приводит к формированию $Ni3d$ -резонанса в области несвязывающих состояний; плотность состояний на уровне Ферми оказывается незначительной ($N(E_F) \sim 1$ электрон на ячейку). Положение E_F в области локального минимума ПС на электронно-энергети-

ческих спектрах $LuNiBC$ воспроизводится в расчетах по методам СПВ⁷⁰ и неэмпирического псевдопотенциала.⁶⁸

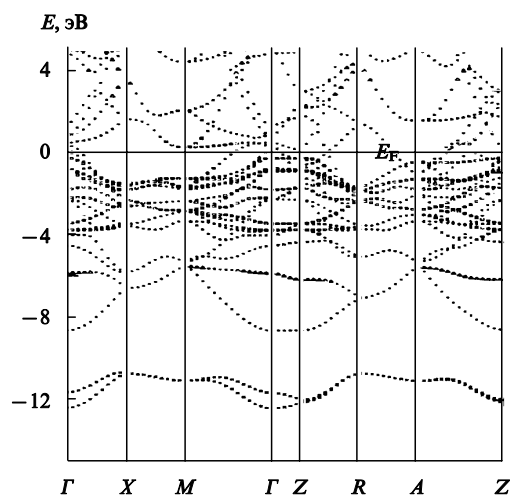
Указанные особенности в положении уровня Ферми в области локального максимума ($LuNi_2B_2C$) и минимума плотности состояний ($LuNiBC$) являются определяющими при объяснении различий сверхпроводящих свойств «однослоевых» и «двухслоевых» БКИ, имеющих подобные кристаллические структуры и близкие межатомные расстояния. Если расчеты^{50, 58, 70} электронного спектра $LuNiBC$ корректны, то следует ожидать, что при любом изменении КВЭ (например, за счет легирования подрешеток), $N(E_F)$ твердых растворов будет расти по отношению к $N(E_F)$ «идеального» кристалла с соответствующим изменением свойств.

Проверка данного предположения выполнена в работах^{36, 37, 42}. Так, в образцах синтезированных твердых растворов $LnNi_{1-x}Cu_xBC$ ($Ln = Y, Lu$; $0 \leq x < 1$) присутствовали также YBC , YB_4 и ряд других фаз, содержание тетрагональной фазы $YNi_{1-x}Cu_xBC$ резко уменьшалось при повышении концентрации меди.³⁷ На основании этого сделан вывод, что соединения $YCuBC$, $LuCuBC$ нестабильны.³⁷ Весьма интересным оказывается влияние допанта на постоянные решетки $YNiBC$ и $LuNiBC$, составляющие $a = 3.579$, $c = 7.570$ и $a = 3.495$, $c = 7.663$ Å соответственно. На начальном этапе легирования (до $x \approx 0.2$) наиболее быстро растет параметр a , при более высоких концентрациях меди наблюдается линейное увеличение параметра c . Скорости изменения концентрации c ($d \ln c / dx = 0.032$ для ТР иттрия и 0.038 для ТР лютетия) очень близки к $d \ln c / dx \approx 0.03$ для $YNi_{1-x}Cu_xB_2C$.⁴² Это указывает на общую природу наблюдаемого эффекта, который качественно может быть связан с ослаблением ковалентных взаимодействий М—В при частичном замещении $Cu \rightarrow Ni$ из-за заполнения $Ni3d$ -орбиталей дополнительным электроном меди. Остаются неясными заметные различия пределов растворимости меди в «двухслоевых» и «однослоевых» БКИ, составляющие $\sim 50-60$ и $\sim 20\%$ соответственно.

Увеличение содержания меди приводит к повышению T_c твердых растворов $LnNi_{1-x}Cu_xBC$, причем для соединений иттрия более значительно, чем для соединений лютетия. Максимальная T_c для легированного медью $YNiBC$ составляет ~ 8.9 К (при $x > 0.6$), определена тетрагональным БКИ и не может быть отнесена к примесям других фаз, обнаруженных в образцах (YB_6 ($T_c = 6.0$ К), YB_{12} ($T_c = 4.7$ К), YC_2 ($T_c = 3.8$ К), YB_2C_2 ($T_c = 3.0$ К)).¹⁰⁷ Авторы работы³⁷ отмечают также зависимость T_c от степени дисперсности исследуемых образцов, например, отжиг образцов $YNi_{1-x}Cu_xBC$ (для $x > 0.6$) заметно повышает их T_c .

Экстраполяция зависимости $T_c(x)$ для $x = 1$ (т.е. для гипотетического « $YCuBC$ ») дает значение $T_c \approx 10$ К, а это меньше, чем для « $LuCuBC$ ». Предполагается, что электронные структуры $LuNiBC$ и $YNiBC$ подобны, при этом $N(E_F)$ для обоих соединений должна возрастать при введении атомов меди.

Обратный эффект — уменьшение КВЭ при частичной замене никеля на ванадий в $LuNiBC$ — обсуждается в работе³⁶. Получен ряд однофазных твердых растворов $LuNi_{1-x}V_xBC$;

**Рис. 11.** Зонная структура $LuNiBC$.⁵⁰

предел растворимости ванадия определен величиной $x = 0.25$. Измерена температурная зависимость электропроводности, установлено, что $T_c(\text{LuNiBC}) = 2.96 \text{ K}$, $T_c(\text{LuNi}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{BC}) = 2.60 \text{ K}$, т.е. $d\ln T_c/dx = -0.5$. Делается вывод, что E_F для матрицы не совпадает с локальным минимумом ПС, и форма $N(E)$ более сложная, так как уровень Ферми в LuNiBC может быть расположен между минимумом и локальным максимумом $N(E)$, и поэтому $dN(E)/dE > 0$. Изучение влияния внешнего давления на T_c показывает, что $dT_c/dP = -0.17 \pm 0.03 \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ для исходного и для легированных БКИ. С точки зрения зонной теории, воздействие внешнего давления эквивалентно уширению зон (при $E_F = \text{const}$), либо сдвигу E_F в область более низких энергий. Следовательно, если E_F для LuNiBC при нормальных условиях совпадает с минимумом ПС, то величина $dN(E_F)/dP$ должна быть положительной как для LuNiBC, так и для LuNi $_{1-x}$ V $_x$ BC. Отрицательное значение dT_c/dP может свидетельствовать либо о более сложной форме распределения ПС вблизи E_F , чем это получено в рамках одноэлектронных зонных расчетов, либо о невозможности описания воздействия гидростатического давления на T_c простой корреляцией с изменением $N(E_F)$.

VII. Электронное строение и некоторые физико-химические свойства борокарбидов интерметаллидов

Природа ряда свойств БКИ определяется (либо тесно связана) с их электронной структурой, и может быть объяснена с позиций теоретических моделей ЭЭС борокарбидов.

1. Сверхпроводимость

Сверхпроводимость БКИ — свойство, привлекающее внимание к данному классу соединений и обусловившее многочисленные экспериментальные и теоретические работы. Уже первые расчеты электронно-энергетических спектров LuNi $_2$ B $_2$ C, LuNiBC, YNi $_2$ B $_2$ C (см.^{50, 59, 64, 70, 71}) позволили с достаточной уверенностью отнести БКИ к классу обычных сверхпроводников с БКШ-типом проводимости, определить особенности строения прифермиевских зон одно- и двухслоевых БКИ и связать их проводящие свойства с конкретными электронными состояниями на поверхности Ферми. Данные представления широко используются для качественной трактовки получаемых результатов. Как отмечалось, предпринимаются попытки их распространения (в модели жесткой полосы) на многокомпонентные ТР. Простейший подход при этом предполагал, что $T_c \sim N(E_F)$, а $N(E_F)$, в свою очередь, определяется степенью заполнения валентной полосы, в зависимости от КВЭ для соединения заданного состава.

Попытка найти корреляция между параметрами одноэлектронного энергетического спектра твердого раствора Y(Ni $_{1-x}$ M $_x$) $_2$ B $_2$ C (M = Fe, Co, Ru), полученными в рамках кластерной модели, и T_c предпринята в работе⁷³. В качестве «электронного фактора» сверхпроводимости рассмотрена интегральная плотность d -состояний переходных металлов (N_d) в ТР переменного состава как величина, используемая в теории парных электронных корреляций и связанная с условиями формирования сверхпроводящего состояния. Величина N_d может быть вычислена по формуле

$$N_d = \int_{-\infty}^{E_F} D_d^q(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4)$$

где $D_d^q(\varepsilon)$ — сумма парциальных заселенностей d -состояний атомов q -типа

$$D_d^q(\varepsilon) = \sum_i P_{di}^q \frac{\delta\pi}{(\varepsilon - \varepsilon_i)^2 + \delta^2}. \quad (5)$$

Здесь P_{di}^q — малликовская заселенность d -АО в кластерной орбитали ϕ_i с собственным значением энергии ε_i , δ — полуширина лоренциана (принята $\delta = 0.136 \text{ эВ}$), имитирующего энергетическое уширение кластерных дискретных уровней в кристалле; суммирование проводится по всем занятым орбиталим i .

В модели жесткой полосы для бинарного сплава переменного состава A $_{1-x}$ B $_x$ интегральная плотность d -состояний может быть записана в виде

$$N_d^{AB} = (1-x)N_d^A + xN_d^B,$$

где N_d^A и N_d^B — заселенности d -состояний для «чистых» металлов A и B. Так, для сплава Ni $_{1-x}$ Fe $_x$ соответствующие заселенности обычно принимают $\sim 9(\text{Ni})$ и $\sim 7 \text{ e}^-(\text{Fe})$. Уточнение данной примитивной схемы для рассматриваемых ТР, например Y(Ni $_{1-x}$ Fe $_x$) $_2$ B $_2$ C, можно получить в виде

$$\bar{N}_d = 9(1-x) + 7x + N_d^0, \quad (6)$$

где N_d^0 — описывает эффекты гибридизации замещаемого ПМ (Ni) с близким окружением (Ni — B $_4$).

Сравнимая величины N_d , полученные в самосогласованных расчетах выбранных кластеров, и значения параметров N_d данной модели, найденные по уравнению (6),[‡] можно тестировать схему жесткой полосы.

Расчет показал,⁷³ что N_d и $\bar{N}_d$ достаточно близки для малых концентраций примеси ($x = 0.07$), причем корреляционная зависимость $T_c - N_d$ проявляется отчетливо. С ростом содержания M различие между параметром модели $\bar{N}_d$ и самосогласованным значением N_d существенно возрастает.

Прямые оценки T_c , основанные на результатах зонных расчетов БКИ, проведены в работах^{50, 59, 64, 68, 72}. Для LuNi $_2$ B $_2$ C найдены константа электрон-фононной связи $\lambda \simeq 2.6$ и частота Ba_{lg} -фононной моды 850 см^{-1} (см.⁵⁹). Предполагается, что вклады в сверхпроводимость должны вносить и мягкие моды более тяжелых атомов. С учетом смешанного характера верхних занятых зон подчеркивается, что многокомпонентная природа фазы является одним из основных факторов, определяющих сверхпроводимость БКИ.

В работе⁶⁴ обсуждается электрон-фононный механизм сверхпроводимости для LuNi $_2$ B $_2$ C, обусловленный взаимодействием выделенной прифермиевской sp -зоны с высокочастотными Ba_{lg} -фононами, модулирующими углы NiB $_4$ -тетраэдров.

Для YNi $_2$ B $_2$ C найдено значение $T_c \simeq 15 \text{ K}$, хорошо согласующееся с экспериментом.⁷¹ При определении T_c использовались следующие величины: $\lambda = 0.9$, экспериментальное значение температуры Дебая $\Theta = 573 \text{ K}$ (см.⁷⁴) и рассчитанная $N(E_F)$.

Авторами статьи⁶⁸ значение λ оценивалось из данных по измерению низкотемпературной электронной теплоемкости γ (см.⁵⁶) и зонного расчета LuNi $_2$ B $_2$ C по формуле Макмиллана;⁴ найдено $\lambda \simeq 0.8 - 1.1$. Относительно высокое значение T_c для LuNi $_2$ B $_2$ C определяется прежде всего значительным вкладом в $N(E_F)$ Ni $3d$ -состояний,⁶⁸ а предполагаемый механизм взаимодействия высокочастотной моды a_{lg} с sp -неметаллическими зонами⁶⁴ не может играть определяющей роли, поскольку вклады атомов состояний B и C в $N(E_F)$ невелики. Тогда, используя грубое приближение $T_c \simeq N(E_F)$, для родственного борокарбида LuNiBC оценено значение T_c , составившее $\sim 0.7 - 2.6 \text{ K}$, эти данные близки к экспериментальным.

Несмотря на указанные разногласия об относительной роли электронных и колебательных состояний отдельных атомов и их группировок в формирование сверхпроводящих

[‡] В этом случае N_d^0 получают для исходной матрицы ($x = 0$) из условия $N_d = N_d$.

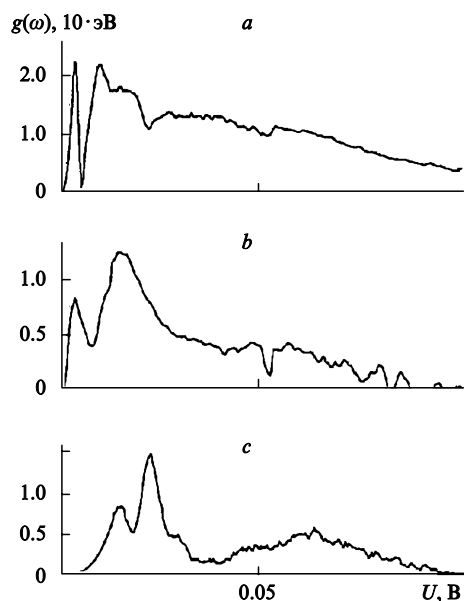


Рис. 12. Функция СТК электрон-фононного взаимодействия для $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (a), $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (b), $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (c).¹¹⁴

свойств БКИ, все расчеты^{50, 59, 64, 68, 71} дают основания отнести эти соединения к 3D-системам с промежуточным типом электрон-фононного взаимодействия, для которых сверхпроводимость описывается теорией БКШ.

Упомянем в этой связи эксперименты по изучению изотопического эффекта¹⁰⁸ и ряда электронных свойств¹⁰⁹ БКИ, указывающие на значительные электрон-фононные взаимодействия. Фононные аномалии, сходные с установленными в сверхпроводящих 3D-карбидах, обнаружены в борокарбидах.¹¹⁰ В работе¹¹¹ зафиксирована дополнительная фононная мода, связанная с образованием сверхпроводящего состояния.

При изучении¹¹² температурной зависимости реальной части оптической проводимости $\sigma_1(\omega)$ при $T < T_c$ для $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ прослеживается прогрессирующее подавление $\sigma_1(\omega)$ в дальней ИК-области, как этого следует ожидать при возникновении сверхпроводящей щели (Δ) по теории БКШ. При $T \approx 6$ К для частот 5.6 ($\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$) и 6.9 мэВ ($\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$) $\sigma_1(\omega) = 0$. Это позволяет провести оценку $2\Delta/k_B T_c \sim 3.9 - 5.2$. Отсюда предполагается, что эффект образования куперовских пар происходит с участием низкочастотных фононных мод (оптических фононов¹¹³).

Электрон-фононное взаимодействие в ряде БКИ изучалось методом спектроскопии точечного контакта (СТК),¹¹⁵ позволяющим непосредственно рассматривать взаимодействия электронов проводимости с элементарными возбуждениями в кристалле.

На рис. 12 приведены СТК-функции $g(\omega)$ для $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Видно, что $g(\omega)$ $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ содержит два четко выделенных максимума с энергиями, соответствующими пикам плотности состояний мягких фононов. Сходная структура $g(\omega)$ наблюдается для $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, что указывает на электрон-фононное взаимодействие с низкоэнергетическими фононами ($\hbar\nu \approx 4 - 9$ мэВ). Наоборот, для несверхпроводящего LaNi_2B_2 соответствующее взаимодействие в области мягких мод фононного спектра отсутствует. Указанные различия авторы работы¹¹² объясняют спецификой электронной структуры (в частности, эффектом нестинга на поверхности Ферми) для рассмотренных представителей гомологического ряда БКИ.

2. Сверхпроводимость и магнетизм

Взаимосвязь сверхпроводимости и магнетизма относится к одной из центральных проблем современной физикохимии кристаллов. Для тройных боридов интерметаллидов эта проблема достаточно подробно обсуждена в монографии¹¹⁶. Уже в первых работах, посвященных изучению свойств БКИ, было отмечено, что большинство фаз $\text{LnM}_2\text{B}_2\text{C}$ являются магнитными сверхпроводниками,^{1-3, 19} поэтому вопросы условий сосуществования и взаимного влияния магнетизма и сверхпроводимости рассматривались в первую очередь при постановке значительного числа экспериментальных исследований.

Полученные к настоящему времени результаты позволяют утверждать, что БКИ являются уникальным классом магнитных сверхпроводящих материалов. Известно, что возникновение магнитного порядка приводит к резкому подавлению сверхпроводимости, а в случае их сосуществования данные эффекты оказываются значительно разделены по температуре (энергии). При этом для всех известных групп магнитных сверхпроводников температура магнитного упорядочения (температура Нееля, T_N), как правило, много меньше T_c . Так, для фаз Шевреля T_c на порядок превосходит T_N (~ 1 К).¹¹⁶ Еще более значительны различия между T_c и T_N для ВТСП-купратов, содержащих ионы РЗМ.¹⁰⁷

Наоборот, для БКИ магнитное и сверхпроводящее состояния реализуются в одном температурном диапазоне, при этом температура перехода в сверхпроводящее состояние может быть как выше, так и ниже температуры Нееля.

T , К	$\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$
T_N	6.8	19.0	10.6
T_c	11.0	2.0	6.0

Если T_N и T_c сравнимы по величине, близкими будут и энергетические эффекты магнитного упорядочения и электрон-электронного взаимодействия через фононы решетки (образования куперовских пар), т.е. энергии формирования магнитных структур и энергии образования сверхпроводящих состояний. Столь уникальная ситуация обусловила все возрастающее число публикаций, посвященных исследованию взаимосвязи магнетизма и сверхпроводимости БКИ.

Наибольший прогресс в этом направлении достигнут в изучении магнитных структур БКИ. Исследования проведены преимущественно с использованием техники рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов для $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$,^{14, 19, 20, 23, 100, 117 - 132} $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$,^{21, 22, 47, 133 - 135} $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$,^{25, 45 - 47} $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$,^{11, 47, 136 - 138} $\text{CeNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$.^{47, 139}

В результате установлен большой набор магнитных структур БКИ; некоторые из них приведены в табл. 9. Так,

Таблица 9. Типы магнитных структур, магнитные моменты (μ), температуры Нееля (T_N , К) и критические (T_c , К), магнитные волновые векторы (q) для некоторых БКИ.⁴⁷

Фаза	Тип магнитной структуры	T_N	T_c	μ , μ_B	q
$\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$	АФ	4.0	—	0.81	(0, 0, 1)
$\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$	АФ	4.8	—	2.10	(1/2, 0, 1/2)
$\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$	HCC(x)	19.0	—	7.0	(0.55, 0, 0)
$\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$	HCC(y)	15.0	—	7.78	(0.555, 0, 0)
$\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$	АФ	10.6	6	8.47	(0, 0, 1)
$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	HCC(z)	8.5	8	6.7	(0, 0, 0.91)
	HCC(x)	6.3	—	—	(0.55, 0, 0)
	АФ	5.0	5	8.62	(0, 0, 1)
$\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$	ВСП(x)	6.8	11	7.19	(0.553, 0, 0)
$\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$	ВСП(z)	1.5	11	3.78	(0.093, 0.093, 0)

для $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Ho}$) при низких температурах обнаружено антиферромагнитное упорядочение. Антиферромагнитная структура образуется при чередовании (вдоль оси z) антиферромагнитно ориентированных слоев РЗМ с ферромагнитным типом внутрислоевого упорядочения магнитных моментов. Магнитную структуру $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ можно описать с помощью волн спиновой плотности (ВСП) с волновыми векторами $q(001)$ или $q(110)$. Несколько магнитных структур установлено для $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_c \simeq 8 \text{ K}$). При $T_N \simeq 8.5 \text{ K}$ возникает несоразмерная спиральная антиферромагнитная структура: плоские сетки векторов ферромагнитно ориентированных моментов повернуты относительно начальной антипараллельной упаковки на угол $\sim 17^\circ$. Волновой вектор данной несоразмерной спиновой структуры — $q(0, 0, 0.91)$. При $T_N \simeq 6.5 \text{ K}$ (в области возвратного сверхпроводящего перехода $T_c \simeq 5 \text{ K}$) реализуется иной тип такой структуры, модулированной вдоль оси x вектором $q(0.55, 0, 0)$. При дальнейшем понижении температуры спиральная структура разрушается с образованием простого антиферромагнитного порядка. Важно, что магнитные структуры крайне чувствительны к составу БКИ.^{140, 141}

Общей микроскопической теории сверхпроводников с несоразмерными магнитными структурами в настоящее время нет. В работах^{10, 14, 23, 47, 117–139} высказываются лишь предположения о природе сосуществования и взаимосвязи сверхпроводимости и магнетизма.

Так, уже в одном из первых исследований $\text{LnM}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$)¹⁰ указано на подобие их свойств свойствам группы магнитных сверхпроводников LnRh_4B_4 и LnMo_6S_6 (см.^{142, 143}). В последних высокая плотность локальных магнитных моментов (дальний спиновый порядок) и сверхпроводимость «сосуществуют» вследствие пространственного разделения магнитных ионов РЗМ и ионов ПМ, слабого обменного взаимодействия между состояниями данных центров, и низкой плотностью электронов проводимости на узлах, занимаемых 4f-элементами.

Подавляющее большинство работ по теоретическому изучению ЭЭС посвящено БКИ, содержащим немагнитные атомы РЗМ (Y, Ln), и проведены в спин-ограниченном (немагнитном) варианте. Количественные расчеты электронных состояний, учитывающих спиновый порядок, выполнены лишь для $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ в предположении ферромагнитного упорядочения магнитных моментов.⁷⁰ Первая попытка объяснения магнитного порядка с позиций одноэлектронных зонных расчетов БКИ предпринята в работе¹⁴⁴. Предполагалось, что упорядочение магнитных моментов происходит за счет непрямого взаимодействия (типа Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды) 4f-электронов атомов РЗМ. Тогда возникновение магнитного порядка может быть соотнесено с максимумами магнитной восприимчивости $\chi(q)$ электронов проводимости, определяемыми, в свою очередь, распределением состояний на поверхности Ферми, в частности эффектом нестинга. Расчеты показали,¹⁴⁴ что пики $\chi(q)$ возникают вблизи волновых векторов $q = (0.6, 0, 0)$, $(0, 0, 0.9)$ по оси a^* и $(0, 0, 0.3)$, $(0, 0, 0.9)$ по оси c^* , соответствующих наблюдаемым несоразмерным волнам спиновой плотности для $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$.¹⁹

Вновь отметим, что большинство вопросов фундаментальной теории сверхпроводящих магнитных БКИ остаются до настоящего времени не исследованными. К ним относятся, в частности, проблемы возникновения магнитного порядка при наличии сверхпроводимости, условий совместимости и конкуренции этих явлений, природы обменного взаимодействия между магнитными ионами и электронами проводимости, роль спин-орбитального взаимодействия и др.

3. Градиент электрического поля

Градиент электрического поля (ГЭП) отражает несферичность распределения зарядовой плотности вблизи данного ядра и непосредственно связан с распределением электронной плотности в кристалле, природой химической связи, симметрией ближнего окружения ядер. Найти ГЭП можно при изучении квадрупольных эффектов в спектрах ЯМР,¹⁴⁵ и эффекта Мессбауэра.¹⁴⁶ Для обсуждаемых соединений экспериментальные оценки ГЭП выполнялись на ядрах ¹⁵⁵Gd для $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$ (см.⁷⁰), ⁵⁷Fe для сплавов $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$.⁷³

Градиент электрического поля на ядрах ¹⁵⁵Gd прежде всего фиксирует несферичность распределения плотности 6p-электронов в радиусе $\sim 2 \text{ \AA}$.¹⁴⁷ Полученное положительное значение вкладов в градиент электрического поля V_{zz} для $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$ свидетельствует о значительном вкладе в зарядовую плотность 6p_x, 6p_y-орбиталей, расположенных в плоскости сеток Gd–C.

Количественный анализ ГЭП проведен с привлечением СПВ-расчетов низкотемпературной фазы $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ в предположении ферромагнитного спинового порядка.^{70, 148} Локальные магнитные моменты составили 7.27; 0.03; 0.00 и $-0.01 \mu_B$ на атомах Gd, Ni, B и C соответственно. Величины вкладов в ГЭП от заселенностей (n_i) 6p- и 5d-орбиталей Gd и радиальных зарядовых плотностей $\langle r^{-3} \rangle_i$ рассчитывались по уравнениям¹⁴⁸

$$V_{zz}(6p) = 7.74 \left[\frac{1}{2} (n_x + n_y) - n_z \right] \langle r^{-3} \rangle_{6p}, \quad (7)$$

$$V_{zz}(5d) = 5.54 \left[\frac{1}{2} (n_{x^2-y^2} + n_{xy}) - \frac{1}{2} (n_{xx} + n_{yz} - n_{3z^2-r^2}) \right] \langle r^{-3} \rangle_{5d}.$$

Полученные значения приведены в табл. 10. Видно, что $\langle r^{-3} \rangle_{6p}$ значительно больше $\langle r^{-3} \rangle_{5d}$, т.е. V_{zz} определяются в основном несферичностью 6p-зарядовой плотности. Расчетная величина V_{zz} ($12.8 \cdot 10^{21} \text{ В} \cdot \text{м}^{-2}$) практически совпадает с экспериментальной ($11.9 \cdot 10^{21} \text{ В} \cdot \text{м}^{-2}$), полученной из анализа мессбауэровских спектров.¹⁴⁸

Авторы статьи¹⁴⁸ отмечают, что величина V_{zz} для $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ сравнима с ГЭП для известных магнитных материалов $\text{Ln}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, LnCo_5 (см.^{149–151}) и интересна в связи с макроскопической магнитной анизотропией для БКИ. В то же время вклад V_{zz} для изоструктурных ОЦТ-фаз ($\text{GdNi}_2\text{Si}_2\text{C}$, $\text{GdCo}_2\text{Si}_2\text{C}$) мал и отрицателен по знаку.¹⁴⁷ Предполагается,¹⁴⁸ что основную роль в формировании БКИ играют атомы углерода, заполняющие пустоты ThCr_2Si_2 -подобной подрешетки. Считается, что роль атомов углерода аналогична роли атомов азота, внедрение которых в объем интерметаллида $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ приводит к перераспределению электронной плотности вокруг ядра самария таким

Таблица 10. Заселенности орбиталей (n_i), радиальные зарядовые плотности ($\langle r^{-3} \rangle_i$) и компоненты ГЭП (V_{zz}) на ядрах ¹⁵⁵Gd для ферромагнитного $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ согласно СПВ-расчету.

Параметр	Спин «вверх»	Спин «вниз»
$n_x = n_y, e$	0.173	0.165
n_z, e	0.147	0.132
$n_{z^2-y^2}, e$	0.216	0.148
n_{xy}, e	0.304	0.278
$n_{xz} = n_{yz}, e$	0.235	0.178
$n_{3z^2-r^2}, e$	0.285	0.227
$\langle r^{-3} \rangle_{6p}, e \cdot a_0^{-3}$	25.9	29.0
$\langle r^{-3} \rangle_{5d}, e \cdot a_0^{-3}$	1.83	1.44
$V_{zz}(6p) \cdot 10^{21}, \text{В} \cdot \text{м}^{-2}$	5.21	7.41
$V_{zz}(5d) \cdot 10^{21}, \text{В} \cdot \text{м}^{-2}$	0.0	0.16

образом, что ГЭП для образующегося нитрида $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ возрастает на $\sim 100\%$.¹⁵²

В рамках кластерного подхода вычислялись⁷³ ГЭП на ядрах переходных металлов, входящих в сплавы $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ru}$; $x = 0.07, 0.47$), причем оценивались отдельные компоненты, ответственные за формирование тензора ГЭП на ядрах: V_{zz}^{val} — ГЭП, зависящий от анизотропного распределения валентных электронов рассматриваемого атома,

$$V_{zz}^{\text{val}} = \left\langle \frac{\rho(3z^2 - r^2)}{r^5} \right\rangle, \quad (8)$$

V_{zz}^{nucl} включает вклад точечных зарядов Q_v и поляризацию внутренних оболочек

$$V_{zz}^{\text{nucl}} = \sum_v \frac{Q_v(3z_v^2 - r_v^2)}{r_v^5}, \quad (9)$$

где суммирование проводится по атомам рассчитываемого фрагмента.

В общем случае следует учитывать также сходный по природе с V_{zz}^{nucl} вклад V_{zz}^{host} , описывающий влияние «остатка» кристалла, «внешнего» по отношению к выбранному кластеру. В некоторых работах, например в статье⁷⁰, величину V_{zz}^{host} считают пренебрежимо малой, основываясь на опыте расчетов ионных соединений.¹⁵³ Значения V_{zz}^{val} , V_{zz}^{nucl} и V_{zz} приведены в табл. 11.

Известно, что ГЭП для ПМ определяется несферичностью распределения d - и p -электронов.¹⁵⁴ Положительные значения V_{zz}^{val} (см. табл. 11) указывают, что вклады $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , p_x - и p_y -орбиталей ПМ (в xy -плоскости) доминируют над вкладами d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} - и p_z -орбиталей, ориентированных вдоль оси z . Обращают на себя внимание также незначительные концентрационные различия V_{zz}^{val} , что указывает на локальную природу формирования ГЭП. Оценки величины квадрупольного расщепления (пропорциональной ГЭП) для железа в сплавах $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ оказались в разумном соответствии с полученными методом мессбауэровской спектроскопии.³³

Таблица 11. Компоненты ГЭП ($\text{e} \cdot \text{a}_0^{-3}$) на ядрах ПМ в сплавах $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ru}$). Расчеты методом дискретного варьирования.

Центральный атом в кластере	x	V_{zz}^{val}	V_{zz}^{nucl}	V_{zz}	$V_{zz}, 10^{17} \text{ В} \cdot \text{см}^{-2}$
Ni	0.00	0.74	-0.65	0.09	0.87
Fe	0.07	0.61	-0.65	-0.04	-0.39
Fe	0.47	0.50	-0.63	-0.13	-1.26
Co	0.07	0.27	-0.65	-0.37	-3.59
Co	0.47	0.24	-0.64	-0.40	-3.89
Ru	0.07	1.96	-0.65	1.31	12.7
Ru	0.47	1.95	-0.63	1.32	12.8

4. Атомные свойства

К атомным свойствам твердых тел обычно относят физико-химические характеристики, определяемые полной энергией их электронно-ядерной системы (E_{tot}) или энергией сцепления (когезии, E_{coh}). Прямые расчеты E_{tot} и E_{coh} с использованием современных квантово-химических методов позволяют определять многие свойства кристаллов — равновесные объемы и периоды решеток, объемные модули упругости, критические давления (напряжения разрыва химической связи), ряд термодинамических величин.^{155, 156}

К настоящему времени такого рода величины рассчитаны лишь для $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ в рамках ЛМТО-подхода.⁶⁹ Так, разделение полной энергии по типам атомов (так называемые структурные энергии ΔE)⁷² позволяет понять, в частности, роль отдельных элементов в формировании кристаллической структуры БКИ. Найдено, что ΔE для Y и Ni — отрицательны, а для металлоидных атомов — положительны (относительно E_{tot} нейтральных атомов), т.е. основную роль при фазообразовании БКИ играют металлические компоненты. Несмотря на дестабилизирующую (положительную) энергию углерода, его введение в структуру приводит к значительному росту связывающей энергии иттрия, т.е. к суммарной стабилизации фазы. Это подтверждает расчет теплоты образования $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$: $\Delta H = -153.82$ Ридб на формульную единицу.

В работе⁷² приведено решение уравнения состояния $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (позволяющее исследовать P – V -зависимости^{157, 158}) как универсального соотношения между объемом кристалла и его полной энергией. Получены теоретические значения модуля упругости ($B_0 = 1.071$ Кбар) и его первой производной. Их сопоставление с соответствующими величинами для YRh_3B свидетельствует о большей пластичности $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, что, вероятно, связано со слоистой структурой последнего.⁷² К сожалению, до настоящего времени термомеханические характеристики БКИ практически не исследованы.

Проведение систематических расчетов атомных характеристик БКИ различного состава и структуры должно явиться, на наш взгляд, эффективным подходом к решению вопросов термобарохимии и ряда иных проблем теоретического материаловедения борокарбидов интерметаллидов и родственных им соединений.

VIII. Спектроскопические исследования электронной структуры борокарбидов интерметаллидов

Спектроскопические методы (рентгеновские эмиссионные (РЭС), рентгеновские адсорбционные (РАС), рентгеновские фотоэлектронные (РФЭС) спектры и др.) позволяют непосредственно исследовать распределение парциальных и полных плотностей занятых и свободных состояний в широком энергетическом интервале. Естественно, что после проведения первых зонных расчетов ряда БКИ были выполнены спектроскопические исследования их электронной структуры. Основные задачи таких исследований заключались в проверке корректности предложенных теоретических моделей и в определении особенностей распределения электронных состояний в возбужденных электронных подсистемах.

1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры

Метод РФЭС впервые был применен при исследовании распределения электронных состояний $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ в работах^{159, 160} (рис. 13). Видно, что РФЭС содержит пик максимальной интенсивности, расположенный ниже (на ~ 1.4 эВ) уровня Ферми (отражает распределение $\text{Ni}3d$ -состояний) и локальные максимумы с энергиями (E) 4.5; 6.2; 9.2; 13. эВ, соответствующие энергетическим (В,С) p -, s -зонам. При $E \approx 25$ эВ регистрируется дублетная структура $\text{Y}4p$ -остовного уровня. На рис. 13 выделен край прифермиевской эмиссии фотоэлектронов, совмещенный с плотностью состояний $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, полученной в ЛППВ-расчетах,^{50, 59} с учетом поправок на величины эффективных сечений фотоионизации отдельных состояний.¹⁶¹ Расчеты достаточно хорошо воспроизводят структуру спектра. К наиболее заметным различиям расчетных и экспериментальных спектров относятся сужение ширины экспериментального пика ($\text{Ni}3d$ -типа) и сдвиг его максимума (на ~ 0.25 эВ) в область меньших энергий связи. Кроме того, в эксперименте не фиксируется

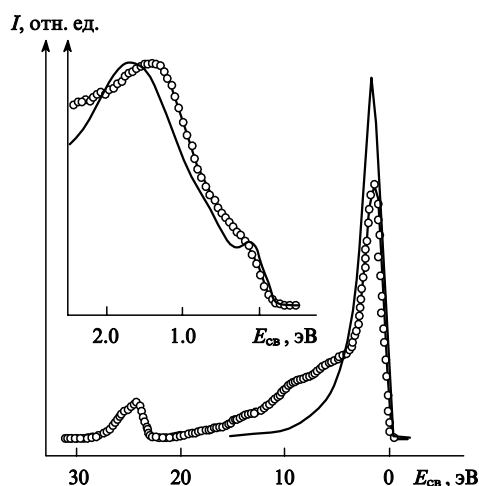


Рис. 13. Рентгенофотоэлектронные спектры $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($h\nu = 60$ эВ). Выделен высокоэнергетический край фотоэмиссии ($h\nu = 20$ эВ). Сплошные линии — теоретически рассчитанные формы линии РФЭС, полученные на основе зонного ЛППВ-расчета.

пик ПС на E_F , предсказываемый квантово-химическими расчетами.

Отмеченные несоответствия между расчетами электронного спектра невозбужденных состояний $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и РФЭС могут быть объяснены с привлечением экспериментов по резонансной фотоэмиссии.¹⁵⁹ Были рассмотрены РФЭС в области энергий фотонов $h\nu = 64\text{--}74$ эВ, т.е. вблизи порога возбуждения основных $\text{Ni}3p$ -уровней. Форма РФЭС при этом четко фиксирует наличие на высокоэнергетическом склоне основного спектрального максимума дополнительного пика с $E \approx 8$ эВ.

Это явление, известное для многих металлов, сплавов и соединений как резонансная фотоэмиссия,^{162–166} объясняется возбуждением $\text{Ni}3p$ -основного уровня и интерференцией между прямыми процессами возбуждения $3d$ -фотоэлектронов и процессами с участием супер-крониг-костеровских переходов $3p^5 3d^{10} 4s \rightarrow 3p^6 3d^8 4s + e\ell$, где $e\ell$ — свободный электрон.

Так, для металлического никеля экспериментально измеренная ширина $3d$ -зоны на $\sim 30\%$ меньше получаемой в ФЛЭП-расчетах основного состояния; при этом на спектре наблюдается спутник (на ~ 6 эВ ниже E_F), обусловленный эффектами электронной корреляции в d -зоне.^{162, 163} Аналогичная причина появления спутника для NiO (на ~ 10 эВ ниже E_F).¹⁶⁵ Таким образом, указанные несоответствия между расчетами и РФЭС-спектром $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ могут быть связаны с перераспределением «спектральной» плотности между энергетическим интервалом локализации зоны невозбужденных состояний и более низкоэнергетической областью (возникновение спутника за счет эффекта электронных корреляций).

Особенности распределения прифермиевских свободных состояний $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ изучались¹⁶⁰ методом инверсионной РФЭС (ИРФЭС), известным также как спектроскопия изохроматы тормозного излучения.¹⁶⁰ Полученный¹⁶⁰ ИРФЭС соответствует в основном $\text{Ni}3d$ -зоне проводимости (которая сдвинута относительно E_F на ~ 1.5 эВ) и частично свободной $\text{Y}4d$ -зоне (с центром на ~ 6 эВ выше E_F). Для ИРФЭС, как и для РФЭС, отмечается¹⁶⁰ подавление спектральной интенсивности вблизи E_F . Это может быть связано с сужением прифермиевских зон проводимости за счет взаимодействия с низкоэнергетическими возбуждениями (возникновение псевдощели как следствие электрон-фононных взаимодействий,^{167, 168} взаимодействие электронов со спиновыми флуктуациями¹⁶⁹).

Основная причина несовпадения результатов РФЭС и зонной теории — перераспределение «спектральной» плотности в область более высоких энергий связи вблизи E_F для $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ — обсуждается в статье¹⁷⁰. Предложено соотносить перенос «спектральной» плотности из прифермиевской области когерентных квазичастичных возбуждений в более удаленную от E_F область некогерентных возбуждений за счет ренормализации массы зоны проводимости; микроскопическое описание данного эффекта должно учитывать электрон-электронные взаимодействия.

2. Рентгеновские эмиссионные спектры

Изучение распределения парциальных ПС методом РЭС проведено для $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, LuNiBC (см.¹⁷¹) и $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$.¹⁷²

На рис. 14 приведены BK_α - и CK_α -спектры эмиссии $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, LuNiBC совместно с ЛПС атомов В и С согласно расчетам⁵⁰. Видно, что положение основных спектральных пиков согласуется с распределением $\text{B}2p$ -, $\text{C}2p$ -состояний. Вклады низкоэнергетических полос неметаллов, имеющих преимущественно $2s$ -тип, в K_α -РЭС не фиксируются (запрещены дипольными правилами отбора); РЭС обнаруживают также наличие плотности состояний типа $2p$ атомов В и С вблизи E_F для $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$; их присутствие в данной области связывается¹⁷¹ с эффектом $\text{B}2p\text{--Ni}3d\text{--C}2p$ -гибридизации.

Флуоресцентные (В, С) K_α -РЭС поликристаллических образцов $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ проанализированы в работе¹⁷². Сопоставив параметры CK_α - и BK_α -спектров обоих БКИ, авторы отметили, что более чувствительными к структурным искажениям (при переходе $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C} \rightarrow \text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$) оказались BK_α -линии, т.е. гибридизация металл–неметалл происходит в основном за счет $\text{B}2p$ -состояний. Сравнение интенсивностей BK_α -РЭС борокарбидов интерметаллидов вблизи E_F показывает, что данная величина для

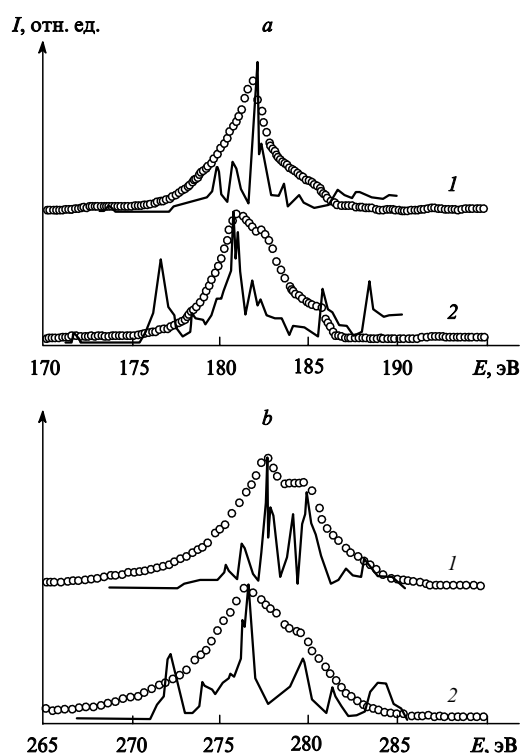


Рис. 14. Спектры BK_α (a) и CK_α (b) рентгеновской эмиссии LuNiBC (1) и $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (2).

Сплошные линии — ЛПС $2s$, $2p$ -орбиталей атомов В и С согласно ЛППВ-расчету.⁵⁰

сверхпроводящего $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ на $\sim 10\%$ больше, чем для $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$, следовательно, $\text{B}2p$ -состояния играют важную роль при формировании сверхпроводящих свойств БКИ.

3. Рентгеновские абсорбционные спектры

В работе¹⁷³ с помощью ВК($1s \rightarrow 2p$) и $\text{NiL}_{2,3} (2p_{2/3} \rightarrow 3d, 4s)$ РАС-спектров исследована структура нижнего края зоны проводимости поликристаллических образцов $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sn}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$). Получено, что форма NiL -спектров практически одинакова для всех рассмотренных БКИ, т.е. степень заполнения $\text{Ni}3d, 4s$ -полосы не зависит от природы атомов Ln . Следовательно, наблюдаемые различия T_c для данных фаз не связаны с положением E_F относительно центра $3d$ -полосы никеля, а определяются эффектом магнитного расщепления куперовских пар. Обнаружено, что линии NiL -РАС борокарбидов интерметаллидов сдвигаются в высокоэнергетическую область (на ~ 1 эВ) относительно металлического никеля, что объясняется химическим сдвигом $\text{Ni}2p$ -уровня в борокарбидах за счет частичного зарядового переноса $\text{Ni} \rightarrow \text{B}, \text{C}$, включающего также плотность $\text{Ni}4s$ -электронов.

Для ВК-РАС, наоборот, зафиксированы заметные отличия спектральных линий в области на $4\text{--}7$ эВ выше E_F в зависимости от типа лантаноида, что может быть обусловлено влиянием последних на степень искажения тетраэдров NiB_4 .

Совмещение ВК- и $\text{NiL}_{2,3}$ -спектров поглощения в единой шкале (рис. 15) указывает на существенное ковалентное перекрывание внешних состояний $\text{Ni} - \text{B}$. Так, четыре выделенных экстремума $\text{NiL}_{2,3}$ -РАС (см. рис. 15, точки b, c, d, e) имеют свои изоэнергетические аналоги в структуре ВК-спектра и отражают значительное $\text{Ni}3d - \text{B}2p$ -взаимодействие. Пик ВК-спектра фиксирует $\text{C}2p - \text{B}2p$ -ковалентное связывание.

Сопоставление спектров абсорбции и парциальных плотностей незанятых состояний свидетельствует¹⁷³ о достаточно корректном воспроизведении энергетических электронных распределений в данной спектральной области одноэлектронными методами зонной теории. Значительное уширение полос РАС-спектров по отношению к расчетам может быть обусловлено электрон-фотонным взаимодействием.

Метод РАС использован также¹⁷⁴ для определения валентности церия в $\text{CeNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и твердых растворах $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$. Как отмечалось, $\text{CeNi}_2\text{B}_2\text{C}$ по своим кристаллографическим свойствам является исключением из

морфологического ряда БКИ: параметр его решетки a оказывается больше, а c — меньше, чем это следует по правилу лантаноидного сжатия. Предполагается,⁹ что указанная аномалия связана с переменной валентностью Ce ; косвенное подтверждение получено в экспериментах по магнитной восприимчивости в ряду фаз $\text{CeNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{NdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$.^{175, 176}

Рентгеновские абсорбционные спектры сплавов $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.25; 0.5$ и 1.0) получены в области энергий $5680\text{--}5820$ эВ, соответствующей L_{III} -краю поглощения Ce , при температурах 300 и 10 К. Спектр поглощения содержит два разрешенных пика с $E \approx 5723$ и 5731 эВ. Первый пик отнесен к $\text{Ce}4f^{1-}$, а второй — к $\text{Ce}4f^0$ -конфигурации, причем относительная интенсивность данных максимумов с изменением температуры также меняется. Это непосредственно указывает на флуктуацию валентного состояния церия. Разложение спектральных линий на составляющие для отдельных конфигураций по методике, предложенной в работах^{177, 178} позволяет оценить усредненную валентность $\text{Ce} (\langle v \rangle)$. Полученные значения $\langle v \rangle = 3.15$ ($T = 300$ К) и $\langle v \rangle = 3.21$ ($T = 10$ К) меньше 3.33 — значения, обычно получаемого для ионов с формальной валентностью 4 с помощью РАС. Стандартное занижение $\langle v \rangle$ относительно величины формальной валентности обусловлено влиянием конечного состояния.¹⁷⁹ Для твердых растворов $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ церий также находится в состоянии переменной валентности ($\langle v \rangle = 3.18$). Интересно, что $\langle v \rangle$ при повышенной температуре с ростом концентрации церия в ТР уменьшается, а при низкой температуре ($T = 10$ К) — возрастает. Различия в температурной зависимости $\langle v \rangle$ церия для $\text{CeNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и для разбавленных по Ce твердых растворов $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ авторы статьи¹⁷⁴ относят за счет кооперативных эффектов.¹⁷⁷

Дополнительные сведения о валентных состояниях Ce могут быть получены также с использованием РФ-спектроскопии остовных уровней.

IX. Заключение

За сравнительно короткий период, прошедший с начала интенсивных исследований БКИ, накоплен значительный объем информации о физико-химических свойствах данной группы соединений. Имеющиеся сведения отличаются большой неоднородностью. Борокарбиды интерметаллидов — уникальный класс многокомпонентных сверхпроводящих магнитных материалов. Поэтому наиболее подробно изучены их низкотемпературные электрофизические и магнитные характеристики.

Гораздо меньше данных о фазовых равновесиях и фазовых диаграммах БКИ, а их термодинамические и термомеханические свойства практически не исследованы. Последнее относится также к вопросам направленного синтеза БКИ, влиянию разнообразных структурных дефектов на свойства этих соединений. Систематическое накопление результатов по указанным направлениям необходимо для развития фундаментальных основ материаловедения БКИ.

В обзоре отражены лишь основные результаты исследований электронного строения БКИ. В настоящее время достаточно надежно установлены основные особенности электронных распределений и химических связей в БКИ. С позиций электронного строения объяснен механизм формирования некоторых физико-химических свойств этих соединений.

Отметим, что имеющиеся данные в подавляющем большинстве относятся к невозбужденным электронным подсистемам идеальных четырехкомпонентных фаз в немагнитном состоянии. С учетом стремительного роста объема экспериментальной информации о свойствах БКИ особое внимание теоретиков в ближайшее время привлекут, очевидно, проблемы описания микроскопической природы возникновения

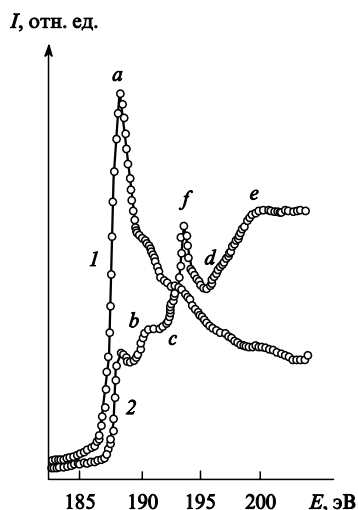


Рис. 15. ВК- (1) и NiL - (2) края спектров поглощения $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

магнитного порядка, условий его сосуществования со сверхпроводимостью, взаимосвязи сверхпроводимости и валентного состояния лантанидов, возможное влияние на спиновые подсистемы внешних воздействий (давление, температура).

Не менее актуальной представляется постановка работ в области теоретического материаловедения БКИ, связанных с вопросами построения фазовых и магнитных фазовых диаграмм, компьютерным моделированием новых многокомпонентных фаз, их твердых растворов, изучением влияния на свойства БКИ разнообразных примесей и структурных дефектов.

Литература

1. 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 (London)*, **367**, 146 (1994)
2. R.J.Cava, H.Takagi, H.W.Zandbergen, J.J.Krajewski, W.F.Peck, T.Siegrist, B.Batlogg, H.W.Zandbergen, R.van Dover, R.J.Felder, K.Mizuhashi, J.O.Lee, H.Eisaki, S.Uchida. *Nature (London)*, **367**, 252 (1994)
3. R.Nagarajan, C.Mazumdar, Z.Nossian, S.K.Dhar, K.V.Gopalakrishnan, L.C.Gupta, C.Godart, B.D.Padalia, R.Vijayaraghavan. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 274 (1994)
4. С.В.Вонсовский, Ю.А.Изюмов, Э.З.Курмаев. *Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений*. Наука, Москва, 1977
5. W.H.Lee, F.A.Yang, C.R.Shin, H.D.Yang. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 6523 (1994)
6. W.H.Lee, H.K.Zeng, Y.D.Yao, Y.Y.Chen. *Physica C*, **226**, 138 (1996)
7. W.H.Lee, H.K.Zeng. *Solid State Commun.*, **101**, 323 (1997)
8. H.Schmidt, M.Muller, U.F.Braun. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 12389 (1996)
9. T.Siegrist, H.W.Zandbergen, R.J.Cava, J.J.Krajewski, W.F.Peck. *Nature (London)*, **367**, 254 (1994)
10. H.Eisaki, H.Takagi, R.J.Cava, K.Mizuhashi, J.O.Lee, B.Batlogg, J.J.Krajewski, F.Peck, S.Uchida. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 647 (1994)
11. B.K.Cho, M.Xu, P.C.Canfield, L.L.Miller, D.C.Johnston. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 3676 (1995)
12. B.K.Cho, P.C.Canfield, L.L.Miller, D.C.Johnston, W.P.Beyermann, A.Yatskar. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, 3684 (1995)
13. K.D.Rathnayaka, D.G.Nauble, B.K.Cho, P.C.Canfield. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 5688 (1996)
14. B.K.Cho, P.C.Canfield, D.C.Johnston. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, R3844 (1995)
15. R.J.Cava, B.Batlogg, T.Siegrist, J.J.Krajewski, W.F.Peck, S.Carter, R.J.Felder, H.Takagi, R.van Dover. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **49**, 12384 (1994)
16. H.W.Zandbergen, R.J.Cava, J.J.Krajewski, W.F.Peck. *Physica C*, **230**, 6 (1994)
17. Y.Y.Sun, I.Rusakova, R.L.Meng, Y.Cao, P.Gautier-Picard, C.W.Chu. *Physica C*, **230**, 435 (1994)
18. A.K.Gangopadhyay, A.J.Schuetz, J.S.Schilling. *Physica C*, **246**, 317 (1995)
19. A.I.Goldman, C.Stassis, P.C.Canfield, S.Zarestky, P.Dervenages, B.K.Cho, D.C.Johnston, B.Sternlieb. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 9668 (1994)
20. T.E.Grigerit, J.W.Lynn, Q.Huang, A.Santoro, R.J.Cava, J.J.Krajewski, W.F.Peck. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 2756 (1994)
21. S.K.Sinha, J.W.Lynn, T.E.Grigerit, Z.Hossain, L.C.Gupta, R.Nagarajan, C.Godart. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 681 (1995)
22. J.Zarestky, C.Stassis, A.I.Goldman, P.C.Canfield, P.Dervenagas, B.K.Cho, D.C.Johnston. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 678 (1995)
23. P.Dervenagas, J.Zarestky, C.Stassis, A.I.Goldman, P.C.Canfield, B.K.Cho. *Physica B*, **212**, 1 (1995)
24. P.C.Canfield, B.K.Cho, K.W.Dennis. *Physica B*, **215**, 337 (1995)
25. C.Detlefs, A.I.Goldman, C.Stassis, P.C.Canfield, B.K.Cho, J.P.Hill, D.Gibbs. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 6355 (1996)
26. T.Takabatake, Y.Maeda, T.Konishi, H.Fuji. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 2853 (1994)
27. Z.Hossain, L.C.Gupta, R.Nagarajan, P.Raj, S.Dhar, C.Godart, P.Suryanarayana, S.N.Bagchi, V.G.Date, D.C.Purushotham, R.Vijayaraghavan. *Europhys. Lett.*, **28**, 55 (1994)
28. H.W.Zandbergen, E.J.van Zwet, J.Sarrac, M.de Andrade, J.Hermann, S.H.Han, Z.Fisk, M.B.Maple, R.J.Cava. *Physica C*, **229**, 29 (1994)
29. M.Vybornov, H.Noel, P.Boulet, P.Rogl. In *Proceedings of the 12th International Symposium on Boron, Borides, Related Compounds (ISNN 96)*. (Abstracts of Reports). Vienna University, Vienne, 1996. P.46
30. R.Krendelsberger, P.Rogl, H.Michor, G.Hilscher, E.Bauer, C.Dusek, R.Hauser, L.Naber, D.Werner, H.W.Zandberger, In *Proceedings of the 12th International Symposium on Boron, Borides, Related Compounds (ISNN 96)*. (Abstracts of Reports). Vienna University, Vienne, 1996. P.105
31. G.Hilscher, H.Michor, E.Bauer, C.Dusek, R.Hanser, L.Naber, D.Werner, R.Krendelsberger, P.Rogl, H.W.Zandberger. In *Proceedings of the 12th International Symposium on Boron, Borides, Related Compounds (ISNN 96)*. (Abstracts of Reports). Vienna University, Vienne, 1996. P.42
32. S.L.Bud'ko, M.ElMassalami, M.B.Fontes, J.Mondragon, W.Vanoni, B.Giordanengo, E.M.Baggio-Saitovitch. *Physica C*, **243**, 183 (1995)
33. S.L.Bud'ko, M.B.Fontes, D.Aliaga-Guerra, E.M.Baggio-Saitovitch. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, 305 (1995)
34. A.K.Gangopadhyay, J.S.Schilling. *Physica C*, **264**, 281 (1996)
35. H.Fujii, T.Kimura, K.Hirata, T.Mochiku, H.Kumakura, K.Togano. *Physica C*, **256**, 143 (1996)
36. X.D.Qiu, L.Gao, R.L.Meng, Y.Y.Sun, Y.Y.Xue, C.W.Chu. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 12318 (1996)
37. A.K.Gangopadhyay, J.S.Schilling. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **54**, 10107 (1996)
38. P.Vilars, L.D.Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Int. Mat. Park. ASM, New York, 1991
39. H.C.Ku, C.C.Lai, Y.B.You, J.H.Shieh, W.Y.Guan. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 351 (1994)
40. R.J.Cava, T.Siegrist, B.Batlogg, H.Takagi, H.Eisaki, S.A.Carter, J.J.Krajewski, W.E.Peck. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 12966 (1994)
41. L.Gao, X.D.Qiu, Y.Cao, R.L.Meng, Y.Y.Sun, Y.Y.Xue, C.W.Chu. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 9445 (1994)
42. X.D.Qiu, L.Gao, Y.Y.Xue, C.W.Chu. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **40**, 627 (1995)
43. R.D.Shannon, C.T.Prewitt. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **26**, 1046 (1970)
44. A.Iandelli, A.Palenzona. In *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*. (Eds K.A.Gshneider, L.Eyring). North-Holland, Amsterdam, 1984
45. L.C.Gupta, R.Nagarajan, Z.Hossain, C.Mazumdar, S.K.Dhar, C.Godart, C.Levy-Clement, B.D.Padalia, R.Vijayaraghavan. *J. Magn. Magn. Mater.*, **140–144**, 2053 (1995)
46. M.ElMassalami, S.L.Bud'ko, B.Giordanengo, E.M.Baggio-Saitovitch. *Physica C*, **224**, 41 (1995)
47. J.W.Lynn, S.Skanthakumar, Q.Huang, S.K.Sinha, Z.Hossain, L.C.Gupta, R.Nagarajan, C.Godart. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **55**, 6584 (1997)
48. F.J.Disalvo. *Science*, **247**, 649 (1992)
49. T.H.Geballe. *Science*, **259**, 1550 (1993)
50. L.F.Mattheiss. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **49**, 13279 (1994)
51. L.F.Mattheiss, D.R.Hamann. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **33**, 823 (1986)
52. O.K.Andersen. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser. 3*, **12**, 3060 (1975)
53. E.Wigner. *Phys. Rev.*, **46**, 1002 (1934)
54. L.F.Mattheiss. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1028 (1987)
55. B.M.Klein, L.L.Boyer, D.A.Papaconstantopoulos, L.F.Mattheiss. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **18**, 6411 (1978)

56. B.Batlogg. In *Mechanism of High Temperature Superconductivity*. (Eds A.Kamimura, A.Oshiyama). Springer-Verlag, Berlin, 1989. P.324
57. S.A.Carter, B.Batlogg, R.J.Cava, J.J.Krajewski, W.F.Peck, H.Takagi. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 4216 (1994)
58. L.F.Mattheiss. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **47**, 8224 (1993)
59. W.F.Pickett, D.J.Singh. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3702 (1994)
60. S.H.Wei, H.Krakauer. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1200 (1985)
61. D.Singh. *Planewaves. Pseudopotentials and the LAPW Method*. Kluwer Academic, Boston, 1994
62. D.Singh. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **43**, 6388 (1991)
63. S.Vosko, P.Wilk, S.H.Nusiar. *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980)
64. L.F.Mattheiss, T.Siegrist, R.J.Cava. *Solid State Commun.*, **91**, 587 (1994)
65. K.Schwarz, P.Mohn. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **14**, L129 (1984)
66. A.Williams, J.Moruzzi, J.Kubler, K.Schwarz. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **29**, 278 (1984)
67. В.А.Губанов, Э.З.Курмаев *Журн. структ. химии*, **29**, 143 (1988)
68. H.Kim, C.-D.Hwang, J.Ihm. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, 4592 (1995)
69. J.Ihm, A.Zunger, M.L.Cohen. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **12**, 4409 (1979)
70. R.Coehoorn. *Physica C*, **228**, 331 (1994)
71. J.I.Lee, T.S.Zhao, I.G.Kim, B.I.Min, S.J.Youn. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 4030 (1994)
72. P.Ravindran, S.Sankaralingam, R.Asokamani. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, 12921 (1995)
73. Z.Zeng, D.E.Ellis, D.Guenzburger, E.M.Baggio-Saitovitch. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 6613 (1996)
74. N.M.Hong, H.Michor, M.Vybornov, T.Holubar, P.Hundegger, W.Perthold, G.Hilscher, P.Rogl. *Physica C*, **227**, 85 (1994)
75. R.J.Hoffmann. *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 601 (1988)
76. C.D.Gelatt, A.R.Williams, V.L.Moruzzi. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **27**, 2005 (1983)
77. J.-F.Halet. *Inorg. Chem.*, **33**, 4173 (1994)
78. R.J.Hoffmann. *Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963)
79. M.-H.Whangbo, R.J.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6093 (1978)
80. D.E.Ellis. *Int. J. Quantum Chem., Suppl.*, **2**, 35 (1968)
81. D.E.Ellis, G.S.Painter. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser. 3*, **2**, 2887 (1970)
82. B.Delley, D.E.Ellis. *J. Chem. Phys.*, **76**, 1949 (1982)
83. D.E.Ellis, G.Benesch, E.Byrom. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser. 3*, **16**, 3308 (1977)
84. P.L.Cao, D.E.Ellis, A.J.Freeman. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **25**, 2124 (1982)
85. D.E.Ellis, J.Guo, J.J.Low. In *Quantum Chemistry Approach to Chemosorption and Heterogeneous Catalysis*. (Ed. F.Ruette). Kluwer Academic, Amsterdam, 1992
86. U.van Barth, L.Hedin. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **5**, 1629 (1972)
87. D.J.Singh. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 6486 (1994)
88. B.M.Klein, W.E.Pickett. In *Superconductivity in d- and f-Band Metals*. (Eds W.Buckel, W.Weber). Kernforsch und Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 1982. P.477
89. A.R.Williams, J.Kubler, C.D.Gelatt. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **19**, 6094 (1979)
90. H.Schmidt, M.Muller, H.F.Braun. *Physica C*, **235–240**, 779 (1994)
91. A.B.Kaiser. *J. Phys. C*, **3**, 410 (1970)
92. M.B.Maple. In *Magnetism. Vol.5*. (Eds G.Rado, H.Suhl). Academic Press, New York, 1973. P.289
93. Y.Xue. *Solid State Commun.*, **68**, 395 (1988)
94. H.Schmidt, H.F.Braun. *Physica C*, **229**, 315 (1994)
95. B.C.Chakoumakos, M.Paranthaman. *Physica C*, **227**, 143 (1994)
96. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (Ed. D.Lide). CRC Press, Boca Raton, FL, 1991
97. C.C.Hoellworth, P.Klavins, R.N.Shelton. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 2579 (1996)
98. K.Kadowaki, H.Takeya, K.Hirata, T.Mochiku. *Physica B*, **206–208**, 555 (1995)
99. S.B.Roy, Z.Hossain, A.K.Prodhan, P.Chhaddah, R.Nagarajan, L.C.Gupta. *Physica C*, **256**, 90 (1996)
100. B.Suh, F.Borsa, D.R.Torgeson, B.Cho, P.C.Canfield, D.C.Johnston, J.Y.Rhee, B.N.Harmon. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, R6022 (1996)
101. T.Kohara, T.Oda, K.Ueda, Y.Yamada, A.Mahajan, E.Elankumaran, Z.Hossian, L.C.Gupta, R.Nagarajan, R.Vijayraghavan, C.Majumdar. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 3985 (1995)
102. K.Ikushima, J.Kickuchi, H.Yasuoka, R.J.Cava, H.Takagi, J.J.Krajewski, W.W.Peck. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 2878 (1994)
103. K.Prassides, A.Lappas, M.Buchgeister, P.Vergas. *Europhys. Lett.*, **29**, 641 (1995)
104. H.Michor, T.Holubar, C.Dusek, G.Hilscher. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, 16165 (1995)
105. C.Looney, A.K.Gangopadhaya, A.K.Klehe, J.S.Schilling. *Physica C*, **252**, 199 (1995)
106. P.W.Anderson. *Phys. Chem. Solids*, **11**, 26 (1995)
107. *Transport and Thermal Properties of f-Electron Systems*. (Ed. G.Oomi). Plenum, New York, 1993
108. D.D.Lawrie, J.P.Frank. *J. Supercond.*, **8**, 591 (1995)
109. M.Xu, P.C.Canfield, J.E.Ostenson, D.K.Finnemore, B.K.Cho, Z.R.Wang, D.C.Johnston. *Physica C*, **227**, 321 (1994)
110. P.Dervenagas, M.Bullock, J.Zarestky, P.Canfield, B.K.Cho, B.Harmon, A.J.Goldman, C.Stassis. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, R9839 (1995)
111. H.Kawano, H.Yoshizawa, H.Takeya, K.Kadowaki. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4629 (1996)
112. F.Bommeli, L.Degiordi, P.Wachter, B.K.Cho, P.C.Canfield, R.Chau, M.B.Maple. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 547 (1997)
113. K.Widder. *Europhys. Lett.*, **30**, 55 (1995)
114. I.K.Yanson, V.V.Fisun, A.G.Jansen, P.Wyder, P.C.Canfield, B.K.Cho, C.V.Tomy, D.Paul. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 935 (1997)
115. A.V.Khotkevich, I.K.Yanson. *Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals*. Kluwer Academic, New York, 1995
116. *Superconductivity in Ternary Compounds. Vol.II*. (Eds M.B.Maple, O.Fischer). Springer-Verlag, Berlin, 1982
117. P.C.Canfield, B.K.Cho, D.C.Johnston, D.K.Finnemore, M.F.Hundley. *Physica C*, **320**, 397 (1994)
118. M.S.Lin, J.H.Shieh, Y.B.Yon, W.Y.Guan, H.C.Ku, H.D.Yang, J.C.Ho. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, 1181 (1995)
119. M.El Massalami, E.M.Baggio-Saitovitch. *J. Magn. Magn. Mater.*, **153**, 97 (1996)
120. Q.Huang, A.Santoro, T.B.Grigereit, J.W.Lynn, R.J.Cava, J.J.Krajewski, W.F.Peck. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 3701 (1995)
121. T.E.Grigereit, J.W.Lynn, R.J.Cava, J.J.Krajewski, W.F.Peck. *Physica C*, **248**, 382 (1995)
122. C.V.Tomy, L.J.Chang, D.McPaul, N.H.Andersen, M.Yethiraj. *Physica B*, **213–214**, 139 (1995)
123. J.W.Lynn, Q.Huang, A.Santoro, R.J.Cava, J.J.Krajewski, W.F.Peck. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 802 (1996)
124. B.K.Cho, B.N.Harmon, C.D.Johnston, P.C.Canfield. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 2217 (1996)
125. D.R.Sanchez, H.Micklitz, M.B.Fontes, S.L.Bud'ko, E.Baggio-Saitovitch. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 507 (1996)
126. J.P.Hill, B.J.Sternlieb, D.Gibbs, C.Detlefs, A.I.Goldman, C.Stassis, P.C.Canfield, B.K.Cho. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 3487 (1996)
127. J.W.Lynn, Q.Huang, S.K.Sinha, Z.Hossain, L.C.Gupta, R.Nagarajan, C.Godart. *Physica C*, **224**, 66 (1996)
128. C.V.Tomy, L.J.Chang, D.McPaul, N.H.Andersen, M.Yethiraj. *Physica B*, **224**, 116 (1996)
129. C.V.Tomy, G.Balakrishnan, D.McPaul. *Physica C*, **248**, 349 (1995)
130. M.S.Lin, J.H.Shieh, Y.B.You, Y.Y.Hsu, J.W.Chen, S.H.Lin, Y.D.Yao, J.C.Ho, H.C.Ku. *Physica C*, **249**, 403 (1995)
131. C.V.Tomy, M.R.Lees, L.Afaliz, G.Balakrishnan, D.McPaul. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, 9186 (1995)
132. Z.Hossain, R.Nagarajan, L.C.Gupta, S.K.Dhar, C.Godart, R.Vhijayaraghavan. *Physica B*, **223–224**, 99 (1996)
133. P.Dervenagas, J.Zarestky, C.Stassis, A.I.Goldman, P.C.Canfield, B.K.Cho. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 8506 (1996)
134. B.K.Cho, P.C.Canfield, D.C.Johnston. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 8499 (1996)
135. C.V.Tomy, L.A.Afaliz, M.R.Lees, J.M.Martin, D.McPaul, D.T.Adroja. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 307 (1996)
136. J.W.Lynn, Q.Huang, S.K.Sinha, Z.Hossain, L.C.Gupta, R.Nagarajan, C.Godart. *J. Appl. Phys.*, **79**, 5857 (1996)

137. L.J.Chang, C.V.Tomy, D.McPaul, C.Ritter. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **54**, 9031 (1996)
138. D.W.Cooke, J.L.Smith, S.J.Blundell, K.H.Chow, P.A.Pattenden, F.L.Pratt, S.F.Cox, S.R.Brown, A.Morrobels-Sosa, R.L.Lichti, L.C.Gupta, R.Nagarajan, Z.Hossain, C.Mazumdar, C.Goddart. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, R3864 (1995)
139. S.K.Dhar, R.Nagarajan, Z.Hossain, C.Godart, L.C.Gupta, R.Vijayaraghavan. *Solid State Commun.*, **98**, 985 (1996)
140. H.Schmidt, M.Weber, H.F.Braun. *Physica C*, **246**, 117 (1995)
141. H.Schmidt, M.Weber, H.F.Braun. *Physica C*, **256**, 393 (1996)
142. W.A.Fertig, D.C.Johnston, L.E.Delong, R.W.McCallum, M.B.Maple, B.T.Mattias. *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 987 (1977)
143. M.Ishikawa, O.Fischer. *Solid State Commun.*, **23**, 37 (1977)
144. J.Y.Rhee, X.Wang, B.N.Harmon. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 15585 (1995)
145. В.С.Гречишкин. *Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах*. Наука, Москва, 1973
146. N.N.Grenwood, T.C.Gibbs. *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall, London, 1971
147. R.Coehoorn, K.H.Buschow, M.W.Dirken, R.C.Thiel. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **42**, 4645 (1990)
148. F.M.Mulder, J.H.Brabers, R.Coehoorn, R.C.Thiel, K.H.Buschow, F.R.de Boer. *J. Alloys Compd.*, **217**, 118 (1995)
149. G.J.Long, R.Kulasekera, O.A.Pringle, F.Grandjean, K.H.Buschow. *J. Magn. Magn. Mater.*, **117**, 239 (1992)
150. M.W.Dirken, R.C.Thiel, R.Coehoorn, T.H.Jacobs, K.H.Buschow. *J. Magn. Magn. Mater.*, **94**, L15 (1991)
151. R.Coehoorn, G.H.Daalderop. *J. Magn. Magn. Mater.*, **104–107**, 1081 (1992)
152. P.C.Gubbenes, A.A.Moolenaar, T.H.Jacobs, K.H.Bischow. *J. Alloys Compd.*, **176**, 115 (1991)
153. J.Terra, D.Guenzburger. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **44**, 1611 (1991)
154. D.Guenzburger, D.E.Ellis. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **36**, 6971 (1987)
155. А.Л.Ивановский, В.П.Жуков, В.А.Губанов. *Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов*. Наука, Москва, 1990
156. В.П.Жуков. *Журн. структ. химии*, **38**, 554 (1997)
157. P.Vinet, J.H.Rose, J.Ferrante, J.R.Smith. *J. Phys., Condens. Matter*, **1**, 1941 (1989)
158. P.Vinet, J.Ferrante, J.R.Smith, J.H.Rose. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **19**, 9319 (1987)
159. M.S.Golden, M.Knupfer, M.Kielwein, M.Buchdeister, J.Fink, D.Teehan, W.E.Pickett, D.J.Singh. *Europhys. Lett.*, **28**, 369 (1994)
160. A.Fujimori, K.Kobayashi, T.Mizokawa, K.Mamiya, A.Sekiyaama, H.Easaki, H.Takagi, S.Uchida, R.J.Cava, J.J.Krajewski, W.F.Peck. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 9660 (1994)
161. J.J.Yeh, I.Lindau. *At. Data Nucl. Data Tables*, **32**, 1 (1983)
162. D.R.Penn. *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 921 (1979)
163. L.C.Davis, L.Feldkamp. *Solid State Commun.*, **34**, 141 (1980)
164. W.Eberhard, E.W.Plummer. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **21**, 3245 (1980)
165. G.A.Sawatzky, J.W.Allen. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2339 (1984)
166. A.Fujimori, F.Minami. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **30**, 957 (1984)
167. K.Ho, M.L.Cohen, W.E.Pickett. *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 815 (1978)
168. M.Vekic, S.R.White. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **48**, 7643 (1993)
169. A.Kampf, J.R.Schieffer. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **41**, 6339 (1990)
170. A.Fujimori, K.Kobayashi, T.Mizokawa, K.Mamiya, A.Sekiyaama, H.Takagi, H.Easaki, S.Uchida, R.J.Cava, J.J.Krajewski, W.F.Peck. *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 1875 (1995)
171. J.Guo. Ph. Thesis. Uppsala University, Uppsala, 1995
172. S.Shin, A.Agui, M.Watanabe, M.Fujisawa, Y.Tezuka, T.Ishii, K.Kobayashi, A.Fujimori, M.Hinomaru, H.Takagi. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, 15082 (1995)
173. E.Pellegrin, C.T.Chen, G.Meigs, R.J.Cava, J.J.Krajewski, W.F.Peck. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 16159 (1995)
174. E.Alleno, Z.Hossain, C.Godart, R.Nagarajan, L.C.Gupta. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, 7428 (1995)
175. R.Nagarajan, L.C.Gupta, S.K.Dhar, C.Mazumdar, Z.Hossain, C.Godart, C.Levy-Chement, B.D.Padalia, R.Vijayaraghavan. *Physica B*, **206–207**, 548 (1994)
176. L.C.Gupta, R.Nagarajan, C.Godart, S.K.Dhar, C.Mazumdar, Z.Hossain, C.Levy-Chement, B.D.Padalia, R.Vijayaraghavan. *Physica C*, **235–240**, 150 (1994)
177. M.Groff, J.A.Hodges, E.Kemly, A.Krishnan, V.Murgai, L.C.Gupta. *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 826 (1982)
178. N.B.Brandt, V.V.Moschalkov. *Adv. Phys.*, **33**, 373 (1994)
179. G.Krill, J.P.Kappler, A.Meyer, L.Abadi, M.F.Ravet. *J. Phys. (France)*, **11**, 1713 (1981)

INTERMETALLIC BORON CARBIDES: ELECTRONIC STRUCTURE, CHEMICAL BONDING, AND PROPERTIES

A.L.Ivanovsky

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
91, Ul. Pervomaiskaya, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)274–4495*

In 1994, the superconductivity of intermetallic boron carbides (IBC) of composition $\text{LnM}_2\text{B}_2\text{C}$, where Ln is a rare-earth metal and $\text{M} = \text{Ni}$ and Pd , was reported. This discovery has stimulated numerous works on the synthesis of new quaternary IBC phases and solid solutions based on them and studies of their crystal chemistry and magnetic, superconducting, and transport properties. Simultaneously, investigations of fundamental electronic properties of IBC and specific chemical bonding in this new class of materials have begun. The results of theoretical and experimental investigations in these fields are generalised.

Bibliography — 179 references.

Received 23rd July 1997