

Сверхпроводящий MgB_2 и родственные соединения: синтез, свойства, электронная структура

А.Л.Ивановский

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

Открытие в январе 2001 г. сверхпроводящего перехода ($T_c \approx 40$ К) для диборида магния стимулировало многочисленные работы по изучению природы сверхпроводимости, а также электрофизических, магнитных, термодинамических, спектроскопических свойств MgB_2 и родственных соединений. Рассмотрены методы синтеза новых, более сложных по химическому составу сверхпроводников на основе диборида магния. Особое внимание уделено всесторонним исследованиям электронной структуры и особенностям химической связи в этих объектах. Проанализированы работы по созданию материалов на основе нового сверхпроводника. Обобщены основные результаты теоретических и экспериментальных исследований в указанных направлениях. Библиография — 228 ссылок.

Оглавление

I. Введение	811
II. Бориды магния: история исследований (1895–2000 годы)	812
III. Диборид магния — среднетемпературный сверхпроводник	815
IV. Заключение	825

I. Введение

В январе 2001 г. в устном выступлении на «Симпозиуме по проводящим оксидам металлов» (Сендай, Южная Корея) Д.Акимитсу впервые сообщил об обнаружении сверхпроводимости в MgB_2 ;¹ более подробная информация об этом приведена в работе². Диборид магния — сравнительно мало изученный представитель обширного класса боридов металлов.^{3–14} Открытие сверхпроводимости в MgB_2 сразу привлекло к нему внимание исследователей. Температура сверхпроводящего перехода для MgB_2 ($T_c \approx 40$ К) практически вдвое выше значений T_c для всех бинарных сверхпроводников, например соединений и сплавов со структурами типа B1 (NbN , $T_c \approx 17.3$ К) или A15 (Nb_3Ge , $T_c \approx 23$ К).^{15, 16} По своим свойствам диборид магния резко выделяется среди всех известных боридов. Так, значения T_c для двойных боридов d -металлов,^{9, 17} для тройных (LnRuB_2 , LnRh_4B_4) и псевдотройных ($(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x)\text{Rh}_4\text{B}_4$) боридов¹⁸ лежат в интервале от ≤ 0.5 до 8 К. Максимальные значения $T_c \approx 16–23$ К обнаружены для группы борокарбидов интерметаллидов (БКИ) — слоистых четырехкомпонентных фаз типа $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$,^{19–21} которые отнесены²² к «обычным» сверхпроводникам.

Значение T_c для диборида магния промежуточное между значениями T_c для классических низкотемпературных

(НТСП) и высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). В этом заключается его особенность. Подчеркивая эту особенность, в научной литературе MgB_2 иногда определяют как среднетемпературный сверхпроводник. Очень важно, что в отличие от сложных ВТСП-оксидов, MgB_2 — бескислородное соединение, имеющее исключительно простые состав и структуру.^{3–8}

С открытием сверхпроводимости MgB_2 сразу возник ряд принципиальных вопросов.

1. Какова природа сверхпроводимости в MgB_2 ?

2. Является ли диборид магния уникальным в своем роде объектом или же он лишь первый представитель нового класса сверхпроводников?

3. Какими физическими и химическими свойствами должны обладать его возможные сверхпроводящие аналоги?

Ответы на эти вопросы могут предопределить новый этап в развитии фундаментальных представлений о природе сверхпроводимости в кристаллах и физикохимии неорганических соединений, а также возможные области использования новых сверхпроводящих материалов.

За короткое время, прошедшее со дня обнаружения сверхпроводящего эффекта в MgB_2 , выполнен большой комплекс работ по его всестороннему изучению, предпринят поиск новых сверхпроводящих фаз, получены первые сверхпроводящие материалы на основе MgB_2 в виде порошков, монокристаллов, пленок, протяженных проводов, композитов. Установлены устойчивость сверхпроводящих характеристик MgB_2 в магнитных полях, в условиях радиационного воздействия, высокие значения критических транспортных токов и их малая чувствительность к межзерненным контактам. Эти и ряд других свойств нового сверхпроводника весьма привлекают для его практического применения.

В обзоре предпринята попытка обобщить накопленные к настоящему времени сведения о дибориде магния, его функ-

А.Л.Ивановский. Доктор химических наук, заведующий лабораторией физических методов исследования твердого тела ИХТТ УрО РАН. Телефон: (343) 274–5331, e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru
Область научных интересов: квантовая химия твердого тела, теория химической связи, компьютерное материаловедение.

Дата поступления 19 апреля 2001 г.

циональных свойствах и возможных областях применения. Учитывая повышенный интерес к MgB_2 , мы вкратце изложили историю исследований системы $\text{Mg}-\text{B}$ и привели имеющиеся данные по свойствам боридов магния. Основное внимание уделено результатам изучения природы сверхпроводимости и физико-химических свойств MgB_2 , полученных в последние годы (включая 2001 г.). Рассмотрены данные теоретических и экспериментальных работ по исследованию электронного строения и природы химической связи в дибориде магния и родственных фазах, затронуты проблемы поиска новых сверхпроводящих соединений, а также вопросы создания новых материалов на основе MgB_2 .

II. Бориды магния: история исследований (1895–2000 годы)

Впервые о получении боридов магния сообщено в 1895 г. в работе²³. При анализе продуктов взаимодействия металлического магния с борным ангидридом автор отметил существование двух боридов, значительно отличающихся химической стойкостью. Один из них разлагался в кислотах с выделением боранов, преимущественно B_4H_{10} . Впоследствии этот борид, которому был приписан^{24–28} состав Mg_3B_2 , специально изучался²⁴ с целью использования в качестве сырья для получения боранов. Предположение о существовании второго борида — Mg_2B_4 (MgB_2) — высказано²⁹ на основе изучения продуктов гидролиза боридов.

В серии работ, выполненных в 1950–1970 годах отечественными^{3,8} и зарубежными^{4–7} исследователями, заложены основы современных знаний о системе $\text{Mg}-\text{B}$. Бориды магния предложено получать восстановлением B_2O_3 металлическим магнием,²³ а также при прямом взаимодействии элементов, восстановлением MgO бором, восстановлением Na_2BF_6 магнием, в реакциях между Mg и BCl_3 , между MgO и карбидом бора.^{3,8} К этому же периоду относятся первые работы по исследованиям фазовых равновесий в системе $\text{Mg}-\text{B}$ и физико-химических свойств отдельных боридов.

1. Фазовые соотношения в системе $\text{Mg}-\text{B}$

Детальная фазовая диаграмма системы $\text{Mg}-\text{B}$ отсутствует. В литературе можно найти достаточно противоречивые сведения о существовании устойчивых боридов (см., например,^{3–13,30}). Так, предполагается³⁰ образование четырех фаз — MgB_2 , MgB_4 , MgB_6 , MgB_{12} . Опровергнуто³¹ предположение о существовании низшего борида Mg_3B_2 . О наличии шести фаз (MgB_2 , MgB_4 , MgB_6 , MgB_8 , MgB_{10} , MgB_{12}) сообщено в работе³². На фазовой диаграмме системы $\text{Mg}-\text{B}$ отмечены³³ MgB_2 , MgB_4 и MgB_7 (рис. 1). Ниже рассмотрены бориды магния, для которых получена достоверная структурная информация.

2. Кристаллохимия боридов магния

К первым работам по изучению кристаллической структуры MgB_2 следует отнести исследования^{34–37}, а также^{38–40}. Диборид магния имеет гексагональную структуру (типа AlB_2). Пространственная группа $P6/mmm$ (D_{6h}), число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 1$. Атомы бора находятся в центрах тригональных призм, в вершинах которых расположены атомы магния. Такие призмы соприкасаются всеми гранями и образуют трехмерную упаковку. Структуру MgB_2 можно представить состоящей из плоских гексагональных сеток магния и графитоподобных сеток бора (рис. 2). Последовательность чередования слоев такая: $\text{Mg}-\text{B}_2-\text{Mg}-\text{B}_2 \dots$. Координационные числа (КЧ) и координационные многогранники (КМ) атомов магния — соответ-

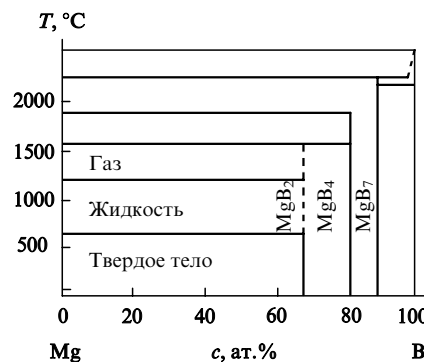


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Mg}-\text{B}$.³³

ственно 20 и $[\text{MgB}_{12}\text{Mg}_8]$, атомов бора — соответственно 9 и $[\text{BMg}_6\text{B}_3]$. Позиции атомов (в ячейке): Mg , 1a — 0,0,0; B , 2d — 1/3, 2/3, 1/2 и 2/3, 1/3, 1/2. Параметры ячейки: $a = 3.0834$, $c = 3.5213 \text{ \AA}$, $c/a = 1.142$. Межатомные расстояния: $\text{B}-\text{B}$ ($a/\sqrt{3}$) равно 1.780, $\text{B}-\text{Mg}$ ($\sqrt{a^2/3 + c^2/4}$) равно 2.503, $\text{Mg}-\text{Mg}$ (в слое) равно 3.083, $\text{Mg}-\text{Mg}$ (между слоями) равно 3.520 \AA .^{10, 38–40}

В настоящее время известно больше сотни бинарных фаз со структурой типа AlB_2 . В их числе — дибориды p - и d -элементов.^{3–13, 38–40} Тем не менее до сих пор остается открытым вопрос об общих физических или химических критериях, определяющих условия формирования структурных типов боридов. При кристаллохимическом подходе¹⁰ структурные типы боридов объясняют с учетом соотношения атомных радиусов (r) компонентов M/B (M — металл). По теории симметрии плотнейших шаровых упаковок «идеальное» значение $r_{\text{M}}/r_{\text{B}}$ для тригонально-призматической координации составляет 1.89. Для устойчивых гексагональных MB_2 -фаз отношение $r_{\text{M}}/r_{\text{B}}$ меняется от 1.14 до 2.06.³⁸ Например, для диборидов алюминия и магния значения $r_{\text{M}}/r_{\text{B}}$ равны 1.571 и 1.758 соответственно.

В качестве эмпирического критерия существования структур типа AlB_2 Пирсон⁴⁰ предложил корреляцию структурных параметров (c/a) устойчивых фаз и отношения $r_{\text{M}}/r_{\text{B}}$

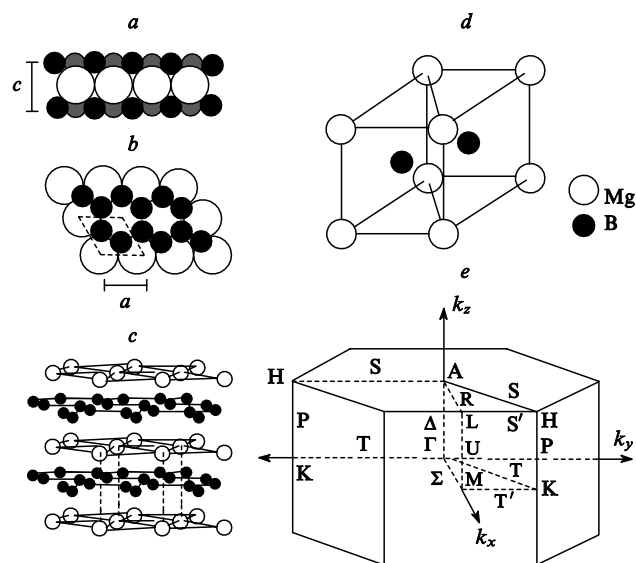


Рис. 2. Структура MgB_2 .

Типы атомных упаковок: a — между слоями, b — в слое, c — упаковка атомных слоев, d — примитивная ячейка, e — зона Бриллюэна.

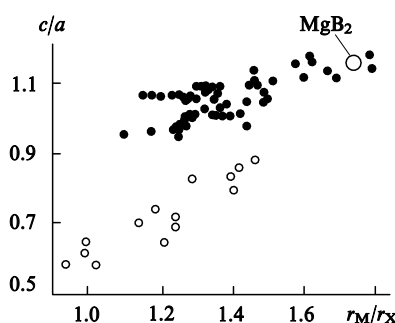


Рис. 3. Зависимость отношения параметров решетки (c/a) от отношения радиусов атомов (r_M/r_X) в бинарных фазах MX_2 со структурой типа AlB_2 .⁴⁰
 c/a : 1 — < 0.9 , 2 — > 0.95 .

(здесь X — элемент, образующий графитоподобные сетки; кроме бора такими элементами могут быть Be, Si, Ga, Hg, Zn, Cd, Al, Cu, Ag, Au (см.^{38–40})). Значения c/a меняются от 0.59 до 1.2 (рис. 3). Видно, что MgB_2 ($c/a = 1.142$) занимает положение вблизи верхнего критического предела структурной устойчивости. Согласно данным работы⁴⁰, существование гексагонального CaB_2 — ближайшего аналога сверхпроводящего MgB_2 (см. ниже) — невозможно.

Тетраборид магния впервые получен в 1953 г.³⁵ Его структура и свойства изучены в работах^{31, 41–43}. Кристаллы MgB_4 относятся к ромбической сингонии (пространственная группа $Pnam$, $Z = 4$) с параметрами элементарной ячейки $a = 5.464$, $b = 7.472$, $c = 4.428$ Å.^{42, 43} Основным элементом структуры являются пентагональные пирамиды из атомов бора, образующие протяженные цепочки. Атомы магния находятся между В-полиэдрами. Минимальные расстояния: $Mg-B = 2.392$, $Mg-Mg = 3.075$ Å; позиции атомов — Mg , 4c: $x, y, 1/4$ ($x = 0.051$, $y = 0.136$); $B_{1,2}$, 4c: ($x_1 = 0.725$, $y_1 = 0.657$; $x_2 = 0.559$, $y_2 = 0.854$); B_3 , 8d: x, y, z ($x = 0.130$, $y = 0.434$, $z = 0.442$).¹⁰ Данный структурный тип уникален, подавляющее большинство бинарных тетраборидов иных металлов^{5–9, 12, 13} имеют структуры типа CrB_4 и ThB_4 .

Вопрос о существовании гексаборида MgB_6 остается дискуссионным. Утверждается,⁴⁴ что такой гексаборид является смесью фаз гептаборида MgB_7 и тетраборида MgB_4 , а фаза MgB_9 — смесью MgB_7 и свободного бора. В структуре гептаборида MgB_7 (Mg_2B_{14}) атом магния имеет КЧ = 28.⁴⁵ Сходные структурные элементы присущи $MgAlB_{14}$ ($Mg_{1-x}Al_{1+x}B_{14}$), $LiAlB_{14}$, NaB_{15} .¹⁰ В монографии¹³ описаны MgB_7 и Mg_2B_{14} как индивидуальные фазы с разными кристаллохимическими параметрами.

3. Свойства, электронное строение и химическая связь в бориды магния

Данные о физико-химических свойствах боридов магния ограничены.^{3, 8, 9, 11, 13} Наиболее подробно изучены гидролитическая стойкость боридов и их реакции с кислотами. Отмечено, что бораны образует только MgB_2 , который по своей химической активности и растворимости в кислотах резко отличается как от высших боридов магния, так и от большинства диборидов d -металлов, проявляющих высокую химическую стойкость. В работах^{8, 9, 13} приведены сведения о некоторых термохимических и теплофизических свойствах (теплоемкость, энтальпия, энтропия и давление диссоциации, теплоты образования) MgB_2 .

Исследования электронного строения и природы химической связи в бориды магния (за исключением MgB_2 и « MgB_6 ») в настоящее время отсутствуют. Можно лишь предположить (с учетом аналогии с иными системами металл—

бор), что при переходе от низших боридов к высшим (от MgB_2 к « MgB_{12} ») следует ожидать усиления роли ковалентных связей В—В (в составе В-полиэдров) в общей системе межатомных взаимодействий, ответственных за повышение термомеханических свойств и химической устойчивости боридов.

В работах^{46–48} электронный энергетический спектр (ЭЭС) MgB_2 изучали с использованием полуэмпирических расчетов ЛКАО,⁴⁷ зонным методом сильной связи⁴⁸ и несамосогласованным методом ортогонализированных плоских волн (ОПВ).⁴⁶ Отмечено⁴⁶ подобие строения валентных зон MgB_2 и графита. Основной вклад в валентную зону диборида дает⁴⁷ комбинация p_σ - и p_π -орбиталей бора, перенос заряда происходит в направлении от Mg к В. Нижний край зоны проводимости определяется p_π -орбиталями бора. При сравнении энергетических зон MgB_2 и гипотетического кристалла $\square B_2$ с «пустой» катионной подрешеткой сделан качественный вывод о доминирующей роли взаимодействий В—В в общей системе связей.

Электронно-энергетические характеристики MgB_2 , полученные в первом неэмпирическом расчете диборида магния (самосогласованным полнопотенциальным методом линейных muffin-tin орбиталей (FLMTO)),⁴⁹ анализировали и сравнивали с соответствующими характеристиками изоструктурных боридов — AlB_2 и TiB_2 . Последний обладает экстремальными термомеханическими и прочностными свойствами среди известных диборидов MB_2 .^{7–9} На рис. 4 приведены полные плотности состояний MgB_2 и AlB_2 . Энергетический спектр содержит две широкие полосы, разделенные минимумом плотности состояний (псевдощелью). Исходя из строения валентной зоны, различия свойств MgB_2 и AlB_2 авторы работы⁴⁹ качественно объяснили в рамках модели жестких зон (rigid band model (RBM)).^{50–52} В соответствии с этой моделью химическую стабильность и термомеханические свойства MB_2 соотносят с параметром

$$V = \frac{V_b}{V_v},$$

где V_b — ширина занятой зоны электронных состояний, V_v — общая ширина валентной зоны (до минимума плотности состояний). Оптимальной стабильности соответствует значение $V = 1$ (все связывающие зоны заполнены, разрыхляющие пусты). Это условие выполняется для таких диборидов d -металлов, как TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 (концентрация валентных электронов (КВЭ) = 3.33 е на 1 атом формульной единицы (см.^{50–57})). Для MgB_2 (КВЭ = 2.67) получено⁴⁹ $V_v = 1.011$, $V_b = 0.912$ Ридб, $V = 0.902$. Для AlB_2 (КВЭ = 3.0 е на 1 атом)

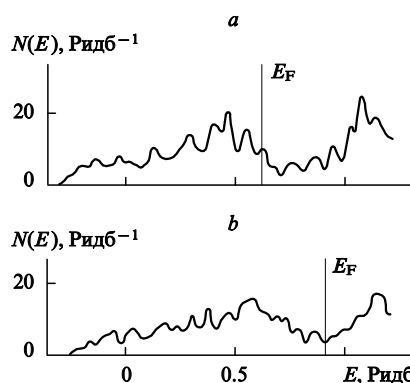


Рис. 4. Полные плотности состояний MgB_2 (a) и AlB_2 (b). Расчеты методом FLMTO.⁴⁹

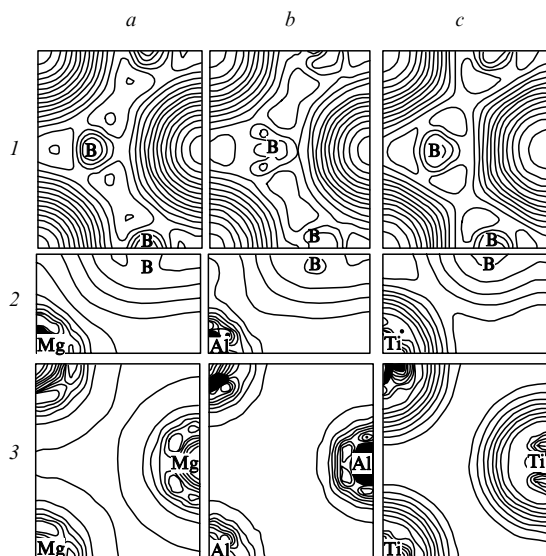


Рис. 5. Распределение зарядовой плотности для диборидов магния (а), алюминия (b) и титана (с) в плоскостях сеток атомов бора (1), металла (3) и между этими плоскостями (2).⁴⁹

$V_b = V_v = 1.146$ Ридб, $V = 1.0$, т.е. данный диборид наиболее стабилен.

При анализе химических связей в MgB_2 , AlB_2 и TiB_2 с помощью карт зарядовой плотности (рис. 5) видно, что в плоскости графитоподобных сеток перекрывание волновых функций В–В уменьшается от MgB_2 к TiB_2 .⁴⁹ Для TiB_2 наиболее заметен эффект межплоскостных ковалентных связей Ti–В, а в MgB_2 контуры зарядовой плотности катионов сохраняют «сферическую» конфигурацию. Рассчитаны энергии когезии (E_{coh}),[†] а также вычислены энергии отдельных (В–В, М–В и М–М) связей (табл. 1). Видно, что В–В-взаимодействие дает максимальный вклад (68%) в энергию

Таблица 1. Энергии когезии (E_{coh}) и энергии отдельных связей (E_b) для диборидов магния, алюминия и титана, Ридб на 1 ячейку.⁴⁹

Параметр	MgB_2	AlB_2	TiB_2
E_{coh}	1.26	1.42	1.58
E_b (см. ^а)			
М–М	0.11	0.28	0.36
В–В	0.86	0.83	0.86
М–В	0.29	0.24	0.36

^а Методику расчета см.^{53–57}.

когезии MgB_2 , вклады других типов связей значительно меньше (В–Мg — 23% и Мg–Мg — 9%). При переходе от MgB_2 к AlB_2 рост энергии когезии обусловлен усилением М–М-связей при относительном постоянстве энергий В–В- и М–В-связей. В этом заключается основное отличие данных фаз от диборидов *d*-металлов, у которых величина E_{coh} зависит прежде всего от межслоевых М–В-взаимодействий.^{53–57}

4. Области применения боридов магния

Сведения о применении боридов магния в подавляющем большинстве относятся к MgB_2 . Среди наиболее привлека-

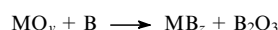
[†] Как известно, E_{coh} описывает суммарный эффект химической связи в кристаллах.

тельных свойств выделяют его механические характеристики и высокую химическую активность.

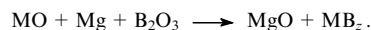
Диборид магния используют в качестве абразива, поликристаллические композиты на основе MgB_2 и нитрида бора предложены как режущие материалы.¹³ Выше отмечалось, что борид магния использовали в качестве сырья для получения боранов (по реакции гидролитического разложения борида). В настоящее время активно изучают роль MgB_2 как прекурсора реакций быстрого химического обмена при синтезе высокотемпературных боридов *d*-металлов и керамик на их основе, а также при получении плотноупакованных модификаций нитрида бора.

Известные методы получения кубического нитрида бора (к-BN) — одного из самых твердых материалов — основаны на термобарической обработке гексагонального BN (г-BN), а также на осаждении из расплавов. На процессы кристаллизации и зародышеобразования к-BN существенно влияют различные катализаторы, например С, В, Fe, Co, Ni, Cu, Al, их сплавы и смеси, нитриды, оксиды, бориды металлов.^{58, 59} Одним из эффективных катализаторов спонтанной кристаллизации к-BN является MgB_2 .^{13, 60–68} При изучении нуклеации к-BN из расплава в системе MgB_2 –BN в области давлений и температур до 6.8 ГПа и 2000 К определено⁶⁷ значение порогового давления ($P \approx 4.5$ ГПа) для нижней температурной границы фазообразования к-BN ($T \approx 1630$ К). Рассмотрена роль небольших добавок третьего компонента (Р, Si) на кинетику кристаллизации к-BN в псевдотермальных системах MgB_2 –BN–Р (см.⁶⁵) и MgB_2 –BN–Si.^{63, 64}

Диборид магния (и его высшие бориды) присутствует в составе продуктов при получении тугоплавких боридов *d*-металлов при восстановлении их оксидов магнийтемическим бором



или при магнийтемическом восстановлении оксидов



При температурах образования тугоплавких боридов MB_z бориды магния разлагаются с выделением бора и магния, последний удаляется практически полностью.¹³ В основе способа получения дисперсных порошков ZrB_2 , предложенного в работе⁶⁹, лежат конкурентные процессы восстановления ZrO_2 , борного ангидрида и борирования α -Zr и Mg в системах ZrO_2 –Mg– B_2O_3 (при 1100°C) и ZrO_2 –Mg–аморфный бор (при 700°C) с последующей очисткой продуктов от MgO и MgB_2 . Диборид титана получен⁷⁰ как продукт термической реакции в системе TiO_2 –Mg– B_2O_3 в среде аргона. Побочными продуктами были оксид и борат магния ($Mg_3B_2O_6$). Известны^{71–73} и другие примеры получения боридов и твердых растворов на их основе, а также боридной керамики с помощью твердотельных реакций быстрого химического обмена с участием MgB_2 . Изучена механохимическая реакция в смеси Ti–4% MgB_2 , в результате которой получена нанокристаллическая матрица титана с включением зерен MgB_2 размером 20–300 нм.⁷⁴ Последующее спекание продукта при 600°C привело к формированию новой фазы базисного структурного типа NiAs. Ее состав определен не был.

Предложено⁷⁵ применять MgB_2 (наряду с TiB_2 , B_4C , CrB_2 , BN и аморфным бором) в качестве антиоксиданта — добавки к углеродсодержащим огнеупорам металлургических производств, препятствующей их разрушению при окислении углерода в поверхностном слое. Изучены⁷⁵ процессы окисления и фазообразования при нагревании смеси MgB_2 (синтезирован по реакции $MgB_{12} + Mg \rightarrow MgB_2$) с периклазоуглеродистой композицией. Процесс характеризуется экзотермическими эффектами и начинается при $\sim 470^\circ\text{C}$. Продуктами являются MgO, $Mg_2B_2O_5$ и борный ангидрид.

Близкими по поведению оказались полибориды магния (смесь аморфного бора и MgB_{12} , полученного магниетермическим восстановлением B_2O_3). Увеличение массы (по данным дифференциально-термического анализа) составило 43%. В качестве наиболее эффективного антиоксиданта рекомендован аморфный бор (чистота 95–98%); для него увеличение массы составило 124–147%.

Результаты разработок по применению MgB_2 в качестве катализатора синтеза к-BN,⁷⁶ антиоксидантной добавки к огнеупорам,^{77–79} для получения дисперсных сплавов,⁸⁰ порошков SiC (см.⁸¹) защищены патентами.

Перспективы применения MgB_2 как сверхпроводящего материала рассмотрены ниже.

III. Диборид магния — среднетемпературный сверхпроводник

После открытия^{1,2} сверхпроводимости у MgB_2 и опубликования первых работ,^{82–87} в которых природа эффекта объяснена в рамках электрон-фононного механизма, обсуждались возможные аналоги сверхпроводящего диборида (с позиций химического состава, кристаллической структуры) и проводился анализ факторов, ответственных за сверхпроводящие свойства. Химические аналоги MgB_2 — бинарные и многокомпонентные бориды — рассмотрены выше.

Большое внимание исследователей привлекла роль квазидвумерной (2D) структуры диборида. Считают, что высокая симметрия решетки (преимущественно кубическая) благоприятна для сверхпроводимости. В качестве примеров можно привести элементарные вещества (Nb, La под давлением, фуллерит C_{60} ; значения T_c соответственно равны 9, 13 и 33 K), бинарные соединения (ZrN , NbN , Nb_3Ge ; значения T_c соответственно равны 10.7, 18 и 23 K) и ряд тройных соединений.^{88–90}

В последние годы найдена группа 2D-фаз с высокими критическими температурами. Наиболее известны среди ВТСП оксиды, включающие слои CuO_2 . Квазидвумерные β -нитриды ZrNCl ($T_c = 15$ K), HfNCl ($T_c = 25$ K) содержат слои (Zr, Hf)—N и слои атомов хлора, межслоевые взаимодействия в них слабые, а сверхпроводящие свойства проявляются при интеркаляции атомов щелочных металлов.^{91–93} Возможный механизм формирования сверхпрово-

димости в анизотропных средах с учетом квазидвумерного характера энергетических зон обсужден в работе⁹⁴.

Авторы исследования⁸⁷ обратили внимание на сходство структуры и электронных свойств MgB_2 и графита. Оба соединения имеют слоистую структуру, изоэлектронны (ионная формула борида $\text{Mg}^{2+}(\text{B}_2)^{-}$) и обладают подобным типом химической связи, включающей сильные внутрислоевые σ -связи и слабые межслоевые π -связи. Более того, при электронном допировании интеркалированные графиты (например, LiC_8 , KC_8) проявляют сверхпроводящие свойства (до $T_c = 5$ K).^{95,96} Другой пример, свидетельствующий о возможной роли эффекта интеркаляции, приведен в статье⁹⁷: отмечено существенное повышение T_c (до 52 K) для фуллерита C_{60} после его специальной обработки по сравнению с известными среднетемпературными ($T_c \leq 33$ K) сверхпроводниками на основе M_3C_{60} (M — щелочной металл).

Природа указанных аналогий становится понятной при анализе зонной структуры и фононного спектра диборида. Прежде чем приступить к их рассмотрению, обсудим методы синтеза MgB_2 .

1. Синтез и свойства сверхпроводящего MgB_2

а. Синтез MgB_2

В настоящее время сверхпроводящий MgB_2 получают в основном в поликристаллическом состоянии твердофазным синтезом из элементов.^{1,2,82–84,98–120} В разных работах предложены приемы, различающиеся выбором составов шихты, атмосферы, режимов термообработки. Например, авторы статьи⁸⁴ готовили образцы из пластинчатого магния и порошка аморфного бора с частицами субмикрометрового размера, которые после прессования в таблетки помещали в танталовую фольгу и отжигали в инертной атмосфере (95% Ar + 5% H_2). Применен ступенчатый отжиг при температурах 600 (1 ч), 800 (1 ч) и 900°C (1 ч). Затем образцы размалывали и подвергали горячему прессованию (10 кбар, 650–800°C) в течение 1–5.5 ч. Полученные образцы имели многофазный состав, однако характеризовались высокими значениями критических токов.

Другие варианты режимов синтеза приведены в табл. 2. Например, $\text{Mg}^{(11)\text{B}}_2$ получили¹⁰¹ из порошка, обогащенного ^{11}B и Mg в тигле из нитрида бора, термообработку прово-

Таблица 2. Некоторые режимы синтеза порошков сверхпроводящего MgB_2 .

Атмосфера (оболочка)	Режим синтеза		Фазовый состав	Параметры решетки, Å		T_c , K	Ссылки
	T , °C	время, ч		a	c		
92% Ar + 8% H_2 (Ta-фольга)	600 + 800 + 950, после компак- тирования 950	2 + 2 + 1, 2	MgB_2 + MgO (примесь)	3.0815(6)	3.5191(7)	37	100
Инертная атмосфера (Ta-трубка в кварцевой ампуле)	950	2	$\text{Mg}^{(10)\text{B}}_2$	3.1432 ± 0.03	3.5193 ± 0.03	40.2	82
Ar (Ta-тигель)	850	2	$\text{Mg}^{(11)\text{B}}_2$	—	—	39.2	98
Инертная атмосфера (BN-тигель в Ta-фольге помещен в кварцевую ампулу)	900, после компак- тирования 1000	4 6	Однофазный $\text{Mg}^{(11)\text{B}}_2$	—	—	39	101
Ar (Ta-трубка в кварце- вой ампуле)	1200	1	—	—	3.518	—	102
MgB_2 (AA) ^a	500	72	MgB_2 + примеси (10^{-2} ат.% Ni, Cu, W)	—	—	—	103
Ar (Nb-трубка)	900	1–3	—	—	—	—	104

^a Коммерческий продукт — порошок MgB_2 (производство фирмы «Alfa Aesar Co», США, чистота 98%).

дили в атмосфере аргона ($P = 50$ бар). Химический состав фазы не приводится. Параметры сверхпроводимости: $T_c = 39$ К, ширина перехода $\Delta T_c = 0.4$ К. Образцы диборида магния синтезировали⁸² из смеси $Mg:B = 2:1$ в танталовой трубке, помещенной в кварцевую ампулу. Смесь нагревали до 950°C и выдерживали 2 ч. Вариант метода, предложенного авторами работы⁹⁹, предусматривает прессование магния и аморфного бора в таблетки, которые помещают в танталовый тигель, а затем подвергают двухступенчатому отжигу в токе очищенного гелия. На первой ступени таблетки отжигали в течение часа при 800°C . В продуктах обнаружили присутствие MgB_2 (78.6%), Mg (16.6%), MgO (4.7%) и BN (следы). На втором этапе (875°C , 1 ч) остаток непрореагировавшего металлического магния испарялся, фаза содержала MgB_2 (89.9%), MgO (5.2%), BN (1.7%) и характеризовалась значениями $T_c = 39.5$ К, $\Delta T_c = 2.5$ К. Таким образом, синтез порошков сверхпроводящего диборида магния достаточно прост и не требует дорогостоящих компонентов и оборудования.

6. Физико-химические свойства сверхпроводящего MgB_2

Для выяснения механизма сверхпроводимости в MgB_2 экспериментально⁸² был измерен изотопический эффект на порошках $Mg(^{10}B)_2$ и $Mg(^{11}B)_2$. Замещение ^{10}B на более тяжелый изотоп ^{11}B привело к снижению T_c с 40.2 до 39.2 К, ширина перехода уменьшилась на 0.1 К (рис. 6). Изотопический коэффициент

$$\alpha_B = - \frac{\Delta \ln T_c}{\Delta \ln M_B},$$

где M_B — намагниченность подрешетки бора, составил ~ 0.26 . Это близко к значению α_B в БКИ,^{105, 106} сверхпроводимость которых обусловлена электрон-фононным взаимодействием (с высокочастотными оптическими $B_{A_{1g}}$ -модами) и описывается в рамках модели Бардина — Купера — Шрифера (БКШ).²²

Плотность критического тока (j_c) на различных образцах^{102, 107, 108} достаточно высокая ($2 \cdot 10^4 - 10^5$ А·см⁻²). Температурные зависимости критических полей H_{c2} и H_{c1} вблизи T_c имеют наклон 0.012 Тл·К⁻¹, кривые намагниченности являются обратимыми.^{107, 108} Анизотропия H_{c2} (1.73) впервые измерена¹⁰⁸ на образцах, включающих одинаково ориентированные кристаллиты. В сообщении¹⁰⁹ приведена линейная температурная зависимость $H_{c1}(T)$ во всем сверхпроводящем диапазоне. Температурные зависимости удельного электросопротивления (при $T > T_c$) имеют вид¹¹⁰

$$\rho(T) \approx T^2.$$

В магнитном поле значение ρ не меняется. Коэффи-

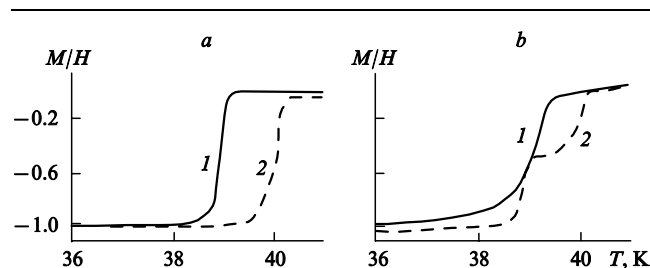


Рис. 6. Изотопический эффект в дибориде магния.⁸² а — температурные зависимости отношения намагниченности (M) к напряженности поля (H) для $Mg(^{11}B)_2$ (1) и $Mg(^{10}B)_2$ (2); б — то же для $Mg(^{10}B)(^{11}B)$ (1) и суперпозиция данных $Mg(^{11}B)_2 + Mg(^{10}B)_2$ (2).

циент Холла¹¹¹ R_H диборида магния положителен ($4.1 \cdot 10^{-11}$ м³·град⁻¹ при 100 К, концентрация дырочных носителей $n = 1.5 \cdot 10^{23}$ см⁻³) и возрастает в диапазоне от 40 до 300 К.

В работе⁸⁴ подчеркнута важная особенность сверхпроводящего MgB_2 от купратных ВТСП. Последние быстро деградируют под действием внешних полей, а токи сверхпроводимости, протекающие по объему даже нетекстурированных многофазных образцов MgB_2 , не чувствительны к слабому магнитному полю. Для измерения скоростей спин-решеточной релаксации^{99, 112} (интерпретирована в рамках s -волновой модели в пределе сильной электрон-фононной связи¹¹²) и сдвига Найта⁹⁹ привлечен метод ЯМР.

Для изучения MgB_2 в ряде работ^{113–115} использовали сканирующую туннельную микроскопию. Особое внимание уделено вольт-амперным характеристикам для определения величины сверхпроводящей щели (Δ). Большой разброс полученных значений Δ (от 5 до 7 мэВ (см.^{113–115})) объясняют прежде всего различием составов исследованных порошков. Для оценки Δ использовали также туннельные спектры точечных контактов¹¹⁶ Au/MgB_2 ($\Delta = 4.3$ мэВ) и спектры отражения ИК-излучения¹¹⁷ ($\Delta = 4.5$ мэВ).

Установлены удельная теплоемкость диборида^{118, 119} и ее зависимости от магнитного поля и температуры, а также ряд других термодинамических и механических (например, модуль упругости $B_0 = 151 \pm 5$ ГПа (см.¹²⁰)) характеристик.

Важно, что непротиворечивая интерпретация результатов перечисленных экспериментов оказалась возможной в модели электрон-фононного механизма сверхпроводимости в дибориде магния.^{82, 85–87} Для объяснения сверхпроводимости в MgB_2 автор работы¹²¹ предложил собственную «универсальную» модель «дырочной сверхпроводимости»,¹²² согласно которой спаривание носителей предполагается за счет кулоновского взаимодействия. Однако предсказанные¹²¹ способы повышения T_c диборида магния (допированием примесями алюминия или за счет гидростатического сжатия решетки при барической обработке) привели к результатам, которые противоречат выводам теоретических работ, основанных на представлениях об электрон-фононном механизме сверхпроводимости.

2. Электронное строение и сверхпроводимость MgB_2

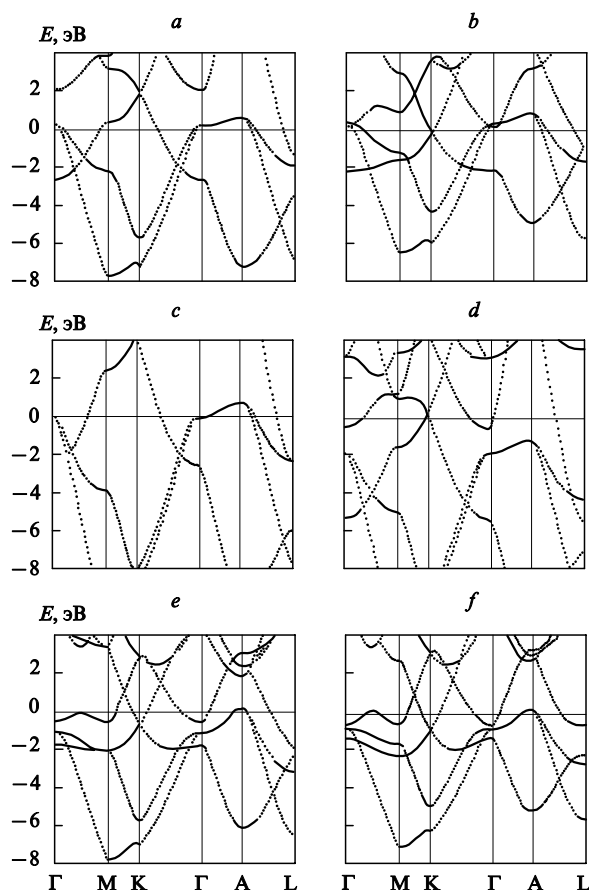
При электрон-фононном механизме сверхпроводимости в кристаллах критическая температура может быть определена по формуле Мак-Миллана¹²³

$$T_c \approx \langle \omega \rangle \exp[f(\lambda)],$$

где $\langle \omega \rangle$ — усредненная фононная частота (обратно пропорциональна массе атомов), λ — константа электрон-фононного взаимодействия ($\lambda \approx N(E_F) \langle I^2 \rangle$), $N(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми, $\langle I^2 \rangle$ — электрон-ионный матричный элемент, определяемый степенью ионности связи. Важнейшую роль как при интерпретации сверхпроводящих (и ряда других) свойств MgB_2 , так и при поиске новых сверхпроводящих фаз играют сведения об электронной структуре и колебательных состояниях диборида.

а. Электронная структура

После обнаружения сверхпроводимости выполнен цикл теоретических^{85–87, 124–130} и экспериментальных^{131–133} исследований электронного строения диборида магния^{85–87, 124–133} и большого числа устойчивых и метастабильных изоструктурных ему диборидов Li , Na ,^{87, 125, 126} Be , Ca ,¹²⁴ Al ,^{124, 126} Sc , Y , Ti , V ,^{124, 134} Ag , Au ,¹²⁷ а также ряда родственных фаз (MgB_6 , CaB_6 ,¹²⁸ $CaSi_2$, $CaSiBe$,¹²⁵ $ZrBe_2$, $HfBe_2$, $CaGa_2$,¹²⁷ Mg_3BN_3

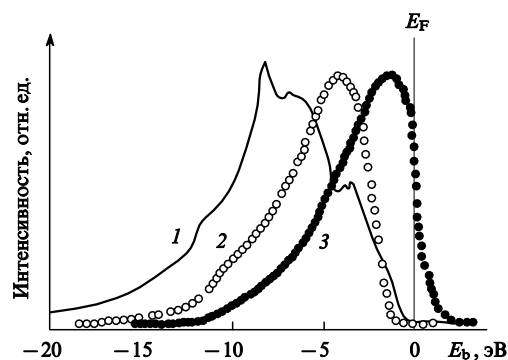
Рис. 7. Энергетические зоны.¹²⁴

a — MgB_2 , *b* — CaB_2 , *c* — BeB_2 , *d* — AlB_2 , *e* — ScB_2 , *f* — YB_2 .

(см.¹²⁹)). В расчетах использованы строгие самосогласованные методы функционала электронной плотности.

Структура валентной зоны MgB_2 определяется $2p$ -состояниями бора, которые образуют четыре $\sigma(2p_{x,y})$ - и две $\pi(2p_z)$ -зоны (рис. 7). Их дисперсионные зависимости $E(k)$ существенно различаются. Для $2p_{x,y}$ -зон бора дисперсия $E(k)$ максимальна в направлении $k_{x,y}$ ($\Gamma-K$). Эти зоны отражают распределение состояний бора в плоскости графитоподобных сеток, имеют квазидвумерный (2D) тип, формируют плоские участки в направлении k_z ($\Gamma-A$). Две $2p_{x,y}$ -зоны бора пересекают уровень Ферми и вносят существенный вклад в общую плотность состояний на уровне Ферми ($\sim 30\%$ (см.⁸⁵)), эти зоны ответственны за металлоподобные свойства диборида. Уровень Ферми расположен в области связывающих состояний. Проводимость MgB_2 дырочная, что согласуется с измерениями коэффициента Холла.¹¹¹ Перенос заряда происходит от магния к бору.

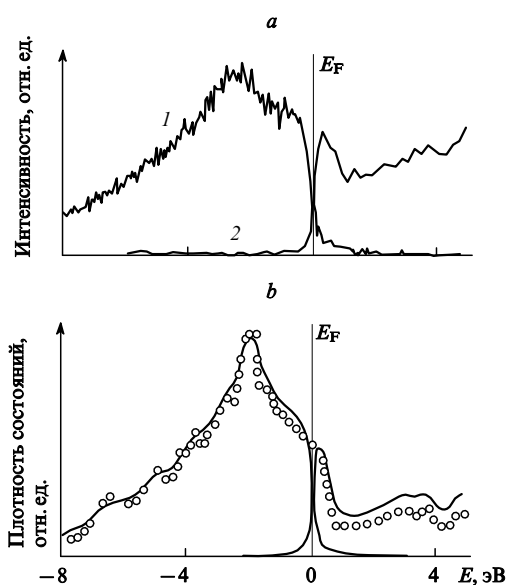
Одной из важнейших особенностей $^{85-87, 124-130}$ электронного спектра MgB_2 является энергетическое положение $2p_{x,y}$ -зон бора: в точке Γ зоны Бриллюэна они находятся выше E_F и образуют цилиндрические элементы поверхности Ферми дырочного типа.⁸⁵⁻⁸⁷ $2p_z$ -Подобные состояния (3D-типа) бора ориентированы перпендикулярно сеткам из атомов бора и ответственны за слабые межслоевые π -связи.^{85-87, 124-126} Обе π -зоны пересекают уровень Ферми и имеют максимальную дисперсию в направлении k_z ($\Gamma-A$). Состояния s, p и s для магния и бора соответственно примешиваются к системе $2p$ -подобных зон бора вблизи края валентной зоны и в зоне проводимости. Подчеркивая определяющую роль бора в формировании ЭЭС, авторы

Рис. 8. Рентгеновские эмиссионные K_2 -спектры ($1s \rightarrow 2p$ -переходы) атомов углерода в графите (1) и бора в AlB_2 (2) и MgB_2 (3).¹³¹

работы⁸⁵ говорят о сверхпроводимости металлического бора в MgB_2 .

Электронно-энергетический спектр диборида магния исследован методами рентгеновской эмиссионной (РЭС),^{131, 132} абсорбционной (РАС)^{131, 132} и фотоэмиссионной (РФС)^{131, 133} спектроскопии. При сравнении линий K_2 ($1s \rightarrow 2p$ -переходы) РЭС углерода в графите и бора в MgB_2 и AlB_2 (рис. 8) четко видны различия в положении их максимумов эмиссии (определены p_{xy} -состояниями¹³⁵). Это подтверждает общую идею^{85-87, 124-130} о корреляции сверхпроводящих свойств MgB_2 с относительным положением σ - и π -зон (наличием дырочных σ -состояний). Результаты исследований структуры прифермиевских зон бора методами РЭС и РАС¹³² отлично согласуются с расчетами (рис. 9). В спектре наблюдается ряд резонансов, свидетельствующих о присутствии на поверхности образца защитной пленки (содержащей оксиды бора), которая образуется после его экспозиции на воздухе.

В экспериментах с использованием метода РФС с высоким разрешением в дибориде магния непосредственно

Рис. 9. Рентгеновские эмиссионные (1) и абсорбционные (2) спектры бора в MgB_2 (а), а также распределение плотности состояний бора (b): теоретическое (сплошные линии) и скорректированное с учетом времени жизни возбужденного состояния, термического и аппаратного уширений (точки).¹³²

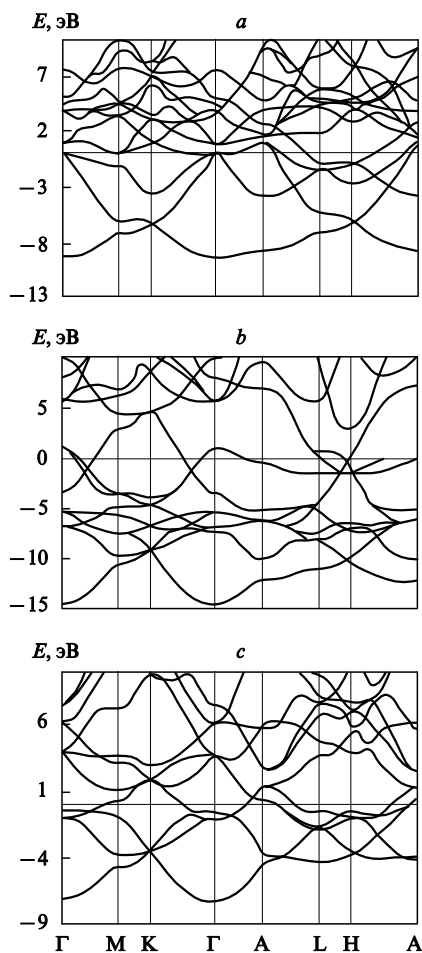


Рис. 10. Энергетические зоны CaGa_2 (a), AgB_2 (b) и ZrBe_2 (c).¹²⁷

наблюдали¹³³ сверхпроводящую щель (~ 4.5 мэВ при 15 К). Эта щель является s -волновой, ее температурная зависимость согласуется с теорией БКШ, при $T = 0$ К она равна ~ 3 мэВ.

Проведен сравнительный анализ ЭЭС диборида магния и изоструктурных ему диборидов Li, Na,^{87,126} Be, Ca,¹²⁴ Al,^{124,126} Sc, Y, Ti, V,^{124,134} Ag, Au (см.¹²⁷) (рис. 7, 10). Отсутствие сверхпроводимости у BeB_2 (см.¹³⁶) объясняют¹²⁴ низкоэнергетическим сдвигом σ -зон и отсутствием дырочных состояний в точке Г, что приводит к изменению топологии поверхности Ферми: цилиндры (вдоль направлений Г–А) трансформируются в конусы. Заполнение σ -зон у AlB_2 (за счет роста КВЭ) обуславливает его несверхпроводящее состояние.⁸³ Для серии диборидов d -металлов изменения их сверхпроводящих свойств можно объяснить на основе расчетов.^{53–55,124,134} Для ScB_2 и YB_2 $2D$ - p_{xy} -зоны в точке А находятся выше E_F (см. рис. 7), но концентрация дырочных носителей незначительна. Важно, что большой вклад в $N(E_F)$ вносят d -состояния металла. В результате T_c этих диборидов мала (1.5–2.0 К).^{9,17} Наименьшие T_c среди гексагональных диборидов переходных металлов должны иметь TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , для которых уровень Ферми расположен в псевдощели.^{50–55} С ростом концентрации электронов происходит^{50,52–55} заполнение d -зоны и рост $N(E_F)$ (например, у диборидов d -металлов пятой и шестой групп), что может привести к некоторому повышению T_c . Так, в работе¹³⁷ сообщено об обнаружении довольно высокого значения T_c (~ 9 К) для TaB_2 .

Анализ ЭЭС метастабильных диборидов Li, Na,^{87,126} Ca,¹²⁴ Al,^{124,126} Ag, Au (см.¹²⁷) показывает, что «оптимальной» конфигурации и типу заполнения σ -, π -зон, свойственных сверхпроводящему MgB_2 , отвечает CaB_2 , который предложен¹²⁴ в качестве наиболее вероятной новой сверхпроводящей фазы. Оценки¹²⁴ энтальпии формирования CaB_2 (-0.12 эВ на формульную единицу) показали реальную возможность синтеза этого соединения. Способами стабилизации фазы могут стать ее допирование (изоэлектронными или дырочными допантами — Mg, Li, Na) или получение слоистых сверхструктур, например $\text{Ca}-\text{B}_2-\text{Mg}-\text{B}_2-\text{Ca}$. Электронные свойства тройных систем на основе MgB_2 рассмотрены в следующем разделе. Здесь лишь отметим, что фактором, который будет способствовать формированию электронной структуры диборидов, благоприятной для проявления сверхпроводимости, является увеличение объема ячейки. Увеличить этот объем можно, например, при изоэлектронном замещении магния на катионы больших атомных радиусов (Ca, Sr, Ba).¹²⁴

В работе¹²⁹ отмечено структурное сходство MgB_2 и гексагонального BN. Последний, как и MgB_2 , содержит плоские борсодержащие сетки, а его структурная устойчивость достигается за счет сильных ковалентных внутрислоевых связей.^{14,138} Проведен сравнительный анализ¹²⁹ ЭЭС диборида магния и боронитридных твердых растворов $\text{MgB}_{2-y}\text{N}_y$ при частичном замещении бора на азот. Изучены твердые растворы с $y = 0.25$ и 1.00. Раствор $\text{MgB}_{1.0}\text{N}_{1.0}$ (в котором состав неметаллической подрешетки формально совпадает с составом BN) можно рассматривать как модель боронитрида магния, полученного интеркаляцией гексагональных слоев магния между атомными сетками г-BN. Рассчитан ЭЭС индивидуальной тройной фазы Mg_3BN_3 , структура которой включает разделенные слои разнотипных металлоидов (В и N).¹³⁹

Рост отношения N/B в составе твердых растворов приводит к сдвигу уровня Ферми в сторону больших значений, заполнению антисвязывающих состояний, уменьшению $N(E_F)$. Связывающие $p_{x,y}$ -подобные зоны бора оказываются полностью заполненными, дырочные состояния отсутствуют. Расчет Mg_3BN_3 показал,¹²⁹ что это соединение является полупроводником (переход в точке Г зоны Бриллюэна, ширина запрещенной щели (ЗЩ) составляет 0.88 эВ (0.065 Ридб). Структуры валентных полос MgB_2 и Mg_3BN_3 принципиально различны: $2p$ -зоны бора, которые играют определяющую роль в механизме сверхпроводимости MgB_2 , для Mg_3BN_3 расположены существенно ниже E_F , и их вклад в прифермиевскую область спектра пренебрежимо мал.

В работе¹⁴⁰ рассмотрена электронная структура метастабильного кубического гексаборида магния (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Оптимизированный параметр решетки составил $a = 4.115$ Å. Основными структурными элементами гексаборида являются октаэдры B_6 . Электронный энергетический спектр содержит 10 валентных зон гибридных $2s, p$ -состояний бора, которые формируют внутри- и межоктаэдрические В–В-связи. Верхняя занятая зона (образует плоский участок в направлении X–Г) включает $p_{x,y}$ -орбитали бора, участвующие в межоктаэдрических взаимодействиях. Первая свободная зона имеет существенную k -дисперсию и содержит вклады катионных состояний. Гексаборид магния — узкощелевой полупроводник с непрямым типом перехода (ЗЩ ≈ 0.0150 Ридб, переход X → R) в отличие от CaB_6 (ЗЩ ≈ 0.0163 Ридб, прямой переход в точке Г).^{10,141–144} Несмотря на определяющую роль В–В-связей в кристаллах MgB_2 и MgB_6 , их электронные свойства радикально различны: для MgB_2 характерны свойства металла, для MgB_6 — полупроводника.

Проведен цикл расчетов «неборидных» AlB_2 -подобных фаз, в которых графитоподобные сетки образованы крем-

нием, бериллием или галлием (CaSi_2 , CaSiBe ,¹²⁵ ZrBe_2 , HfBe_2 , CaGa_2 (см. ¹²⁷)).

Известно, что полученный в равновесных условиях ромбоэдрический CaSi_2 (пространственная группа $R3m$) — несверхпроводящий полуметалл.¹⁴⁵ При термобарической обработке возможен полиморфный переход с образованием структуры типа AlB_2 .¹⁴⁶ Установлено¹²⁵ общее подобие ЭЭС данного дисилицида и спектров диборидов sp -элементов, а также CaGa_2 (см. рис. 10).^{127, 146} Основные отличия обусловлены d -орбиталями кальция, которые примешиваются к краю зоны проводимости за счет гибридизации с состояниями кремния. Антисвязывающие π^* -зоны частично заполнены, этим можно объяснить структурную нестабильность фазы высокого давления в нормальных условиях. Сделана попытка стабилизировать гексагональный CaSi_2 за счет замещения Si на Be (расчет модельной фазы CaSiBe). Предполагалось,¹²⁵ что замена Si ($r_{\text{Si}} = 1.34$) на атом меньшего радиуса (Be, $r_{\text{Be}} = 1.13$ Å) приведет к созданию «химического давления», благоприятного для повышения устойчивости структуры типа AlB_2 , дополнительным стабилизирующим фактором будет частичное опустошение π^* -зоны при уменьшении концентрации электронов в системе. Для стабилизации AlB_2 -подобной структуры КВЭ системы должна быть понижена на ~ 0.7 e.¹²⁵ Электронные свойства HfBe_2 и ZrBe_2 принципиально отличаются от свойств сверхпроводящего MgB_2 (см. рис. 10).

6. Электронная структура и свойства сверхпроводящего MgB_2

Сведения об электронной структуре MgB_2 , полученные в расчетах, привлечены для объяснения ряда его свойств. Используя приближение атомных сфер, авторы работы⁸⁵ оценили константу λ (~ 1), фоновые частоты ($300 - 700 \text{ см}^{-1}$) и рассчитали значение T_c . Полученные значения согласуются с экспериментом.² Методы *ab initio* успешно применены для расчетов фононного спектра, моделирования влияния термообработки на сверхпроводимость диборида, вычисления его упругих характеристик (см. ниже). Расчеты¹³⁴ градиентов электрического поля (ГЭП) отражают несферичность распределения электронной плотности вблизи ядер и непосредственно связаны с электронной структурой, природой химической связи и симметрией ближнего окружения ядер.

Экспериментальные значения ГЭП находят при изучении квадрупольных эффектов в спектрах ЯМР, полученных для MgB_2 (см.^{99, 112}) и ряда других диборидов.¹⁴⁷ Анализ природы и закономерностей изменения ГЭП в зависимости от строения энергетических зон для ряда диборидов MB_2 ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) проведен в работе¹³⁴. Результаты представлены в табл. 3. Среди боридов sp -металлов значения компоненты ГЭП V_{zz} максимально у BeB_2 . В ряду диборидов

Таблица 3. Компоненты ГЭП на ядрах бора в некоторых бориде.

Диборид	$V_{zz} \cdot 10^{-21}, \text{В} \cdot \text{м}^{-2}$		
	FLMTO ¹³⁴	FLAPW ¹⁴⁸ (см. ^а)	эксперимент ¹⁴⁷
MgB_2	1.88	—	1.69
BeB_2	2.10	—	—
AlB_2	0.99	—	1.08
ScB_2	0.60	—	—
TiB_2	0.35	0.38	0.37
VB_2	0.38	0.39	0.43
CrB_2	0.59	0.60	0.63

^а Полно-потенциальный метод присоединенных плоских волн.

$3d$ -металлов V_{zz} меняется немонотонно; минимальное значение у TiB_2 . Эти изменения объяснили¹³⁴ на основе ЭЭС данных фаз (см. рис. 7). Для ядер бора ГЭП отражает анизотропию распределения парциальных зарядовых плотностей

$$V_{zz} \approx \frac{p_z - (p_x + p_y)}{2},$$

где p_z, p_x, p_y — заселенности соответствующих зон.

Наибольшие значения ГЭП соответствуют диборидам с частично свободными p_{xy} -зонами (BeB_2 , MgB_2). Дополнительный рост ГЭП для BeB_2 зависит от взаимного положения p_{xy} - и p_z -зон и определяется увеличением заселенности последней. Рост V_{zz} в ряду $\text{TiB}_2 \rightarrow \text{VB}_2 \rightarrow \text{CrB}_2$ обусловлен принципиально иными причинами — он связан с ослаблением межслоевых гибридных p - d -связей металл—бор, влияющих на относительное положение и степень заселенности p_{xy} - и p_z -зон бора.¹²⁴ Оценка изменения ГЭП на ядрах магния и бора при барической обработке MgB_2 (до $P = 10$ ГПа) показала, что при повышении давления ГЭП на ядрах бора меняется незначительно, на ядрах магния — быстро возрастает.¹³⁴

в. Фононный спектр и электрон-фононное взаимодействие

Предварительные оценки фононных частот в рамках зонных расчетов показали,^{85, 87, 149} что эти частоты соответствуют наблюдаемой T_c . В работах^{85, 87} отмечены лишь отдельные моды, ответственные за электрон-фононное взаимодействие. Результаты расчетов фононного спектра^{149–151} указывают на доминирующую роль в электрон-фононном взаимодействии оптических фононов, которые, как и электронные состояния σ -зоны, имеют квазидвумерный характер (вдоль направления $\Gamma - \text{А}$ зоны Бриллюэна) и соответствуют колебательным модам в плоскости графитоподобных слоев. Установлены¹⁵⁰ важные различия между фононными характеристиками MgB_2 и AlB_2 (рис. 11), заключающиеся в «смягчении» высокочастотных колебательных мод в дибориде магния и их сильном ($\lambda \approx 0.75$) взаимодействии с прифермиевскими электронами. Для несверхпроводящего AlB_2 значение λ много меньше (0.4).¹⁵⁰ В экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов¹⁰¹ установлены четыре пика обобщенной плотности состояний фононов, максимальная энергия колебаний атомов — выше 90 мэВ. В аналогичных экспериментах⁹⁸ определена максимальная энергия акустических фононов (36 мэВ) и показано, что оптические моды имеют сильную дисперсию и образуют пики при 54, 78, 89 и

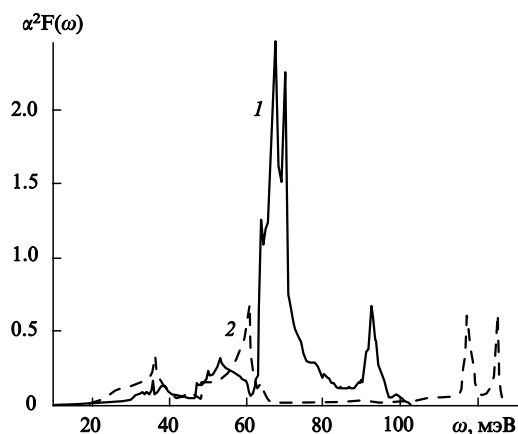


Рис. 11. Функции Элиашберга ($\alpha^2 F(\omega)$) для MgB_2 (1) и AlB_2 (2).¹⁵⁰

97 мэВ. Оценка константы $\lambda \approx 0.9$ (по модели Борна–Кармана)⁹⁸ согласуется с расчетом, проведенным в работе¹⁴⁹.

3. Поиск новых сверхпроводников на основе MgB_2 и родственных фаз: теория и эксперимент

Сразу после обнаружения сверхпроводящих свойств у MgB_2 были начаты теоретические и экспериментальные работы по поиску родственных сверхпроводящих объектов. Общей стратегией стало стремление увеличить число возможных сверхпроводников на основе базисного соединения MgB_2 за счет изменения его химического состава.

а. Теоретические исследования

В работах^{124, 152} методом FLMTO в модели сверхъядейки выполнены систематические исследования закономерностей химической модификации электронного строения «идеального» MgB_2 при изменении его состава. Авторы анализировали фазы, полученные при допировании подрешетки бора (примесями Be, C, N, O), допировании подрешетки магния (примесями Be, Ca, Li, Na, Zn и Cu), изменении состава диборида за счет возникновения атомных вакансий в Mg- и B-подрешетках (эффекты нестехиометрии). Составы рассмотренных соединений представлены в табл. 4.

В статье¹⁵² обсуждены качественные изменения ЭЭС твердых растворов в рамках модели RBM. Отмечено, что допанты могут выступать как гетеро- или изоэлектронные примеси, которые соответственно приводят к изменению КВЭ системы либо оставляют ее неизменной. Примеси Be в подрешетке бора, примеси Li, Na, Cu в подрешетке магния и оба типа решеточных вакансий («дырочные допанты») будут, во-первых, понижать КВЭ системы и приводить к росту концентрации дырочных состояний в σ -зоне и, во-вторых, способствовать сдвигу E_F в высокоэнергетическую область с ростом $N(E_F)$. Оба фактора благоприятны для проявления сверхпроводимости (см. выше). Примеси Al в подрешетке магния, примеси C, N, O в подрешетке бора («электронные допанты»), наоборот, будут негативно сказываться на сверхпроводящих свойствах системы: заполняется σ -зона и понижается $N(E_F)$. Роль изоэлектронных замещений (Mg на Be или Ca) в рамках модели RBM остается неопределенной. Можно лишь предполагать, что основные эффекты будут связаны со структурными факторами — деформацией решетки диборида в зависимости от соотношения радиусов замещаемого и замещающего элементов.

Численные расчеты^{124, 152} дают более сложную картину (см. табл. 4, рис. 12, 13). При возникновении в подрешетке бора вакансий ($\text{MgB}_{1.75}$) значение $N(E_F)$ уменьшается. В серии твердых растворов $\text{MgB}_{1.75}\text{C}_{0.25} < \text{MgB}_{1.75}\text{N}_{0.25} < \text{MgB}_{1.75}\text{O}_{0.25}$ значение $N(E_F)$ немонотонно повышается. Эффект достигается за счет заполнения антисвязывающих состояний, при этом σ -зона оказывается полностью занятой. В работе¹²⁴

Таблица 4. Результаты расчета методом FLMTO плотности состояний на уровне Ферми (состояние, деленное на (эВ на 1 формульную единицу)) для диборида магния и родственных бинарных и тройных систем.¹²⁴

Диборид	$N(E_F)$	Диборид	$N(E_F)$
MgB_2	0.73	$\text{Mg}_{0.75}\text{Li}_{0.75}\text{B}_2$	0.73
CaB_2	0.92	$\text{Mg}_{0.50}\text{Li}_{0.50}\text{B}_2$	0.75
BeB_2	0.47	$\text{Mg}_{0.75}\text{Na}_{0.75}\text{B}_2$	0.73
$\text{MgB}_{1.75}\text{C}_{0.25}$	0.56	$\text{Mg}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{B}_2$	0.76
$\text{MgB}_{1.75}$	0.61	$\text{Mg}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{B}_2$	0.89
$\text{Mg}_{0.75}\text{B}_2$	0.74	$\text{Mg}_{0.75}\text{Be}_{0.25}\text{B}_2$	0.62
		$\text{Mg}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{B}_2$	0.51

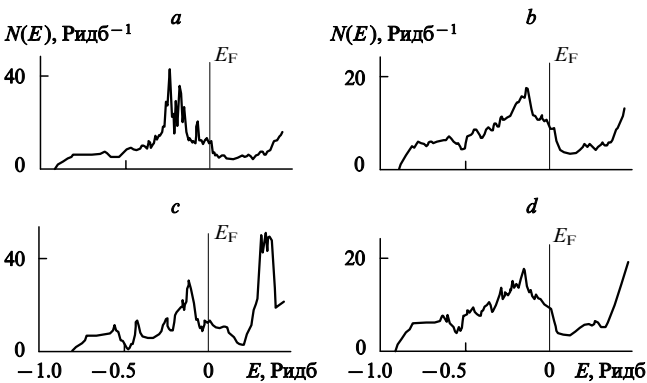


Рис. 12. Полные плотности состояний $\text{Mg}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{B}_2$ (а), $\text{Mg}_{0.72}\text{Na}_{0.75}\text{B}_2$ (b), CaB_2 (c) и MgB_2 (d).¹²⁴

сделан вывод, что любые попытки допирования подрешетки бора не приведут к оптимизации сверхпроводящих свойств системы. Кроме того, отмечено, что с учетом энергий отдельных связей (см. табл. 1), внедрение примеси в узлы подрешетки бора гораздо менее вероятно, чем замещение узлов катионной подрешетки. В последнем случае для твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_2$ ($\text{M} = \text{Be}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Na}, \text{Cu}, \text{Zn}$) сохраняются основные особенности ЭЭС сверхпроводящего MgB_2 (см. рис. 12, табл. 4). Величина $N(E_F)$ зависит прежде всего от концентрации примесей. Следовательно, основной способ модификации свойств диборида магния — допирование его катионной подрешетки. Отмечено, что, кроме КВЭ, электронные распределения, а также сверхпроводящие свойства, зависят от примесей — они влияют на структурные особенности многокомпонентных твердых растворов на основе MgB_2 , прежде всего на соотношение внутри- и межслоевых расстояний.

Расчет твердого раствора $\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{B}$ показал¹²⁵ присутствие дырочных состояний вблизи точки Z зоны Бриллюэна. Указано также, что в рамках модели RBM нельзя в полной мере описать детали электронных распределений при катионных замещениях.

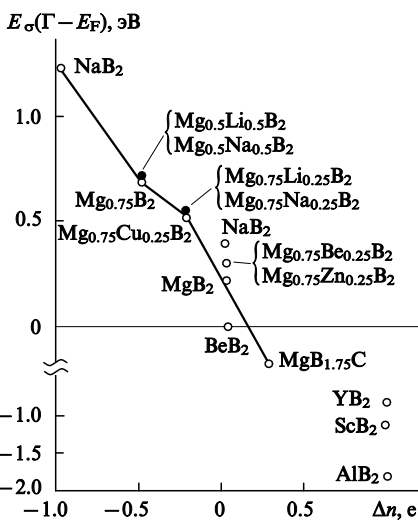


Рис. 13. Зависимость положения σ -зоны в точке Γ зоны Бриллюэна относительно уровня Ферми кристалла ($E_\sigma(\Gamma - E_F)$) от концентрации электронов (относительно MgB_2 , Δn) для ряда бинарных диборидов и тройных твердых растворов на основе MgB_2 .¹²⁴

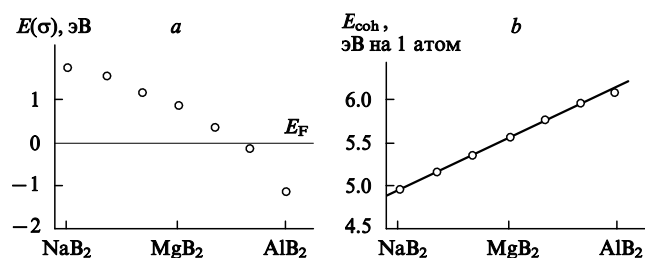


Рис. 14. Изменения положения σ -зоны в точке Γ зоны Бриллюэна ($E(\sigma)$) относительно уровня Ферми (а) и энергии когезии кристалла (б) в ряду $\text{NaB}_2 \rightarrow \text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2 \rightarrow \text{MgB}_2 \rightarrow \text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2 \rightarrow \text{AlB}_2$.¹²⁶

Концентрационные изменения ЭЭС и, в частности, зависимость энергий σ -зон от состава твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ и $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2$ ($x = 0, 1/3, 2/3, 1.0$) изучены¹²⁶ методом функционала электронной плотности в рамках суперъядер ($\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$) (рис. 14). Для всех составов $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ вершина p_{xy} -зоны бора в точке Γ находится выше E_F , т.е. выполняется основной электронный критерий существования сверхпроводимости. Для $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ это условие сохраняется до $x < 0.6$; при $x > 0.6$ дырочные состояния в центре зоны Бриллюэна исчезают. Зависимости концентрации σ -дырок ($n_h, \text{см}^{-3}$) от составов твердых растворов следующие:¹²⁶

$$\text{для } \text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2 \quad n_h = (0.8 + 0.8x) \cdot 10^{23},$$

$$\text{для } \text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2 \quad n_h = (0.8 - 1.4x) \cdot 10^{23}.$$

Концентрация дырок максимальна ($\sim 1.6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$) для NaB_2 . Энергия когезии (см. рис. 14) монотонно увеличивается в ряду $\text{NaB}_2 < \text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{B}_2 < \text{MgB}_2 < \text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2 < \text{AlB}_2$ и определяется прогрессирующим заполнением связывающих состояний валентной зоны в указанном ряду.

б. Экспериментальные исследования

Одновременно с проведением теоретических работ начаты эксперименты^{83, 136, 153–159} по поиску новых сверхпроводников на основе MgB_2 , включающие изменение его элементного состава. Предприняты попытки синтезировать твердые растворы замещения по катионной ($\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_2$; $\text{M} = \text{Li, Be, Al, Zn, Cu}$)^{83, 136, 153–155} и анионной ($\text{MgB}_{2-y}\text{C}_y$)^{156–158} под-

решеткам. В более ранней работе¹⁵⁹ сообщалось лишь о существовании твердых растворов в системе $\text{MgB}_2 - \text{AlB}_2$.

Синтез твердых растворов осуществляли из элементов в инертной атмосфере, для полученных образцов проводили химический и структурный анализы и измеряли их сверхпроводящие характеристики ($T_c, \Delta T_c$) (табл. 5).

Система $\text{Mg}-\text{B}-\text{Be}$.¹⁵⁵ Получена смесь фаз $\text{MgB}_2 + \text{BeB}_2$. Диборид бериллия имеет гексагональную структуру (пространственная группа $P6/mmm$, $c/a = 0.977$) и является парамагнетиком до $T < 5 \text{ K}$. Бериллий в состав MgB_2 не входит.

Система $\text{Mg}-\text{B}-\text{Li}$.¹⁵⁵ Определена область гомогенности твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_x\text{B}_2$ ($x < 0.3$). С ростом содержания лития межслоевые расстояния не меняются, расстояние В–В (параметр a) уменьшается на $\sim 0.014 \text{ \AA}$ (для $x = 0.3$). Понижение T_c фиксируется, начиная с $x = 0.1$, и достигает заметного значения вблизи границы однофазности твердого раствора ($x = 0.3$). Образец с $x = 0.5$ полностью утрачивает сверхпроводящие свойства.

Система $\text{Mg}-\text{B}-\text{Al}$.⁸³ Установлены две области однофазности твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ (см. табл. 5). С ростом отношения Al/Mg происходит анизотропное сжатие решетки: наиболее заметно уменьшаются межслоевые расстояния при относительном постоянстве расстояний В–В. Это приводит к структурной неустойчивости кристалла и фазовому переходу при $x = 0.1$. Понижение T_c в области гомогенности твердых растворов объясняют⁸³ ростом концентрации электронов и понижением $N(E_F)$. Анализ показывает, что сверхпроводящая фаза находится очень близко к точке структурной неустойчивости системы.

Система $\text{Mg}-\text{B}-\text{Cu}$.^{153, 154} Данные об этой системе противоречивы. Первоначальное сообщение¹⁵³ об экстремально высокой $T_c = 49 \text{ K}$ для образца стехиометрического состава $\text{Mg}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{B}_2$ в последующем не подтвердилось, однофазные твердые растворы с участием меди получить не удалось.¹⁵⁴

Система $\text{Mg}-\text{B}-\text{Zn}$.¹⁵⁴ Образцы $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{B}_2$ сохраняют однофазность до $x = 0.1$. Для этого состава параметры решетки возросли по сравнению с параметрами решетки MgB_2 : a — на 0.17 и c — на 0.2% . Немонотонное изменение T_c предлагают¹⁵⁴ объяснить совокупным действием двух факторов: положительного — рост параметра a (внутрислоевых расстояний В–В), и отрицательного — рост параметра c (межслоевых расстояний).

Таблица 5. Условия синтеза и характеристики некоторых тройных систем на основе MgB_2 .

Реагенты ^a	Условия синтеза	Продукты (фазовый состав)	$T_c, \text{ K}$	Параметры решетки, \AA		Ссылки
				a	c	
$\text{Mg} + \text{B} + \text{Al}$	95% $\text{Ar} + 5\% \text{ H}_2$, 600–900°C	$\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$: твердые растворы при $0 < x < 0.1$ и $0.25 < x < 0.40$, смесь фаз при $0.1 < x < 0.25$	38 ($x = 0$) 36 ($x \approx 0.1$) 0 ($x > 0.1$)	Уменьшение с ростом x		83
$\text{Mg} + \text{B} + \text{Cu}$	95% $\text{Ar} + 5\% \text{ H}_2$, 600–900°C	$\text{Mg}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{B}_2$ (?) (смесь фаз $\text{MgB}_2 + \text{Cu}_2\text{Mg} + \text{MgO}$ (следы))	49 (?)	3.068	3.505	153
	100% Ar , 600–900°C	Смесь фаз $\text{MgB}_2 + \text{Cu}_2\text{Mg} + (\text{MgO} + \text{MgB}_4)$ (следы)	(?)	—	—	154
$\text{Mg} + \text{B} + \text{Zn}$	100% Ar , 600–900°C	Твердые растворы $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{B}_2 + \text{MgO}$ (следы) + MgB_4 при $x \approx 0.1$, смесь фаз при $x > 0.1$	Меняется немонотонно	3.0841 ($x \leq 0.1$)	3.5250 ($x = 0.1$)	154
$\text{Mg} + \text{B} + \text{Li}$	100% Ar , 950°C	$\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_x\text{B}_2$: твердые растворы при $x < 0.3$, смесь фаз при $x > 0.3$	Уменьшается с ростом x	3.070 ($x = 0.3$)	3.524 ($x = 0.3$)	155
$\text{Mg} + \text{B} + \text{Be}$	Ar	Смесь фаз	—	—	—	136
$\text{Mg} + \text{B} + \text{C}$	100% Ar , 850°C, 20 атм. 950 K	$\text{MgB}_{1.8}\text{C}_{0.2} + \text{MgO}$ (следы) То же	$T_{c1} \approx 41$ $T_{c2} \approx 37$ ~ 34	3.070	3.520 3.523	156 157

^a В большинстве случаев использован аморфный бор.

Система Mg–B–C.^{156–158} AlB₂-Подобные борокарбиды MgB_{2–x}C_x получены синтезом из элементов. В области гомогенности ($x \leq 0.20$) T_c понижается (на ~ 2 К при $x = 0.20$ (см.¹⁵⁷)); существенно растет интервал перехода ΔT_c (на $\sim 3–7$ К в сравнении с «чистым» MgB₂ (см.^{156,157})). Введение примеси углерода приводит к сжатию графитоподобных слоев: $a(\text{MgB}_2) - a(\text{MgB}_{1.8}\text{C}_{0.2}) = 0.013$ Å. Межслоевые расстояния (параметр решетки c) не меняются.¹⁵⁶ В работе¹⁵⁸ получены борокарбиды магния с гораздо более узкой областью гомогенности ($x < 0.1$); T_c этих соединений понижается с ростом отношения C/B.

О синтезе «сверхстехиометрических» составов Mg_{1+x}B₂ (в реакционную смесь вводили 10, 20 и 30 ат. % избыточного Mg) сообщено в работе¹⁵⁷. Отмечено, что эффекты «сверхстехиометрии» не влияют на сверхпроводящие характеристики диборида.

4. Материаловедение и некоторые аспекты практического использования MgB₂

а. Барическая обработка

Влиянию барического (и термобарического) воздействия на свойства MgB₂ уделяется большое внимание как при решении фундаментальных вопросов природы сверхпроводимости в анизотропных средах, так и при разработке приемов оптимизации свойств сверхпроводящего MgB₂.^{120, 160–166}

С использованием дифракции нейтронов изучали¹⁶³ структуру поликристаллического MgB₂ при гидростатическом сжатии (до 0.62 ГПа, в интервале температур от 11 до 297 К). Установлены линейные зависимости изменения параметров решетки: $a = a_0 - 0.00187P$, $c = c_0 - 0.00307P$ (a_0 и c_0 — параметры в нормальных условиях, P — давление в ГПа). Подчеркнуто существенно неоднородное сжатие решетки: по оси c на 64% больше, чем по оси a (в плоскости В–В). Сходные результаты получены в экспериментах по изотермическому сжатию с использованием техники синхротронной рентгеновской дифракции (рис. 15). Термическое расширение решетки также анизотропно и в основном обусловлено изменением межслоевых расстояний (параметра c).¹⁶³ Отмечено,^{120–163} что природа эффекта определяется анизотропией химических связей в MgB₂.

Вследствие барической обработки параметры сверхпроводимости MgB₂ меняются. Так, в качестве основного вывода работ^{162, 164} указано уменьшение температуры сверхпроводящего перехода со скоростями -2.0 и -1.6 К·(ГПа)^{–1} соот-

ветственно (см. рис. 15), что согласуется с результатами теоретического моделирования¹⁶⁵ (-1.4 К·(ГПа)^{–1}) и получает объяснение с позиций теории БКШ — механизма сверхпроводимости в дибориде.^{120, 165}

б. Радиационная обработка

Эксперименты¹⁶⁷ по радиационному воздействию на MgB₂ (облучали потоками тепловых ($\Phi = 1 \cdot 10^{19}$ см^{–2}) и быстрых ($\Phi = 1 \cdot 10^{18}$ см^{–2}) нейтронов, общая доза составила более 10 доз на 1 атом) проведены на ядерном реакторе IVV-2M при $T = 350$ К. Найдено, что T_c облученных образцов уменьшается с 40 до 5 К, остаточное сопротивление ρ_0 возрастает (с 0.35 до 2.0 мОм·см), верхнее критическое поле практически не меняется ($-dH_{c2}/dT \approx 0.5$ Т·К^{–1}). Такие результаты объясняют¹⁶⁷ (по аналогии с данными для сверхпроводников со структурой A15: Nb₃Sn, V₃Si) уменьшением $N(E_F)$. Наиболее важным для практического использования является высокая радиационная стойкость MgB₂: базисная структура диборида в условиях экстремального радиационного воздействия не нарушается (другие сверхпроводники в таких условиях аморфизуются). Облучение приводит к анизотропному расширению решетки (преимущественный рост параметра c от 3.5216 до 3.5533 Å), объем ячейки при этом увеличивается на $\sim 1.4\%$.¹⁵⁷ Отмечено уменьшение числа заполнения Mg-узлов (с 0.94 до 0.89), число заполнения В-узлов остается постоянным. Антиузельных дефектов не обнаружено.

в. Зернограничные эффекты

Предложено¹⁶⁰ использовать термобарическую обработку для повышения сверхпроводящих характеристик поликристаллических образцов диборида магния, которые в условиях синтеза обладают значительной пористостью. При $T = 950^\circ\text{C}$ и $P = 3$ ГПа наблюдали изменения морфологии поверхности образцов, уменьшение пористости и рост области межзеренных контактов. Микроструктура образцов диборида магния, полученных при спекании в условиях повышенного давления ($P = 3$ ГПа), изучена методом просвечивающей электронной спектроскопии с высоким разрешением. Отмечены отсутствие пор и хороший зернограничный контакт. Примесная фаза (тетраборид) имеет вид малых включений.¹¹³ Особенности некоторых свойств поликристаллов MgB₂, определяемых зеренной структурой поверхности, обсуждены в работах^{168, 169}.

г. Поверхность и пленки

Одной из важнейших проблем практического использования MgB₂ является разработка методов воспроизводимого синтеза тонких эпитаксиальных сверхпроводящих пленок для различных электронных устройств. Применение многих известных методов пленочных технологий к MgB₂ затруднено в связи со значительным различием давлений паров (а также коэффициентов адсорбции и подвижностей) бора и магния и склонностью магния к окислению.

Рассматривают^{170–178} два возможных подхода к синтезу пленок — процессы *ex situ* и *in situ*. В первом случае^{174, 175} сначала получают пленки бора, которые затем насыщают магнием. В процессах *in situ* боридные пленки получают в рамках одного эксперимента.

Пленки с максимальными значениями плотности тока и T_c (37–39 К) получены *ex situ*.^{174, 175} Процедура заключалась в нанесении тонких пленок бора на подложку SrTiO₃ импульсной лазерной депозицией (pulsed laser deposition, PLD), которые затем обрабатывали парами магния при 900°C. Поверхность пленок характеризует¹⁷⁵ развитой зеренной структурой. Общий недостаток рассматриваемого под-

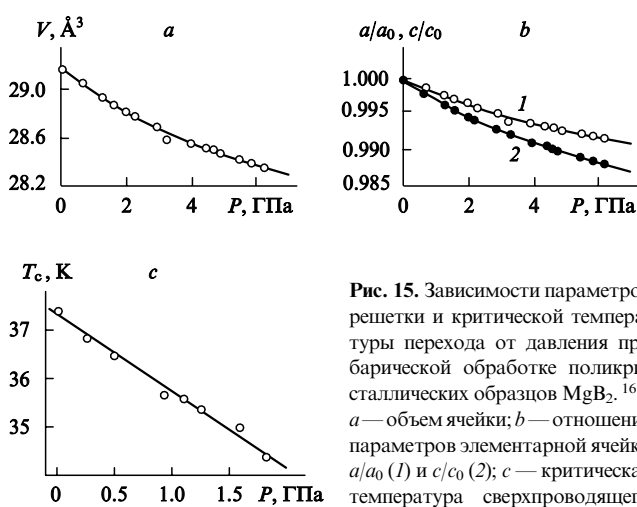


Рис. 15. Зависимости параметров решетки и критической температуры перехода от давления при барической обработке поликристаллических образцов MgB₂.¹⁶¹ а — объем ячейки; б — отношение параметров элементарной ячейки a/a_0 (1) и c/c_0 (2); в — критическая температура сверхпроводящего перехода.

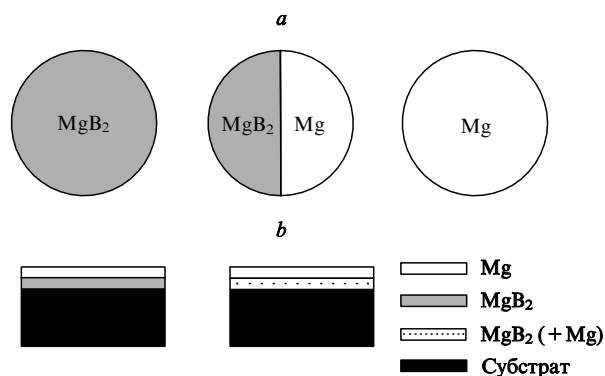


Рис. 16. Типы мишеней (а) и композиции пленок (b), полученных в экспериментах *in situ*.¹⁷³

хода — использование высоких (выше температуры разложения диборида) температур. Поэтому данный процесс непригоден для создания мультислоев и гетеропереходов. Кроме того, при синтезе *ex situ* пленки растут за счет диффузии магния сквозь слой уже образовавшегося борида, что затрудняет достижение эпитаксиального соотношения между пленкой и субстратом.^{174, 175}

Для выращивания пленок *in situ* применяют двухстадийный режим.^{170–173} На первой стадии формируют собственно магний-боридную пленку (с использованием PLD различных мишеней). Таким образом получены боридные пленки на корунде, LaAlO_3 , SrTiO_3 .¹⁷³ В качестве мишеней (рис. 16) выбирали дисперсные (< 45 мкм) порошки MgB_2 , синтезированные из бора и магния, порошки коммерческого MgB_2 (АА) и др. Типичная толщина пленок была 100–500 нм. Пленки приобретали сверхпроводящие свойства после отжига в весьма узком температурном интервале (550–600°C). Их поверхность была довольно гладкой в отличие от четко выраженной зернистой поверхности пленок, полученных *ex situ*. Пленки на поверхностях (100) и (111) SrTiO_3 получены тремя способами:¹⁷⁴ из MgB_2 , из мультислоев MgB_2 и Mg и из мультислоев Mg и B . В двух последних случаях проводили термообработку. Максимальное значение $T_c = 22$ К обнаружили для пленок, полученных с использованием мишени из диборида магния. Повышение температуры отжига негативно сказывается на характеристиках сверхпроводимости. Так, при температуре $> 800^\circ\text{C}$ значение T_c не превышало 8 К. Эффект связывают с послойной нестехиометрией.¹⁷⁴ Подчеркнуто, что обязательным условием выращивания сверхпроводящих пленок является сохранение в их составе необходимого содержания магния.

Пленки, полученные *in situ* с использованием в качестве мишени смеси порошков $\text{Mg} + \text{MgB}_2$, распыленных при комнатной температуре и затем отожженных при 600°C, также имели достаточно низкие значения T_c (12–22 К). Одним из критических факторов синтеза считают условия, позволяющие предотвратить окисление магния в плазме и в осажденной пленке. Большую роль при этом играет выбор давления среды (инертного газа) в камере. Другой причиной низких значений T_c является возможность¹⁷² образования высших, несверхпроводящих боридов (MgB_4 , MgB_7) и элементарного бора, ухудшающих характеристики сверхпроводимости пленки. Формирование боридов связывают с природой генерируемой лазером плазмы. В различных зонах плазмы температура может достигать нескольких тысяч градусов. В этой связи важными представляются результаты термодинамического моделирования системы $\text{Mg}-\text{B}$.¹⁷⁹ Для данной системы по алгоритму CALPHAD¹⁸⁰ проведены расчеты¹⁷⁹ диаграмм состав– T , состав– P и $P-T$. Используются экспериментальные значения термодинами-

ческих величин для компонентов: MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 , металлического магния (в виде пара, жидкости и в твердом состоянии) и β -бора. Диборид магния может формироваться только в определенном интервале давлений паров магния и температуры (рис. 17). Очевидно, достижение этих условий будет способствовать оптимизации состава и, как следствие, характеристик сверхпроводимости пленок, получаемых в экспериментах *in situ*.

«Смешанная» технология получения пленок рассмотрена в работе¹⁷⁷. Пленки, нанесенные *in situ* (в условиях высокого вакуума, мишени-таблетки MgB_2), проявляли чисто металлические или полупроводниковые свойства, сверхпроводимость ($T_c \approx 25$ К) появилась лишь после дополнительной обработки в парах магния. В работе¹⁷⁸ получены пленки ($T_c = 24$ К) из стехиометрических диборидных мишеней лазерным осаждением на кремнии с последующим нагревом в атмосфере аргона. Отмечены однородные поверхность и толщина пленок. Основным фактором, негативно влияющим на характеристики сверхпроводимости, считают наличие кислорода во внешних слоях.

Специальные исследования элементного состава поверхности поликристаллического MgB_2 проведены с помощью РФС.¹⁸¹ Спектр поверхности исходного образца наряду с сильными сигналами от примесей (С и О) содержал два сигнала $2p$ -состояния магния с энергиями связи (E_b) 49.5 и 50.8 эВ, а также сигналы $1s$ -состояния бора. Среди последних малоинтенсивный пик ($E_b = 193$ эВ) обусловлен присутствием борного ангидрида. Основной сигнал $1s$ -состояния бора включал два пика, энергии которых ($E_b = 186.7$ и 187.9 эВ) сопоставимы с соответствующими энергиями для

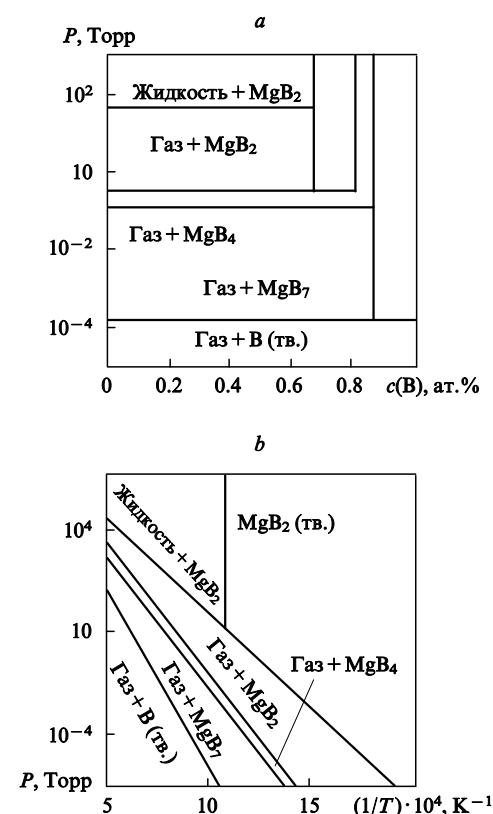


Рис. 17. Теоретические диаграммы системы $\text{Mg}-\text{B}$. а — диаграмма давление–состав при $T = 850^\circ\text{C}$; б — $P-T$ -диаграмма при соотношении $\text{Mg}:\text{B} > 1:2$. Область газ + MgB_2 соответствует термодинамическим условиям получения тонких пленок диборида магния. Расчеты по методу CALPHAD.¹⁷⁹

изоструктурных диборидов *d*-металлов (187.2–188.5 эВ (см.¹⁸²)).

Согласно данным работы¹⁸¹, вблизи поверхности MgB_2 можно выделить три основных концентрационных зоны. Первая — это непосредственно поверхность исходного образца, которая содержит оксидную пленку и значительно обогащена магнием: отношение $\text{Mg}:\text{B}$ составляет 1:1.25. Оксидный слой эффективно удаляется в процессе химической очистки (использовали 1- и 0.5%-ные безводные растворы HCl и Br_2 в этаноле). Вторая — «подповерхностная» зона, находящаяся под оксидной пленкой, наоборот, обеднена магнием (отношение $\text{Mg}:\text{B} = 1:3$). В этой зоне нестехиометрия по магнию приводит к понижению электронной плотности в слоях атомов бора. Их состояния фиксирует сигнал $1s$ -состояния бора с большей энергией связи ($E_b = 187.9$ эВ). Состояниям атомов бора третьей зоны (собственно объема диборида со стехиометрическим отношением $\text{Mg}:\text{B} = 1:2$) соответствует второй $1s$ -пик ($E_b = 186.7$) бора. Энергии $2p$ -уровня магния и оже-сигнала меньше, чем для металлического магния, за счет катионного состояния Mg^{2+} в составе диборида.

д. Новые сверхпроводящие материалы на основе MgB_2 : провода, ленты, композиты

Разработан¹⁸³ простой способ изготовления проводов из MgB_2 высокой плотности. Как отмечалось выше, поликристаллический MgB_2 получают методом твердофазного синтеза при термообработке смеси порошков бора и магния; диборид формируется за счет диффузии магния в зерна бора. Предложено¹⁸³ применить этот же подход, взяв один из реагентов (бор) в виде протяженных волокон: волокна бора ($d \approx 100$ мкм, изготовитель — фирма «Textron Systems», США) и металлический магний в стехиометрическом соотношении помещают в танталовую трубку и выдерживают в течение 1 ч при 950°C . Получившиеся волокна (провода диборида) оказались достаточно хрупкими и несколько деформированными (относительно исходных волокон,

рис. 18), но не разрушились. Вольфрамовый сердечник ($d \approx 15$ мкм) исходных волокон бора в ходе реакции изменений практически не претерпел, он не влияет¹⁸³ на сверхпроводящие характеристики MgB_2 -проводов. После реакции диаметр проводов увеличился с 100 до 160 мкм (при синтезе порошкообразного диборида размер исходных зерен бора также увеличивается⁸²). Плотность их сегментов составила $\sim 2.4 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ($\sim 80\%$ от теоретического значения плотности кристалла MgB_2 , $2.55 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (см.⁸²)). Провода имели высокие характеристики сверхпроводимости: $T_c = 39.4$, $\Delta T_c = 0.9 \text{ К}$. При комнатной температуре они являются хорошими проводниками ($\rho = 9.6 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$). Вблизи границы критического перехода ($T = 40 \text{ К}$) значение ρ уменьшается до $0.38 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$. Температурная зависимость изменения сопротивления ($\rho = \rho_0 + \rho_1 T^\alpha$, где $\alpha \approx 2.6$) близка к таковой для поликристаллов ($\alpha \approx 2.8$, измерена на таблетированных образцах Mg^{10}B_2).⁸²

Детали механизма диффузии магния в бор (для выбора оптимального режима получения сверхпроводящих проводов из MgB_2) изучены с использованием коммерческих волокон бора ($d = 100$ и 141 мкм).¹⁸⁴ Волокна помещали в пары магния при 950°C , протекание реакции наблюдали по SEM-изображениям шлифов секций проводов через определенные временные интервалы. Начало формирования диборида зафиксировано через 15 мин, за 1 ч прореагировало 50% волокна. Полученные сегменты проводов отличались малой пористостью. На рис. 19 можно сравнить температурные зависимости сопротивления таблеток и провода из MgB_2 . Их отличия объясняют большей плотностью материала проводов.¹⁸⁴ Исследования¹⁸⁵ магнетотранспортных характеристик плотных проводов показали, что они имеют очень узкий резистивный переход, температурная зависимость $H_{c2}(T)$ в интервале $7 \text{ К} < T < 32 \text{ К}$ линейна, вблизи T_c имеет положительную кривизну. Аналогичный тип зависимости проявляют слоистые БКИ.^{186–188}

При другом способе создания протяженных сверхпроводящих проводов порошок MgB_2 помещают внутрь оболочки, в качестве которой используют трубки из ниобия,¹⁸⁹ золота, меди или никеля.¹⁹⁰ Трубку из ниобия (диаметр 6 мм) заполняют¹⁸⁹ порошком диборида, холодными волочением и последующей прокаткой готовят ленту сечением $2.56 \times 0.32 \text{ мм}^2$, включающую сверхпроводящий сердечник сечением 0.232 мм^2 . При 4.2 К плотность тока в лентах, обработанных при 900°C в течение 1, 2 и 3 ч в атмосфере аргона, изменялась нелинейно и составила 4.7 , 7.5 и $1.1 \cdot 10^4 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. При изготовлении лент¹⁹⁰ с использованием различных трубок (Au , Ni , Cu) максимальная плотность тока



Рис. 18. Микроструктуры протяженного провода (диаметр 160 мкм) из диборида магния (а) и исходного волокна (бора с вольфрамовым сердечником) (b).¹⁸³

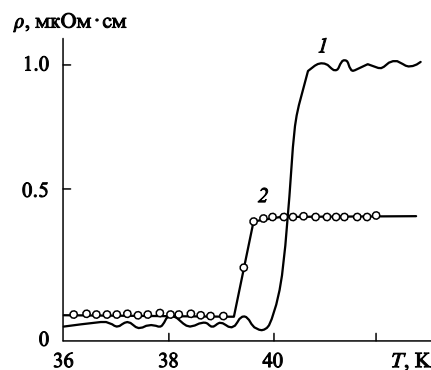


Рис. 19. Температурные зависимости электросопротивления плотного провода из диборида магния (1) и таблетированного образца поликристаллического MgB_2 (2).¹⁸⁴

($\sim 10^5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) установлена при 4.2 К для проводника с никелевой оболочкой.

Диборид магния характеризуется высокой хрупкостью, свойственной керамическим материалам, поэтому важной проблемой является поиск методов, позволяющих повысить пластичность диборида без существенного ухудшения характеристик сверхпроводимости. Наиболее очевидный путь — создание композитов с участием соответствующих металлов-пластификаторов. При выборе последних необходимо, чтобы металл (или сплав) имел низкую температуру плавления, сравнимую с температурой плавления MgB_2 (1073 К), являлся проводником и отличался высокой пластичностью. Важно также, чтобы при формировании композита металл (сплав) не реагировал с диборидом (не образовывались твердые растворы). В качестве такого пластификатора предложен алюминий ($T_{\text{пл}} = 933 \text{ K}$).¹⁹¹ Композит $\text{MgB}_2\text{—Al}$ (11 об. % Al) готовили в виде таблеток из порошков (размер 1–3 мкм) технического MgB_2 (АА) и алюминия прессованием при 500–700 К, что ниже температуры формирования твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$, у которых сверхпроводимость отсутствует.⁸³ Образцы изучены методами сканирующей туннельной микроскопии, получены транспортные и магнитные характеристики композитов. Особое внимание уделено эффекту близости (наблюдали формирование типичной «минищелевой» структуры за счет контакта диборида магния с алюминием, $T_c^{\text{Al}} = 1.2 \text{ K}$) и влиянию структурной разупорядоченности на T_c композита $\text{MgB}_2\text{—Al}$. Эта величина (38 К) оказалась сравнима с T_c (39 К) чистого MgB_2 .

IV. Заключение

Представленный в обзоре материал отражает лишь первый этап исследований нового сверхпроводника — MgB_2 . За короткий период, прошедший со времени обнаружения сверхпроводимости у MgB_2 , выполнен большой объем экспериментальных и теоретических исследований его физико-химических свойств. Полученные данные имеют фундаментальное значение для понимания природы сверхпроводимости в анизотропных средах. Они явились мощным импульсом для развития работ по поиску новых сверхпроводящих фаз среди боридов и родственных соединений и открывают привлекательные перспективы их технологического применения.

Разработаны методы синтеза, изучены особенности электронной структуры, химической связи, электрофизические, магнитные, спектроскопические и термодинамические свойства MgB_2 . В результате теоретического моделирования и синтетических экспериментов найден ряд новых твердых растворов на основе MgB_2 , намечены пути дальнейших поисков сверхпроводящих соединений. Выполнен значительный комплекс материаловедческих работ. Диборид магния получен в виде порошков, пленок, протяженных проводов, композитов.

Вместе с тем MgB_2 как среднетемпературный сверхпроводник пока остается (за исключением ряда твердых растворов на его основе) уникальным соединением. До сих пор повысить температуру его критического перехода или обнаружить новые сверхпроводящие соединения с близкими значениями T_c не удалось. Осталось много нерешенных проблем, связанных с синтезом и детальным исследованием многокомпонентных систем, одним из составляющих которых является диборид магния, например изучение фазовых диаграмм, установление областей гомогенности твердых растворов, определение критериев оптимального допирования MgB_2 , выявление причин изменения T_c . Безусловно, необходим дальнейший поиск новых соединений-кандидатов в сверхпроводники, содержащих в структуре графитоподобные сетки из атомов бора. По нашему мнению, в ближайшем

будущем основные усилия исследователей будут сосредоточены на решении указанных задач.

* * *

В период подготовки рукописи к печати исследования сверхпроводящего MgB_2 и родственных соединений продолжались. Среди наиболее интересных результатов отметим следующие.

Впервые получены монокристаллы MgB_2 .^{192–195} Обогащенный магнием прекурсор, запаянный в ниобиевой ампуле, помещали¹⁹² в кварцевую трубку и нагревали до 1050°C с последующим очень медленным (в течение 5–15 сут) охлаждением до 700°C. В зависимости от режима охлаждения получали монокристаллы различных форм (шарообразные или столбчатые), гексагональные пластины. Образцы имели отличные параметры сверхпроводимости: $T_c = 38 \text{ K}$, $\Delta T_c = 0.3 \text{ K}$. Первые эксперименты на монокристаллах MgB_2 выявили существенную анизотропию сверхпроводимости.^{192–195}

Оригинальный метод синтеза высокоплотной MgB_2 -керамики предложен в работе¹⁹⁶. Кристаллизацией расплава диборида магния под давлением получена плотная однофазная керамика с $T_c = 38 \text{ K}$. Отмечено, что начало перехода в сверхпроводящее состояние зависит от зернистости керамики.

Получены эпитаксиально-ориентированные пленки MgB_2 и исследованы их свойства:^{197–210} сверхпроводимость,^{197, 199–210} эффект Холла,²⁰⁷ поверхностное сопротивление.²⁰⁶ Для ориентированных пленок обнаружена анизотропия ряда характеристик (проводимости, верхнего критического поля^{198, 200}). Исследован²⁰⁵ процесс деградации характеристик сверхпроводимости пленки в присутствии воды. Авторы работы²⁰³ сообщили о получении наноструктурированной сверхпроводящей пленки MgB_2 . Выполнены первые расчеты электронной структуры поверхностей (0001) диборида магния с внешними В- и Mg-монослоями.^{211, 212}

В заключение отметим, что работы по поиску родственных MgB_2 сверхпроводников в настоящее время развиваются по трем основным направлениям. В рамках первого направления стремятся расширить класс возможных сверхпроводников на основе базисного соединения MgB_2 изменением его химического состава при получении различных твердых растворов или создании сверхструктур (см. раздел III.3). Второе направление охватывает гораздо более широкий круг объектов: поиск возможных сверхпроводников проводят среди бинарных или многокомпонентных соединений, обладающих структурными или химическими «элементами подобия» с MgB_2 . В рамках этого направления в последнее время были обнаружены критические переходы в ZrB_2 (5.5 К (см.²¹³)), TaB_2 (9.5 К (см.¹³⁷)), Re_3B (4.7 К (см.²¹⁴)) и в новой фазе борида бериллия (0.72 К, состав $\text{BeB}_{2.75}$, элементарная ячейка содержит 110.5 атомов²¹⁵).

Развитие третьего направления инициировано обнаружением сверхпроводимости ($T_c \approx 8 \text{ K}$) в перовскитоподобном интерметаллиде MgCNi_3 , причем потенциальными сверхпроводниками объявлены²¹⁶ (с позиций «обновленной химической парадигмы») соединения всего класса интерметаллидов. Несколько обстоятельств придают результату работы²¹⁶ особый интерес.

Высокосимметричная структура MgCNi_3 (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) является благоприятной для проявления сверхпроводимости. Однако для всех известных структурных аналогов — оксидных перовскитов (например, $(\text{Ba}, \text{K})\text{BiO}_3$ (см.²¹⁷)) — основная роль в формировании сверхпроводимости принадлежит электронно-дырочным состояниям атомов кислорода, занимающих позиции типа 3c (0, 1/2, 1/2). В структуре MgCNi_3 в этих позициях распола-

гаются атомы Ni, т.е. механизм сверхпроводимости должен иметь принципиально иную природу.

Большинство известных «неоксидных» перовскитоподобных фаз MXM'_3 ($\text{M}' = \text{Zn, Al, Ga, In, Sn}$; $\text{M} = \text{Mn, Fe}$; $\text{X} = \text{C, N}$) проявляют ферро-, антиферромагнитные свойства либо имеют более сложные (смешанные) типы спинового упорядочения.²¹⁸ Следовательно, в ряду структурных аналогов MgCNi_3 можно рассматривать как фазу, «пограничную» между классами перовскитоподобных сверхпроводников (оксиды) и магнетиков (бескислородные перовскиты).

Наиболее близкими «химическими аналогами» MgCNi_3 среди сверхпроводников являются никельсодержащие БКИ $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_c \approx 16 \text{ K}$), $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_c \approx 15.6 \text{ K}$). Однако в отличие от MgCNi_3 , БКИ являются магнитными сверхпроводниками и имеют выраженную квазидвумерную структуру,²² а содержание никеля в них гораздо меньше, чем в MgCNi_3 . Сам факт наличия сверхпроводимости в MgCNi_3 -фазе, богатой никелем (металлом, обладающим магнитными свойствами), весьма необычен.

Первые исследования ряда свойств MgCNi_3 — критического поля (H_{c2}), коэффициента Холла и др.,^{219–221} а также критических температур переходов для допированных по Ni-подрешетке образцов $\text{MgCNi}_{3-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Mn, Co, Cu}$) — позволили отнести MgCNi_3 к «обычным» сверхпроводникам с электрон-фононным типом взаимодействий.^{222, 223} Первые расчеты электронных энергетических спектров MgCNi_3 (см.^{224–227}) показали их наиболее важную особенность — наличие интенсивного пика плотности состояний вблизи уровня Ферми; максимальный вклад в $N(E_F)$ ($\sim 88.2\%$) обусловлен $3d$ -состояниями никеля. Проведено моделирование новых MgCNi_3 -подобных сверхпроводников. Рассмотрены нестехиометрический (по C-подрешетке) перовскит, изоэлектронные и изоструктурные аналоги MgCNi_3 — перовскиты ScBNi_3 и InBNi_3 , а также фазы MgCCO_3 , MgCCu_3 .²²⁸

Открытие сверхпроводимости в MgB_2 и MgCNi_3 — интерметаллидах с простыми и высокосимметричными структурами — стимулирует поиски областей применения этих соединений как перспективных сверхпроводящих материалов.

Автор искренне благодарит Н.И.Медведеву, В.Г.Зубкову, В.Н.Диева и В.Г.Бамбурова за полезные дискуссии.

Литература

1. *Перспективные технологии*, **8** (1–2), 1 (2001)
2. J.Nagamatsu, N.Nakagawa, T.Muranaka, Y.Zenitani, J.Akimitsu. *Nature (London)*, **410**, 63 (2001)
3. Г.В.Самсонов, Л.Я.Марковский, А.Ф.Жигач, М.Г.Валяшко. *Бор, его соединения и сплавы*. Изд-во АН УССР, Киев, 1960
4. B.Post, F.W.Glaser. *Refractory Binary Borides*. Interscience, New York, 1963
5. B.Aronsson, T.Lundstrom, S.Rundqvist. *Refractory Borides, Silicides and Phosphides*. Methuen, London, 1965
6. *The Chemistry of Boron and its Compounds*. (Ed. E.L.Muetterteris). Wiley, New York, 1967
7. H.Goldschmidt. *Interstitial Alloys*. Butterworths, London, 1967
8. Г.В.Самсонов, Т.И.Серебрякова, В.А.Неронов. *Бориды*. Атомиздат, Москва, 1975
9. Г.В.Самсонов, И.М.Виницкий. *Тугоплавкие соединения*. Справочник. Металлургия, Москва, 1976
10. Ю.Б.Кузьма. *Кристаллохимия боридов*. Вища шк., Львов, 1983
11. *Бориды и материалы на их основе*. (Под ред. Т.Я.Косолапова). Ин-т проблем материаловедения АН УССР, Киев, 1986
12. Ю.Б.Кузьма, И.Ф.Чабан. *Двойные и тройные системы, содержащие бор*. Металлургия, Москва, 1990
13. Т.И.Серебрякова, В.А.Неронов, П.Д.Пешев. *Высокотемпературные бориды*. Металлургия, Москва, 1991
14. А.Л.Ивановский, Г.П.Швейкин. *Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения*. Екатеринбург, 1997
15. S.V.Vonsovsky, Y.A.Izumov, E.Z.Kurmaev. *Superconductivity of Transition Metals, Alloys and Compounds*. Springer-Verlag, Berlin, 1982
16. L.E.Toth. *Transition Metal Carbides and Nitrides*. Academic Press, New York; London, 1971
17. L.Leyarovska, E.Leyarovski. *J. Less-Common Met.*, **67**, 249 (1979)
18. *Superconductivity in Ternary Compounds; I. Structural, Electronic and Lattice Properties; II. Superconductivity and Magnetism*. (Eds M.B.Maple, O.Fischer). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 1982
19. R.J.Cava, H.Takagi, B.Batlogg, H.W.Zandbergen, J.J.Krajewski, W.F.Peck, R.van Doren, R.J.Felder, T.Siegrist, T.K.Mizuhashi, J.O.Lee, H.Eisaki, S.A.Carter, S.Uchida. *Nature (London)*, **367**, 146 (1994)
20. R.J.Cava, H.Takagi, H.W.Zandbergen, J.J.Krajewski, W.E.Peck, T.Siegrist, B.Batlogg, R.van Doren, R.J.Felder, T.K.Mizuhashi, J.O.Lee, H.Eisaki, S.Uchida. *Nature (London)*, **367**, 252 (1994)
21. R.Nakarajan, C.Mazumdar, Z.Nossian, S.K.Dhar, K.V.Gopalakrishnan, L.C.Gupta, C.Goddart, B.D.Padalia, R.Vijayaraghavan. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 274 (1994)
22. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **67**, 403 (1998)
23. H.Moissan. *Ann. Chim. Phys.*, **6**, 296 (1895)
24. A.Stock. *Hydrides of Boron and Silicon*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1933
25. H.Moissan. *Ann. Chim. (Paris)*, **8**, 87 (1906)
26. F.Jones, R.Taylor. *J. Chem. Soc.*, 1881 (1912)
27. R.Ray. *J. Chem. Soc.*, **105**, 2162 (1914)
28. M.Travers, N.Gupta, R.Ray. *Indian Inst. Sci.*, **1**, 1 (1914)
29. M.Travers, R.Ray. *Proc. R. Soc. London A*, **87**, 153 (1913)
30. T.Serebryakova. *J. Less-Common Met.*, **67**, 499 (1979)
31. P.Duhart. *Ann. Chim. (Paris)*, **7**, 339 (1962)
32. F.A.Shunk. *Constitution of Binary Alloys. (Second Suppl.)*. McGraw-Hill, New York, 1971
33. *Binary Alloy Phase Diagrams*. (Ed. T.Massalsky). A.S.M.International, New York, 1990
34. M.Jones, R.Marsh. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1434 (1954)
35. V.Russel, R.Hirst, F.Kanda, A.J.King. *Acta Crystallogr.*, **6**, 870 (1953)
36. Л.Я.Марковский, Ю.Д.Кондрашев, Г.В.Капустовская. *Журн. общ. химии*, **25**, 433 (1955)
37. Л.Я.Марковский, Ю.Д.Кондрашев, Г.В.Капустовская. *Докл. АН СССР*, **100**, 1095 (1955)
38. *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements*. (Ed. P.Beck). Wiley Interscience, New York; London, 1963
39. K.Schubert. *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*. Springer-Verlag, Berlin; Göttingen; Heidelberg, 1964
40. W.B.Pearson. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. Wiley Interscience, New York; London; Sidney; Toronto, 1972
41. A.Guette, R.Naslain, J.Galy. *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, **275**, 41 (1972)
42. R.Naslain, A.Guette, M.Barret. *J. Solid State Chem.*, **8**, 68 (1973)
43. Р.Наслен, А.Гетте, Ж.Каспер. В кн. *Бор. Получение, структура, свойства*. Наука, Москва, 1974. С. 160
44. R.Naslain, A.Quette, P.Hagenmuller. *J. Less-Common Met.*, **47**, 1 (1976)
45. A.Quette, M.Barret, R.Naslain, P.Hagenmuller. *J. Less-Common Met.*, **82**, 325 (1981)
46. I.I.Tupitsyn, I.I.Lyackovskaya, M.S.Nakhmanson, A.A.Sukhik. *Sov. Phys.-Solid State*, **16**, 2915 (1975)
47. D.Armstrong, P.G.Perkins. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **75**, 12 (1979)
48. J.K.Burdett, G.J.Miller. *Chem. Mater.*, **2**, 12 (1989)
49. А.Л.Ивановский, Н.И.Медведева. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1355 (2000)
50. Г.П.Швейкин, А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **63**, 751 (1994)
51. A.F.Guillermot, G.Grimvall. *J. Less-Common Met.*, **169**, 257 (1991)
52. X.Wang, D.Tian, L.Wang. *J. Phys., Condens. Matter*, **6**, 10185 (1994)
53. A.L.Ivanovskii, N.I.Medvedeva, J.E.Medvedeva. *Mendeleev Commun.*, 129 (1998)

54. А.Л.Ивановский, Н.И.Медведева, Ю.Е.Медведева, А.Е.Никифоров, Г.П.Швейкин. *Металлофизика и новейшие технологии*, **20**, 41 (1998)
55. А.Л.Ивановский, Н.И.Медведева, Ю.Е.Медведева. *Металлофизика и новейшие технологии*, **21**, 19 (1999)
56. А.Л.Ивановский, Н.И.Медведева, Ю.Е.Медведева, Г.П.Швейкин. *Докл. АН*, **361**, 642 (1998)
57. А.Л.Ивановский, Н.И.Медведева. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1717 (1999)
58. S.Nakano, O.Fukunaga. *Diam. Relat. Mater.*, **2**, 1409 (1993)
59. G.Bocquillon, C.Loriers-Susse, J.Loriers. *J. Mater. Sci.*, **28**, 3547 (1993)
60. T.Endo, O.Fukunaga, M.Iwata. *J. Mater. Sci.*, **14**, 1676 (1979)
61. Т.И.Серебрякова, В.А.Пономаренко, А.И.Карасев. *Порошковая металлургия*, (11), 77 (1980)
62. В.Б.Шипило, Л.М.Гамеза, И.П.Гусева. *Сверхтвердые материалы*, (3), 5 (1981)
63. В.Б.Шипило, В.В.Сергеев. *Порошковая металлургия*, (4), 48 (1985)
64. В.Б.Шипило, Л.М.Гамеза. *Журн. физ. химии*, **63**, 196 (1989)
65. В.Б.Шипило, Л.М.Гамеза. *Неорг. материалы*, **25**, 51 (1989)
66. *Эльбор в машиностроении*. (Под ред. В.С.Лысанова). Машиностроение, Ленинград, 1978
67. V.L.Solozhenko, V.Z.Turkevich, W.B.Holzappel. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8137 (1999)
68. Т.Я.Косолапова, Т.В.Андреева, Т.В.Бартницкая, Г.Г.Гнесин, Г.Н.Макаренко, И.И.Осипова, Э.В.Прилуцкий. *Неметаллические тугоплавкие соединения*. Металлургия, Москва, 1985
69. H.Kobayashi, M.Katoh, Y.Kamiyama, T.Mitamura. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 172 (1992)
70. V.Sundaran, K.V.Logan, R.F.Speyer. *J. Mater. Res.*, **12**, 2657 (1997)
71. E.G.Gillan, R.B.Kaner. *Chem. Mater.*, **8**, 333 (1996)
72. Y.Guindon, L.Rao, E.G.Gillan, R.B.Kaner. *J. Mater. Res.*, **10**, 353 (1995)
73. M.Gu, Z.Wu, Y.Jin, M.Kocak. *J. Mater. Sci.*, **35**, 2499 (2000)
74. J.A.Wilson, J.W.Steeds, D.Wilkes, C.M.Ward-Close. *J. Mater. Sci.*, **36**, 67 (2001)
75. В.Г.Бамбуров, О.В.Сивцова, В.П.Семянников, В.А.Киселев. *Огнеупоры и техн. керамика*, (2), 2 (2000)
76. Пат. 62108710 Япония (1985); *Chem. Abstr.*, **107**, 755P (1987)
77. Пат. 5105532 Япония (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 913P (1993)
78. Пат. 5170514 Япония (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 932P (1993)
79. Пат. 9080821 Япония (1997); *Chem. Abstr.*, **127**, 700P (1997)
80. Пат. 0101936 Япония (1984); *Chem. Abstr.*, **101**, 522P (1984)
81. Пат. 0298676 Япония (1989); *Chem. Abstr.*, **110**, 546P (1989)
82. S.L.Bud'ko, G.Lapertot, C.Petrovic, C.E.Cunningham, N.Anderson, P.C.Canfield. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1877 (2001)
83. J.S.Slusky, N.Rogado, K.A.Regan, M.A.Hayward, P.Khalifah, T.He, K.Inumaru, S.M.Loureiro, M.K.Haas, H.W.Zandbergen, R.J.Cava. *Nature (London)*, **410**, 343 (2001)
84. D.C.Larbalestier, L.D.Cooley, M.O.Rikel, A.A.Polyanskii, J.Jiang, S.Patanik, X.Y.Cai, D.M.Feldman, A.Gurevich, A.A.Squitieri, M.T.Naus, C.B.Eom, E.E.Hellstrom, R.J.Cava, K.A.Regan, N.Rogado, M.A.Hayward, T.He, J.S.Slusky, P.Khalifah, K.Inumaru, M.Haas. *Nature (London)*, **410**, 186 (2001)
85. J.Kortus, I.I.Mazin, K.D.Belashchenko, V.P.Antropov, L.L.Boyer. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4656 (2001)
86. K.D.Belashchenko, M.van Schilfgaarde, V.P.Antropov. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0102290> (2001)
87. J.M.An, W.E.Pickett. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4366 (2001)
88. J.Gavaler. *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 480 (1973)
89. R.J.Cava, B.Batlogg. *MRS Bull.*, **14**, 49 (1989)
90. K.Holzer, O.Klein, S.Huang, R.B.Kaner, K.Fu, R.L.Whetten, F.Diederich. *Science*, **252**, 1154 (1991)
91. S.Yamanaka, H.Kawai, K.Hothama, M.Ohashi. *Adv. Mater.*, **8**, 771 (1996)
92. H.Kawai, K.Hothama, S.Yamanaka. *Chem. Mater.*, **9**, 2127 (1997)
93. S.Yamanaka, K.Hothama, H.Kawai. *Nature (London)*, **392**, 580 (1998)
94. M.Kohmoto, I.Chang, J.Friedel. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103352> (2001)
95. N.B.Brandt, S.M.Chudinov, Y.G.Ponomarev. *Modern Problems in Condensed Matter Sciences. Vol. 20*. Amsterdam, North-Holland, 1988
96. I.T.Belash, A.D.Bronnikov, O.A.Zharikov, A.V.Palnichenko. *Synth. Met.*, **36**, 283 (1990)
97. J.H.Schon, C.Kloc, B.Batlogg. *Nature (London)*, **408**, 549 (2000)
98. R.Osborn, E.A.Goremychkin, A.L.Kolesnikov, D.G.Hinks. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 7005 (2001)
99. A.Gerashenko, K.Mikhalev, S.Verkhovskii, T.D'yachkova, A.Tyutyunnik, V.Zubkov. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0102421> (2001)
100. A.G.Joshi, C.G.Pillai, P.Raj, S.K.Malik. *Solid State Commun.*, **118**, 445 (2001)
101. T.J.Sato, K.Shibata, Y.Takano. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0102486> (2001)
102. O.F.de Lima, R.A.Ribeiro, M.Avila, C.A.Cardoso, A.A.Coelho. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5974 (2001)
103. Ch.Walt, E.Felder, C.Degen, G.Wigger, R.Monnier, B.Delley, H.R.Ott. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0102522> (2001)
104. S.X.Dou, X.L.Wang, J.Horvat, D.Milliken, E.W.Collings, M.D.Sumption. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0102320> (2001)
105. D.D.Lawrie, J.P.Franck. *Physica C*, **245**, 159 (1995)
106. K.O.Cheon, I.R.Fischer, P.C.Canfield. *Physica C*, **312**, 35 (1999)
107. D.K.Finnemore, J.E.Ostenson, S.L.Bud'ko, G.Lapertot, P.C.Canfield. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2420 (2001)
108. Y.Takano, H.Takeya, H.Fujii, H.Kumakura, T.Hatano, K.Togano, H.Kito, H.Ichira. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0102167> (2001)
109. S.Li, H.H.Wen, Z.W.Zhao, Y.Ni, Z.A.Ren, G.C.Che, H.Yang, Z.Y.Li, Z.H.Zhao. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103032> (2001)
110. C.U.Jung, M.S.Park, W.N.Kang, M.S.Kim, S.Y.Lee, S.I.Lee. *Physica C*, **353**, 162 (2001)
111. W.N.Kang, C.U.Jung, K.Kim, M.S.Park, S.Y.Lee, H.Kim, E.M.Choi, M.S.Kim, S.J.Lee. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0102313> (2001)
112. H.Kotegawa, K.Ishida, Y.Kitaoka, T.Muranaka, J.Akimitsu. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0102334> (2001)
113. G.Y.Sung, S.H.Kim, J.Kim, D.C.Yoo, J.W.Lee, C.U.Jung, M.S.Park, W.N.Kang, D.Zhonglian, S.I.Lee. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0102498> (2001)
114. A.Sharoni, I.Felner, O.Millo. *Phys. Rev. B*, **63**, 220508 (2001)
115. G.Karapetrov, M.Iavorone, W.K.Kwok, G.W.Gabtree, D.G.Hinks. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4374 (2001)
116. H.Schmidt, J.F.Zasadzinski, K.E.Gray, D.G.Hinks. *Phys. Rev. B*, **63**, 22504 (2001)
117. B.Gorshunov, C.A.Kutscher, P.Haas, M.Dressel, F.P.Mena, A.B.Kuz'menko, D.van der Marel, T.Muranaka, J.Akimitsu. *Eur. Phys. J. B*, **21**, 159 (2001)
118. R.K.Kremer, B.J.Gibson, J.S.Ahn. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0102432> (2001)
119. Y.Wang, T.Plackowski, A.Junod. *Physica C*, **355**, 179 (2001)
120. T.Vogt, G.Schneider, J.A.Hriljac, G.Yang, J.S.Abell. *Phys. Rev. B*, **63**, 220505 (2001)
121. J.E.Hirsch. *Science*, **292**, 1521 (2001)
122. J.E.Hirsch. *Physica C*, **341–348**, 213 (2000)
123. W.L.McMillan. *Phys. Rev. Ser. 2*, **167**, 331 (1968)
124. N.I.Medvedeva, A.L.Ivanovskii, J.E.Medvedeva, A.J.Freeman. *Phys. Rev. B*, **64**, 220502 (2001)
125. G.Satta, G.Profeta, F.Bernardini, A.Contonenza, S.Massidda. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0102358> (2001)
126. S.Suzuki, S.Higai, K.Nakao. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 1206 (2001)
127. И.Р.Шейн, Н.И.Медведева, А.Л.Ивановский. *Физика тв. тела*. (2001) (в печати)
128. Н.И.Медведева, Ю.Е.Медведева, А.Л.Ивановский. <http://zhurnal.apelarn.ru/articles/2001/008.pdf> (2000)
129. Н.И.Медведева, Ю.Е.Медведева, А.Л.Ивановский. *Докл. АН*, **379** (1) (2001) (в печати)

130. A.Reyes-Serrato, D.Galvan. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103477> (2001)
131. E.Z.Kurmaev, I.I.Lyackovskaya, J.Kortus, N.Miyata, M.Demeter, M.Neumann, M.Yanagihara, M.Watanabe, T.Muranaka, J.Akimitsu. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103487> (2001)
132. T.A.Callot, L.Lin, G.T.Woods, G.P.Zhang, J.R.Thompson, M.Paranthaman, D.L.Erderer. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103593> (2001)
133. T.Takahashi, T.Sato, S.Souma, T.Muranaka, J.Akimitsu. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4915 (2001)
134. N.I.Medvedeva, A.L.Ivanovskii, J.E.Medvedeva, A.J.Freeman, D.L.Novikov. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0104346> (2001)
135. C.Beyreuther, R.Hierl, G.Wiech. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **79**, 1081 (1975)
136. I.Felner. *Physica C*, **353**, 11 (2001)
137. D.Koczorowski, A.J.Zalevski, O.J.Zogal, J.Klamut. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103571> (2001)
138. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **66**, 511 (1997)
139. N.Sudo, H.Hashizume, C.Carvalho. *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 286 (1991)
140. S.V.Okotov, A.L.Ivanovskii, N.I.Medvedeva, J.E.Medvedeva. *Phys. Status Solidi A*, **225**, R3 (2001)
141. H.Ripplinger, K.Schwarz, P.Blaho. *J. Solid State Chem.*, **133**, 51 (1997)
142. S.Massidda, A.Continenza, T.M.DePascale, R.Monnier. *Z. Phys. B, Condens. Matter*, **102**, 83 (1997)
143. A.L.Ivanovskii, S.V.Okotov. *Mendeleev Commun.*, **11**, 8 (2001)
144. S.Fahy, D.R.Hamann. *Phys. Rev. B*, **41**, 7587 (1990)
145. K.Kusakabe, Y.Tateyama, T.Oguchi, S.Tsuneyumi. *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 193 (1998)
146. S.Massidda, A.Baldereschi. *Solid State Commun.*, **66**, 855 (1985)
147. A.H.Silver, T.Kushida. *J. Chem. Phys.*, **38**, 865 (1963)
148. K.Schwarz, H.Ripplinger, P.Blaho. *Z. Naturforsch., A Phys. Sci.*, **51**, 527 (1996)
149. Y.Kong, O.V.Dolgov, O.Jepsen, O.K.Andersen. *Phys. Rev. B*, **64**, 020501 (2001)
150. K.Bohnen, R.Heid, B.Renker. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5771 (2001)
151. A.Lin, I.I.Mazin, J.Kortus. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103570> (2001)
152. Н.И.Медведева, Ю.Е.Медведева, А.Л.Ивановский, В.Г.Зубков, А.Фриман. *Письма в ЖЭТФ*, **73**, 378 (2001)
153. Y.P.Sun, W.H.Song, J.M.Dai, B.Zhao, J.J.Du, H.H.Wen, Z.X.Zhao. *Chin. Phys. Lett.*, **18**, 587 (2001)
154. S.M.Kazakov, M.Angst, J.Karpinski. *Solid State Commun.*, **119**, 1 (2001)
155. Y.G.Zhao, X.P.Zhang, P.T.Qau, H.T.Zhang, S.L.Jia, B.S.Cao, M.H.Zhu, Z.H.Han, X.L.Wang, B.L.Gu. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103077> (2001)
156. J.S.Ahn, E.J.Choi. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103169> (2001)
157. S.Zhang, J.Zhang, T.Zhao, C.Rong, B.Shen, Z.Cheng. *Chin. Phys.*, **10**, 335 (2001)
158. T.Takenobu, T.Ito, D.H.Chi, K.Passides, Y.Iwasa. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103241> (2001)
159. N.V.Vekshina, L.Ya.Markovskii, Yu.D.Kondrashev, T.K.Voevodskaya. *Zh. Prikl. Khim.*, **44**, 958 (1971)
160. C.U.Jung, M.Park, W.N.Kang, K.Kim, S.Y.Lee, S.Lee. *Physica C*, **353**, 162 (2001)
161. K.Prassides, Y.Iwasa, T.Ito, D.Chi, K.Uehara, E.Nushibori, M.Takata, S.Sakata, Y.Ohishi, O.Shimomura, T.Muranaka, J.Akimitsu. *Phys. Rev. B*, **64**, 2509 (2001)
162. E.Saito, T.Takenobu, T.Ito, Y.Iwasa, K.Prassides, T.Arima. *J. Phys., Condens. Matter*, **13**, L267 (2001)
163. J.D.Jorgensen, D.G.Hinks, S.Short. *Phys. Rev. B*, **63**, 220508 (2001)
164. B.Lorenz, R.L.Meng, C.W.Chu. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0102264> (2001)
165. I.Loa, K.Syassen. *Solid State Commun.*, **118**, 279 (2001)
166. T.Tomita, J.J.Hamlin, J.S.Schilling. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103538> (2001)
167. A.E.Kar'kin, V.V.Voronin, T.V.D'yachkova, N.I.Kadyrova, A.P.Tyutyunnik, V.G.Zubkov, Yu.G.Zainulin, M.V.Sadovskii, B.N.Goshchitskii. *JEPT Lett.*, **73**, 570 (2001)
168. G.Rubio-Bollinger, H.Suderow, S.Vieira. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5582 (2001)
169. A.A.Zhukov, K.Yates, K.G.Perkins, Y.Bugoslavsky, M.Polichetti, A.Berenov, J.Driscoll, A.D.Caplin, L.F.Cohen. *Supercond. Sci. Technol.*, **14**, L13 (2001)
170. W.N.Kang, H.Kim, E.Choi, C.U.Jung, S.Lee. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103179>
171. A.Brikman, D.Mijatovich, G.Rijnders, V.Leca, H.Smodle, I.Oomen, A.A.Golubov, F.Roesthuis, S.Hakema, H.Hilgenkamp, D.Blank, H.Rogalla. *Physica C*, **353**, 1 (2001)
172. D.Blank, H.Hilgenkamp, A.Brikman, D.Mijatovich, G.Rijnders, H.Rogalla. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 394 (2001)
173. H.M.Christen, H.Y.Zhai, C.Cantoni, M.Paranthaman, B.C.Sales, R.Rouleau, D.P.Norton, D.K.Christen, D.Lowndes. *Physica C*, **353**, 157 (2001)
174. S.R.Sinde, S.B.Ogale, R.L.Greene, T.Venkatesan, P.C.Canfield, S.L.Bud'ko, G.Lapertot, C.Petrovic. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103542> (2001)
175. C.B.Eom, M.K.Lee, J.H.Choi, L.Belenky, X.Song, L.D.Cooley, M.T.Naus, S.Patanik, J.Jiang, M.Rickel, A.Polyanskii, A.Gurevich, X.Y.Cai, S.D.Bu, S.E.Babcock, E.E.Hellstrom, D.C.Larbalestier, N.Rogano, K.A.Regon, M.A.Hayward, T.He, J.S.Slusk, K.Inumara, M.K.Haas, R.J.Cava. *Nature (London)*, **411**, 558 (2001)
176. M.Paranthaman, C.Cantoni, H.Y.Zhai, H.M.Christen, T.Aytug, S.Sathyamuthy, E.D.Specht, J.D.Thompson, D.H.Lowndes, H.R.Kerchner, D.K.Christen. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3669 (2001)
177. G.G.Grassano, W.Ramadan, V.Ferrando, E.Bellingeri, D.Marre, C.Ferdegini, G.Grasso, M.Putti, A.S.Siri, P.Manfrinetti, A.Palenoza, A.Chincarini. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103572> (2001)
178. H.Y.Zhai, H.M.Christen, L.Zhang, C.Cantoni, M.Paranthaman, B.C.Sales, D.K.Christen, D.H.Lowndes. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103588> (2001)
179. Z.K.Liu, D.G.Schlom, Q.Li, X.Xi. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3678 (2001)
180. N.Saunders, A.P.Miodownik. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): a Comprehensive Guide*. Pergamon Press, Oxford, 1998
181. R.P.Vasques, C.U.Jung, M.S.Park, H.-J.Kim, J.-Y.Kim, S.-I.Lee. *Phys. Rev. B*, **64**, 052510 (2001)
182. C.L.Perkins, R.Singh, M.Trenary, T.Tanaka, Y.Paderno. *Surf. Sci.*, **470**, 215 (2001)
183. P.C.Canfield, D.K.Finnemore, S.L.Bud'ko, J.E.Ostenson, G.Lapertot, C.E.Cunningham, C.Petrovic. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2423 (2001)
184. C.E.Cunningham, C.Petrovic, G.Lapertot, S.L.Bud'ko, F.Laabs, W.Straszheim, D.K.Finnemore, P.C.Canfield. *Physica C*, **353**, 5 (2001)
185. S.L.Bud'ko, C.Petrovic, G.Lapertot, C.E.Cunningham, P.C.Canfield. *Phys. Rev. B*, **63**, 220503 (2001)
186. V.Metlushko, U.Welp, A.Koshelev, I.Aranson, G.Crabtree, P.C.Canfield. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1738 (1998)
187. K.Rathnayaka, A.K.Bhatnagar, A.Parasiris, D.Naagle, P.C.Canfield, B.Cho. *Phys. Rev. B*, **55**, 8506 (1997)
188. S.V.Shulga, S.Drechsler, G.Fuchs, K.Muller, K.Winzer, M.Heinecke, K.Krug. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1730 (1998)
189. M.D.Sumption, X.Peng, E.Lee, M.Tomsic, E.W.Collings. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0102441> (2001)
190. G.Grasso, A.Malagoli, C.Ferdegini, S.Roncallo, V.Braccini, M.R.Cimberle, A.S.Siri. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 230 (2001)
191. A.Sharoni, O.Millo, G.Leitus, S.Reich. *J. Phys., Condens Matter*, **13**, L503 (2001)
192. C.U.Jung, J.Choi, P.Chowdhury, H.P.Kijoon, K.Kim, M.Park, H.Kim, J.Kim, Z.Du, M.Kim, W.N.Kang, S.Lee, G.Sung, J.Y.Lee. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105330> (2001)
193. M.Xu, H.Kitazawa, Y.Takano, J.Ye, K.Nishida, H.Abe, A.Matsushita, G.Kido. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105271> (2001)

194. J.Hlinka, I.Gregora, J.Pokorny, A.Plecken, P.Kus, L.Satrapinsky, S.Benacka. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105275> (2001)
195. S.Lee, H.Mori, T.Masui, Yu.Eltsev, A.Yamamoto, S.Tajima. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105545> (2001)
196. Заявка 2001108865 РФ 2001
197. W.N.Kang, H.Kim, E.M.Choi, C.U.Jung, S.L.Lee. *Science*, **292**, 1521 (2001)
198. J.H.Jung, K.W.Kim, H.J.Lee, M.W.Kim, T.W.Noh, W.N.Kang, H.Kim, E.M.Choi, C.U.Jung, S.L.Lee. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105180> (2001)
199. S.Patnaik, L.D.Cooley, A.Gurevich, A.A.Polyanskii, J.Jiang, X.Y.Cai, A.A.Squitieri, M.T.Naus, M.K.Lee, J.H.Choi, L.Belenky, S.D.Bu, S.D.Letteri, X.Song, D.Schlom, S.E.Babcock, C.B.Eom, E.E.Hellstrom, D.C.Larbalestier. *Supercond. Sci. Technol.*, **14**, 315 (2001)
200. H.J.Zhai, H.M.Christen, L.Zhang, M.Paranthaman, C.Cantoni, B.C.Sales, P.H.Fleming, D.K.Christen, D.H.Lowndes. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0103618> (2001)
201. Z.W.Zhao, H.H.Wen, S.L.Li, Y.M.Ni, H.P.Yang, W.N.Kang, H.J.Kim, E.M.Choi, S.I.Lee. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0104249> (2001)
202. S.F.Wang, S.Y.Dai, Y.I.Zhou, Z.H.Chen, D.F.Cui, J.D.Yu, M.He, H.B.Lu, G.Y.Yang. *Chin. Phys. Lett.*, **18**, 967 (2001)
203. X.D.Zeng, A.Sukiasyan, X.X.Xi, Y.F.Hu, E.Wertz, Q.Li, W.Tian, H.P.Sun, X.Pan, J.Lettieri, D.Schlom, C.O.Brubaker, Z.Liu. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105080> (2001)
204. A.H.Li, X.L.Wang, M.Ionescu, S.Soltonian, J.Horvat, T.Silver, H.K.Liu, S.X.Dou. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0104156> (2001)
205. H.J.Zhai, H.M.Christen, L.Zhang, M.Paranthaman, P.H.Fleming, D.H.Lowndes. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0104309> (2001)
206. S.Y.Lee, J.H.Lee, J.S.Ryu, J.Lim, S.H.Moon, H.N.Lee, H.G.Kim, B.Oh. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105327> (2001)
207. H.J.Kim, W.N.Kang, F.M.Choi, M.S.Kim, K.H.P.Kim, S.I.Lee. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105363> (2001)
208. M.H.Jung, M.Jaime, A.H.Lacerda, G.S.Boebinger, W.N.Kang, H.J.Kim, E.M.Choi, S.I.Lee. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0106146> (2001)
209. A.Berenov, Z.Lockman, X.Qi, Y.Bugoslavsky, L.F.Cohen, M.H.Jo, N.A.Stelmashenko, V.N.Tsaneva, M.Cambara, N.Hari Babu, D.A.Cardwell, M.G.Blamire, J.L.Mac Manus-Driscoll. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0106278> (2001)
210. C.Ferdeghini, V.Ferrando, G.Grassano, W.Ramadan, E.Bellingeri, V.Braccini, D.Marre, P.Manfrinetti, A.Palenzona, F.Borgatti, R.Felici, T.L.Lee. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0107031> (2001)
211. V.M.Silkin, E.V.Chulkov, P.M.Echenique. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105628> (2001)
212. Z.Li, J.Yang, J.G.Hou, Q.Zhu. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0106590> (2001)
213. V.A.Gasparov, N.I.Sidorov, I.I.Zver'kova, M.P.Kulakov. *JETP Lett.*, **73**, 532 (2001)
214. G.K.Strukova, V.F.Degtyareva, D.V.Shivkun, V.N.Zverev, V.M.Kiiko, A.M.Ionov, A.N.Chaika. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105293> (2001)
215. D.P.Young, P.W.Adams, J.Y.Chan, F.R.Fronczek. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0104063> (2001)
216. T.He, Q.Huang, A.P.Ramirez, Y.Wang, K.A.Regan, N.Rogado, M.A.Hayward, M.K.Haas, J.S.Slusky, K.Inumaru, H.W.Zandbergen, N.P.Ong, R.J.Cava. *Nature (London)*, **411**, 6833 (2001)
217. A.Taraphder, R.Pandit, H.R.Krishnamurthy, T.V.Ramakrishnan. *Int. J. Mod. Phys. B*, **10**, 863 (1998)
218. A.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **68**, 119 (1999)
219. S.Y.Li, R.Fan, X.H.Chen, C.H.Wang, W.Q.Mo, K.Q.Ruan, Y.M.Xiong, X.G.Luo, H.T.Zhang, L.Li, Z.Sun, L.Z.Cao. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0104554> (2001)
220. Z.Q.Mao, M.M.Rosario, R.Nelson, K.Wu, I.G.Deac, P.Schiffer, Y.Liu, T.He, K.A.Regan, R.J.Cava. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105280> (2001)
221. Q.Huang, T.He, K.A.Regan, N.Rogado, M.A.Hayward, M.K.Haas, K.Inumaru, R.J.Cava. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105240> (2001)
222. M.A.Hayward, M.K.Haas, T.He, K.A.Regan, N.Rogado, K.Inumaru, R.J.Cava. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0104541> (2001)
223. Z.A.Ren, G.C.Che, S.L.Jia, H.Chen, Y.M.Ni, Z.X.Zhao. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105366> (2001)
224. I.R.Shein, A.L.Ivanovskii, N.I.Medvedeva. *JETP Lett.*, **74**, 122 (2001)
225. S.B.Dugdale, T.Jarlborg. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105349> (2001)
226. J.H.Shim, B.I.Min. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105418> (2001)
227. D.J.Singh, I.I.Mazin. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0105577> (2001)
228. I.R.Shein, N.I.Medvedeva, A.L.Ivanovskii. <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0107010> (2001)

SUPERCONDUCTIVE MgB₂ AND RELATED COMPOUNDS: SYNTHESIS, PROPERTIES AND ELECTRONIC STRUCTURE

A.L.Ivanovskii

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

The discovery of a superconductor transition ($T_c \approx 40$ K) for magnesium diboride in January 2001 stimulated numerous investigations into the nature of superconductivity and into electrophysical, magnetic, thermodynamic and spectroscopic properties of MgB₂ and related compounds. Methods of the synthesis of new superconductors based on magnesium diboride, more complex in chemical composition are considered. Primary attention is devoted to comprehensive research of the electronic structure and features of chemical bonding in these materials. Works dealing with the development of materials on the basis of the new superconductor are analysed. The main results of theoretical and experimental studies along these lines are generalised.

Bibliography — 228 references.

Received 19th April 2001