

# Зонная структура, упругие, магнитные свойства и стабильность антиперовскитов $MCNi_3$ ( $M = Y-Ag$ ) по данным расчетов FLAPW-GGA

© В.В. Банников, И.Р. Шеин, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: bannikov@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 23 ноября 2006 г.)

С использованием полнопотенциального линейного метода присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k) выполнены расчеты зонной структуры, упругих, магнитных характеристик и рассмотрены особенности межатомных взаимодействий для семейства тройных карбидов со структурой антиперовскита  $MCNi_3$ , где  $M = Y, Zr, \dots Ag$  (всего девять фаз). На основе расчетов энергий формирования  $MCNi_3$  из простых элементов (по формальной реакции  $M + C + 3Ni \rightarrow MCNi_3$ ) обсуждается стабильность данных антиперовскитных фаз в зависимости от типа  $4d$ -металла, сделан вывод о возможности успешного синтеза антиперовскитов  $YCNi_3$ ,  $ZrCNi_3$  и  $PdCNi_3$ . Результаты сопоставлены с имеющимися данными для известных изоструктурных фаз: никельсодержащих карбидов — антиперовскитов  $MgCNi_3$  и  $ZnCNi_3$ .

Работа поддержана грантом Президента РФ по поддержке ведущих школ (проект НШ-5138.2006.3).

PACS: 71.20.-b, 62.20.Dc

## 1. Введение

Карбиды и нитриды со структурой антиперовскита общего состава  $M(C,N)M'_3$ , где  $M, M'$  —  $s-f$  металлы, составляют семейство тройных кубических фаз, обладающих большим разнообразием интересных физических свойств, которые могут радикально различаться в зависимости от их состава [1]. Например, карбиды  $MC(Mn,Fe)_3$ , где  $M = Al, Ga, In, Ge, Sn$  или  $d$ -металлы, и некоторые родственные нитриды (например,  $GaNiMn_3$ ,  $SnNFe_3$ ) — магнетики, обнаруживают ферро-, антиферромагнитные или более сложные типы магнитного упорядочения и температурно-зависимые магнитные фазовые переходы [2–8]. Резко отличаются свойства фаз  $M(C,N)M'_3$  с участием щелочно-земельных металлов. В частности, фазы  $MNCa_3$  ( $M = Ge, Sn, Pb$  или  $P, As, Sb, Bi$ ) обладают межатомными связями преимущественно ионного типа [9,10], среди них  $(Bi,Pb)NCa_3$  относятся к группе так называемых ионных металлов [11]. Недавно синтезированы [12] фазы  $AsNMg_3$ ,  $SbNMg_3$  — ионные полупроводники [13]. Наоборот, фазы на основе металлов III–V групп ( $AlCSc_3$ ,  $SnCSc_3$ ,  $M(C,N)Ti_3$ , где  $M = Al, Ga, In$  и т.д.) проявляют металлические свойства и одновременно являются высококовалентными соединениями [2,14–16].

Мощным стимулом исследований физических свойств фаз семейства  $MCM'_3$  стало открытие в 2001 г. [17] критического перехода ( $T_C \sim 8$  К) в карбиде  $MgCNi_3$  со структурой антиперовскита. Уникальность этой системы (см. обзоры [18,19]) определяется тем, что  $MgCNi_3$  — первый бескислородный сверхпроводник среди перовскитоподобных фаз и одновременно первый сверхпроводник среди тройных карбидов и нитридов  $M(C,N)M'_3$ . Кроме того,  $MgCNi_3$  занимает особое место среди других низкотемпературных сверхпроводников, являясь

фазой, богатой никелем — магнитным металлом. Наличие сверхпроводимости в такой системе сближает ее с недавно открытыми так называемыми ферромагнитными сверхпроводниками, например  $UGe_2$ ,  $URhGe$  или  $Sr_2RuO_4$ , обладающими поверхностным ферромагнитным упорядочением [18].

Отмеченные особенности привлекли внимание к изучению свойств  $MgCNi_3$ , определили многочисленные попытки модификации его физических параметров (например, при введении различных электронных или дырочных легирующих примесей [20–28], а также стимулировали теоретический поиск его возможных аналогов и родственных антиперовскитных фаз [29,30]). Так, выполнен прогноз электронных, магнитных и механических свойств тройных боридов  $(Sc,Y)BM'_3$ , где в роли  $M'$  — элементов выступают  $4d$ -металлы [30]. Недавно синтезирован изоструктурный аналог  $MgCNi_3$  — антиперовскит  $ZnCNi_3$  [31] — и исследован ряд его физических свойств [29].

К настоящему времени синтезировано около 70 тройных карбидов  $MCM'_3$  со структурой антиперовскита [32]. Авторы [32] провели прогноз возможности существования еще около 80 неизвестных ранее фаз  $MCM'_3$ , который основан на соответствии расчетных значений факторов толерантности  $t = (R_M + R_{M'}) / \sqrt{2(R_C + R_{M'})}$ , где  $R_{M,M',C}$  — радиусы атомов, диапазону, характерному для известных карбидов-антиперовскитов ( $0.889 < t < 1.123$ ). Как известно, эмпирический  $t$ -фактор учитывает структурные особенности кристаллов, когда в плотной упаковке  $M'M_3$  размер октаэдрических пустот считается достаточным для внедрения атомов углерода, а величины так называемых напряженностей связей  $\mu_{M'-C} = \{ [L_{M'-C} / (R_C + R_{M'})] - 1 \} \cdot 100\%$  (где  $L_{M'-C}$  — длина связи между атомами  $M'$  и  $C$ ) отрицательны, т.е. связи

$M'$ –С сжаты. Естественно, что схема [32] использует только радиусы атомов-компонентов, не учитывая особенностей электронной структуры, межатомных взаимодействий и энергетических факторов образования кристаллов.

Согласно [32], в число вероятных антиперовскитов  $MCM'_3$  входит несколько карбидов с участием никеля:  $PtCNi_3$ ,  $SnCNi_3$ ,  $ZrCNi_3$  и  $MoCNi_3$ .

Учитывая большой интерес к этим фазам, в настоящей работе с использованием зонного метода линеаризованных присоединенных плоских волн мы провели систематические исследования возможности существования и свойств серии новых никельсодержащих антиперовскитов  $MCNi_3$ , где в качестве  $M$  выступают металлы 4d-ряда: Y, Zr, . . . Pd и Ag.

На основе расчетов энергии формирования фаз  $MCNi_3$  обсуждаются возможности их синтеза, а также выполнен прогноз закономерностей изменений их зонного спектра, структурных, механических и магнитных характеристик в зависимости от природы 4d-подрешетки. Результаты сопоставлены с данными для синтезированных ранее никельсодержащих антиперовскитов  $MgCNi_3$  и  $ZnCNi_3$ .

## 2. Методика расчета

Кристаллическая структура тройных карбидов  $MCNi_3$  имеет кубический перовскитоподобный тип, ее пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ . Позиции атомов (в ячейке) следующие: Ni —  $3c$  (1/2, 1/2, 0);  $M$  —  $1a$  (0,0,0); C —  $1b$  (1/2, 1/2, 1/2). Координационными полиэдрами (КП) атомов Ni и C являются октаэдр  $[C_2M_4]$  и  $[Ni_6]$ , КП атомов 4d-металлов ( $M$ ) — кубооктаэдр  $[Ni_{12}]$ . Межатомные расстояния: Ni–Ni =  $a/\sqrt{2}$ , Ni–C =  $a/2$ , Ni– $M$  =  $a/\sqrt{2}$  и  $M$ –C =  $a\sqrt{3}/2$ , где  $a$  — параметр ячейки. Число формульных единиц в ячейке  $Z = 1$ .

Расчеты антиперовскитов  $MCNi_3$  ( $M = Y$ –Ag) выполнялись спин-поляризованным полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k [33]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [34]. Радиусы атомных сфер составляли 0.846 Å (C), 0.952 Å (Ni) и 1.217 Å ( $M$ ). Набор плоских волн  $K_{cut}$  определялся из соотношения  $R_{mt}K_{cut} = 7.0$ . Интегрирование выполнялось методом тетраэдров [35] для 35 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Для магнитных фаз  $MCNi_3$  принят тип ферромагнитного упорядочения. К основным (отделены от верхних занятых состояний энергетической щелью  $\Delta E_g \geq 6$  Ry) отнесены  $M$ : ( $1s-3d$ )-; Ni: ( $1s-3s$ )- и  $1s$ -состояния углерода. Для всех фаз  $MCNi_3$  проведена оптимизация параметров решеток из условия минимизации полной энергии системы  $E_{tot}$  с точностью менее 0.0001 Ry.

Стандартным способом получения известных в настоящее время никельсодержащих антиперовскитов является их твердофазный синтез из исходных веществ. Например, образцы  $ZnCNi_3$  были получены [31] при

термообработке (1000°C, в течение 2 h) смеси порошков Zn, Ni и графита. Поэтому анализ стабильности фаз выполнялся на основе расчетов энергий их формирования  $\Delta H$  (по формальным реакциям образования этих фаз из исходных реагентов — простых веществ:  $M + C + 3Ni \rightarrow MCNi_3 + \Delta H$ ) следующим образом:

$$\Delta H = E_{tot}^{MCNi_3} - [E_{tot}^M + E_{tot}^C + 3E_{tot}^{Ni}]. \quad (1)$$

Здесь  $E_{tot}^M$ ,  $E_{tot}^C$ ,  $E_{tot}^{Ni}$  — полные энергии исходных „реагентов“: металлов (ГЦК: Ni, Rh, Pd, Ag; ГПУ: Mg, Zn, Y, Zr, Tc, Ru; ОЦК: Nb и Mo) и углерода, которые также были вычислены в рамках метода FLAPW-GGA. Для углерода рассмотрен его наиболее устойчивый аллотроп — графит.

Как известно, фазовая стабильность соединений определяется свободной энергией Гиббса  $\Delta G = \Delta H + PV - TS$ . Учитывая, что вычисления выполнены при условиях  $P = 0$  и  $T = 0$ , т.е. когда  $\Delta G = \Delta H$ , величины  $\Delta H$  можно трактовать как критерий стабильности фаз  $MCNi_3$  относительно механической смеси исходных веществ.

В результате для всех фаз  $MCNi_3$  впервые выполнены численные оценки энергий их формирования, а также расчеты их структурных, магнитных характеристик и параметров упругости: упругих констант ( $C_{ij}$ ), модулей сжатия ( $B$ ), сдвига ( $G$ ). На основе расчетов полных, парциальных плотностей состояний (ПС), а также пространственных распределений зарядовой ( $\rho$ ) и спиновых ( $\rho \uparrow \downarrow$ ) плотностей обсуждаются закономерности изменения зонной структуры и межатомных взаимодействий в ряду фаз  $MCNi_3$  в зависимости от природы 4d-металла.

## 3. Обсуждение результатов

3.1. Фазовая стабильность. Результаты расчетов энергий формирования ( $\Delta H$ ) фаз  $MCNi_3$  приведены в табл. 1. Согласно определению величин  $\Delta H$  (см. (1)), их отрицательные значения свидетельствуют о том, что образование  $MCNi_3$  из исходных компонентов энергетически выгодно и эти фазы будут устойчивы (относительно смеси исходных веществ); и наоборот: при  $\Delta H > 0$  синтез этих фаз при нормальных условиях будет маловероятен. Из табл. 1 следует, что  $\Delta H < 0$  для антиперовскитов с участием металлов начала и конца 4d-ряда ( $YCNi_3$ ,  $ZrCNi_3$  и  $PdCNi_3$ ), что указывает на возможность синтеза этих соединений из соответствующих простых веществ.

Для проверки данного заключения были проведены аналогичные расчеты  $\Delta H$  для экспериментально синтезированных фаз:  $MgCNi_3$  и  $ZnCNi_3$ . Получено, что в соответствии с экспериментом их  $\Delta H < 0$ , причем, согласно нашим данным,  $|\Delta H(MgCNi_3, ZnCNi_3)| < |\Delta H(YCNi_3, ZrCNi_3)|$ , т.е. устойчивость прогнозируемых фаз с участием иттрия и циркония будет по крайней мере не хуже, чем для известных никельсодержащих антиперовскитов.

Возвращаясь к ряду рассматриваемых фаз  $MCNi_3$ , из данных табл. 1 можно заключить, что антиперовскит  $AgCNi_3$  ( $\Delta H \sim 0$ ) является метастабильным. Что касается остальных фаз (с положительной энергией образования), то величины их  $\Delta H$  оказываются весьма значительными (не менее  $+0.5$  eV/form. unit) и их синтез при обычных условиях будет маловероятен.

Отметим, что авторы [32] делают прогноз устойчивости карбидов  $ZrCNi_3$  и  $MoCNi_3$ , тогда как, согласно нашим расчетам, к стабильным следует отнести только  $ZrCNi_3$  ( $\Delta H = -0.851$  eV/form. unit), а для  $MoCNi_3$   $\Delta H = +1.555$  eV/form. unit. Таким образом, заключения об устойчивости антиперовскитов, базирующиеся исключительно на соотношениях радиусов входящих в состав атомов [32], по-видимому, не всегда оказываются корректными, и более достоверный прогноз требует оценки энергий их образования.

3.2. Структурные и упругие свойства. Параметры решетки ( $a$ ) фаз  $MCNi_3$  приведены в табл. 1 вместе с рассчитанными нами величинами  $a$  синтезированных фаз —  $MgCNi_3$  и  $ZnCNi_3$  и имеющимися экспериментальными и расчетными данными. Видно, что наши расчеты воспроизводят экспериментальные данные с точностью не хуже 1% ( $MgCNi_3$ ) и 3.6% ( $ZnCNi_3$ ) и разумно согласуются с другими расчетными данными [29,37,38].

Для прогнозируемых фаз  $MCNi_3$  изменение параметров  $a$  коррелирует с атомными радиусами  $4d$ -металлов ( $R_M$ ), определяя понижение  $a$  в ряду  $YCNi_3 \rightarrow RuCNi_3$  и некоторый рост  $a$  для карбидов конца  $4d$ -ряда:  $RhCNi_3 \rightarrow AgCNi_3$ . Отметим, что полученные нами оптимизированные величины  $a$  для  $ZrCNi_3$  ( $3.915 \text{ \AA}$ )  $<$   $MoCNi_3$  ( $3.840 \text{ \AA}$ ) оказались соответственно на  $\sim 3.9$  и  $\sim 1.6\%$  выше, чем предсказанные в [32], а их соотношение — обратное:  $a(ZrCNi_3) = 3.77 \text{ \AA} > a(MoCNi_3) = 3.78 \text{ \AA}$  [32].

В табл. 2 представлены величины упругих констант ( $C_{11}, C_{12}$  и  $C_{44}$ ) всех рассмотренных фаз  $MCNi_3$  в сравнении с  $MgCNi_3$  и  $ZnCNi_3$ . Видно, что эти величины для  $MCNi_3$  фаз ( $M = Y, Zr, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag$ ), а также для  $MgCNi_3$  и  $ZnCNi_3$  соответствуют критерию механической устойчивости кристаллов [39]:  $(C_{11} - C_{12}) > 0$ ,  $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ ,  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ , и для них величины упругих модулей: сжатия ( $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ ), сдвига ( $G = C_{44}$ ) и тетрагонального сдвига ( $G' = (C_{11} - C_{12})/2$ ) положительны. Наоборот, согласно расчетам, антиперовскиты  $NbCNi_3$  и  $MoCNi_3$  следует отнести к механически нестабильным системам ( $C_{44} < 0$ ).

Получено, что для всех  $MCNi_3$   $B > G' > G$ , т.е. для этих материалов параметром, лимитирующим их механическую стабильность, является модуль сдвига  $G$ . Отметим также, что модуль всестороннего сжатия  $B$  известных ( $MgCNi_3$  и  $ZnCNi_3$ ) и прогнозируемых нами как наиболее устойчивые фазы ( $YCNi_3$  и  $ZrCNi_3$ ) антиперовскитов оказываются сравнимыми, тогда как модуль сдвига  $G$  для  $MgCNi_3$  и  $ZnCNi_3$  примерно вдвое

**Таблица 1.** Энергии формирования  $\Delta H$  (eV/form. unit) и равновесные параметры решетки  $a$  ( $\text{\AA}$ ) антиперовскитов  $MCNi_3$  ( $M = Y-Ag$ ) по данным расчетов FLAPW-GGA в сопоставлении с данными для синтезированных изоструктурных антиперовскитов  $MgCNi_3$  и  $ZnCNi_3$

Фаза	$\Delta H$	$a(R_M)^*$
$YCNi_3$	-1.147	3.975(1.81)
$ZrCNi_3$	-0.851	3.915(1.60)
$NbCNi_3$	0.543	3.863(1.45)
$MoCNi_3$	1.555	3.840(1.39)
$TcCNi_3$	1.908	3.825(1.36)
$RuCNi_3$	1.647	3.800(1.34)
$RhCNi_3$	0.499	3.800(1.34)
$PdCNi_3$	-0.183	3.813(1.37)
$AgCNi_3$	-0.071	3.825(1.44)
$MgCNi_3^{**}$	-0.793	3.834(1.60), 3.81 [17], 3.78 [37]
$ZnCNi_3^{**}$	-0.692	3.793(1.39), 3.66 [31], 3.75 [29], 3.733 [38]

\* В скобках приведены: для гипотетических  $MCNi_3$  — атомные радиусы  $4d$ -металлов, для  $MgCNi_3$  и  $ZnCNi_3$  — радиусы Mg и Zn ( $R_M, \text{\AA}$  [36]).

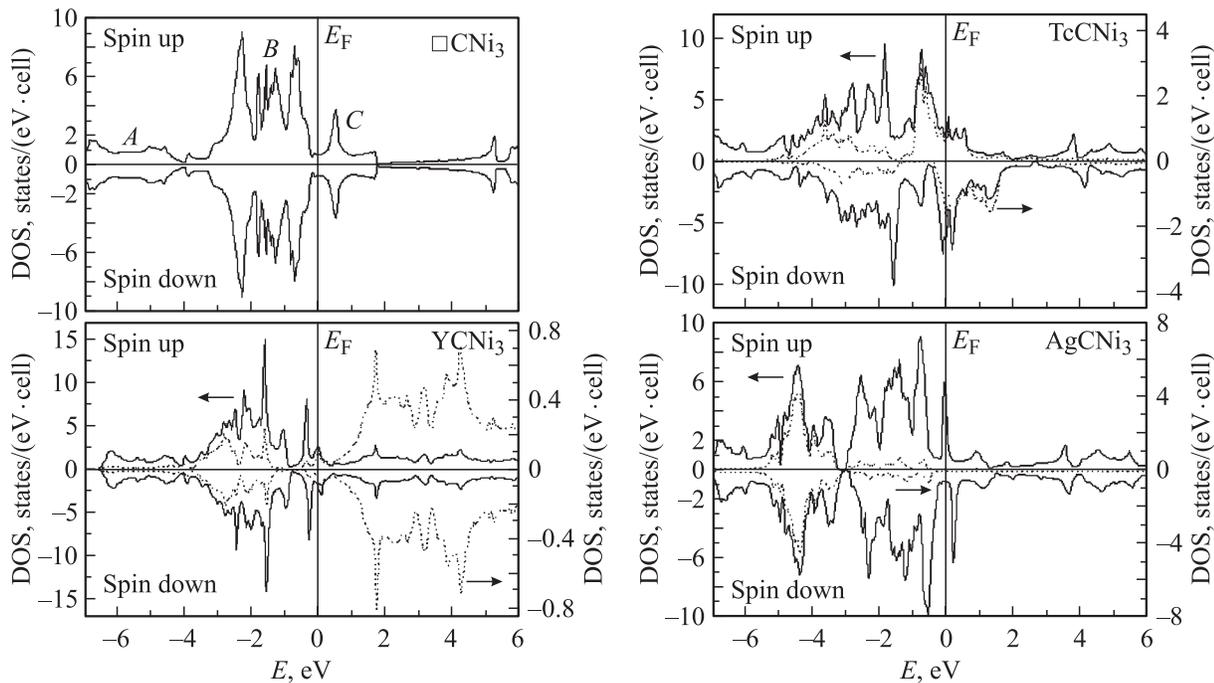
\*\* Для синтезированных  $MgCNi_3$  и  $ZnCNi_3$  приведены также параметры решетки согласно имеющимся экспериментальным [17,31] и теоретическим [29,37,38] данным.

**Таблица 2.** Упругие константы  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  (GPa) и модули сдвига ( $G = C_{44}$ , GPa), тетрагонального сдвига ( $G' = (C_{11} - C_{12})/2$ , GPa) и всестороннего сжатия ( $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ , GPa) для  $MCNi_3$  ( $M = Y-Ag$ ) по данным расчетов FLAPW-GGA в сопоставлении с данными для синтезированных изоструктурных антиперовскитов  $MgCNi_3$  и  $ZnCNi_3$

Фаза	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}(G)$	$G'$	$B$
$YCNi_3$	285.02	95.36	20.32	94.84	158.72
$ZrCNi_3$	313.99	114.37	18.09	99.81	180.91
$NbCNi_3$	278.91	144.59	-3.67	67.17	189.36
$MoCNi_3$	325.78	163.28	-12.29	90.60	217.45
$TcCNi_3$	354.00	148.41	37.71	102.80	216.94
$RuCNi_3$	361.84	144.58	59.31	108.63	217.00
$RhCNi_3$	348.87	144.70	52.05	102.08	212.76
$PdCNi_3$	290.09	128.42	45.59	80.84	182.31
$AgCNi_3$	251.43	108.12	19.04	71.66	155.89
$MgCNi_3$	309.47	101.84	42.64	103.82	171.05 (210 [27], 214 [40], 156.9 [41])
$ZnCNi_3$	319.53	105.72	39.42	106.91	176.99(251 [40])

выше, чем для  $YCNi_3$  и  $ZrCNi_3$ . Рост хрупкого поведения последних можно объяснить, очевидно, как результат образования в кристаллах  $YCNi_3$  и  $ZrCNi_3$  дополнительных ковалентных связей  $4d$ -металлов (см. далее).

3.3. Зонная структура и магнитные свойства. Обсудим особенности зонной структуры антиперовскитов  $MCNi_3$  с использованием приводимых на рис. 1 профилей распределения полных и парциальных



**Рис. 1.** Плотности электронных состояний антиперовскитов  $YCNi_3$ ,  $TeCNi_3$  и  $AgCNi_3$ , а также гипотетической фазы  $\square CNi_3$  (см. текст). Приведены полные плотности состояний (сплошные линии) и плотности состояний  $4d$ -атомов (штриховые линии). Уровень Ферми  $E_F = 0$  eV.

ПС для фаз начала ( $YCNi_3$ ), середины ( $TeCNi_3$ ) и конца ( $AgCNi_3$ ) обсуждаемого  $MCNi_3$ -ряда. Тенденции их изменения (в зависимости от типа  $4d$ -металла) удобно рассмотреть в сравнении с гипотетическим „антиперовскитом“  $\square CNi_3$  с „пустой“  $M$ -подрешеткой. Видно, что спектр валентных состояний  $\square CNi_3$  включает три основные полосы —  $A$ ,  $B$  и  $C$  (рис. 1), составленные в основном вкладами  $C2p$ -, гибридных связывающих  $C2p-Ni3d$ - и несвязывающих  $Ni3d$ -состояний соответственно. Для  $\square CNi_3$  полосы  $A$  и  $B$  заполнены, полоса  $C$  пустая.

Общая эволюция зонной структуры фаз  $MCNi_3$  в ряду  $YCNi_3 \rightarrow AgCNi_3$  определяется 1) ростом электронной концентрации (ЭК) от 37 e для  $YCNi_3$  до 45 e для  $AgCNi_3$  в пересчете на формульную единицу, что приводит к заполнению прифермиевской полосы; 2) понижением орбитальной энергии  $d$ -состояний атомов металлов  $M$  при переходе к концу  $4d$ -ряда.

Последняя тенденция наглядно прослеживается по распределению парциальных  $M4d$ -состояний на рис. 1. Например, в спектре  $YCNi_3$  (ЭК=37 e)  $Y4d$ -полоса в основном вакантна и расположена выше уровня Ферми  $E_F$ . Наоборот, для  $TeCNi_3$  (ЭК=41 e) полоса  $Te4d$ -состояний расположена вблизи  $E_F$  и оказывается частично заполненной. Наконец, для  $AgCNi_3$  (ЭК=45 e)  $Ag4d$ -полоса полностью занята и находится на  $\sim 3.5$ – $4.3$  eV ниже  $E_F$ . В результате получаем следующее.

1) Общий профиль ПС валентной зоны антиперовскитов  $MCNi_3$  с участием  $4d$ -металлов начала ряда

определяется в основном вкладами состояний углерода и никеля, а состояния  $4d$ -металлов примешиваются достаточно незначительно.

2) Для антиперовскитов  $MCNi_3$  с участием  $4d$ -металлов середины ряда их состояния образуют интенсивную, частично заполненную полосу вблизи  $E_F$ , что обуславливает магнитное поведение этих фаз (см. далее).

3) Для антиперовскитов  $MCNi_3$  с участием  $4d$ -металлов конца ряда их состояния образуют выделенную, полностью заполненную полосу, находящуюся ниже полосы  $C2p-Ni3d$ -состояний, тогда как структуру зон вблизи  $E_F$  вновь определяют состояния подрешеток никеля и углерода.

Таким образом, с ростом атомного номера  $4d$ -металлов их вклады в прифермиевскую область  $MCNi_3$  резко возрастают, что приводит для фаз  $MCNi_3$  ( $M = Nb-Ru$ ) к нестабильности их немагнитного состояния, заметным спиновым расщеплениям  $M4d$ -зон и формированию на атомах  $M$  значительных магнитных моментов (ММ, табл. 3). Для  $MCNi_3$  ( $M = Rh-Ag$ )  $M4d$ -зоны оказываются практически заполненными и располагаются ниже  $E_F$ , что способствует „восстановлению“ парамагнитного состояния этих антиперовскитов.

В табл. 3 приводятся расчетные значения ММ отдельных атомов в составе  $MCNi_3$ . Видно, что ММ атомов углерода и никеля во всех фазах незначительны (не более  $0.25 \mu_B$ ), поэтому C, Ni подрешетки в  $MCNi_3$  можно считать парамагнитными, т.е. магнитные свойства  $MCNi_3$  будут регулироваться поведением  $M$ -подрешетки. Видно, что для „крайних“ соединений

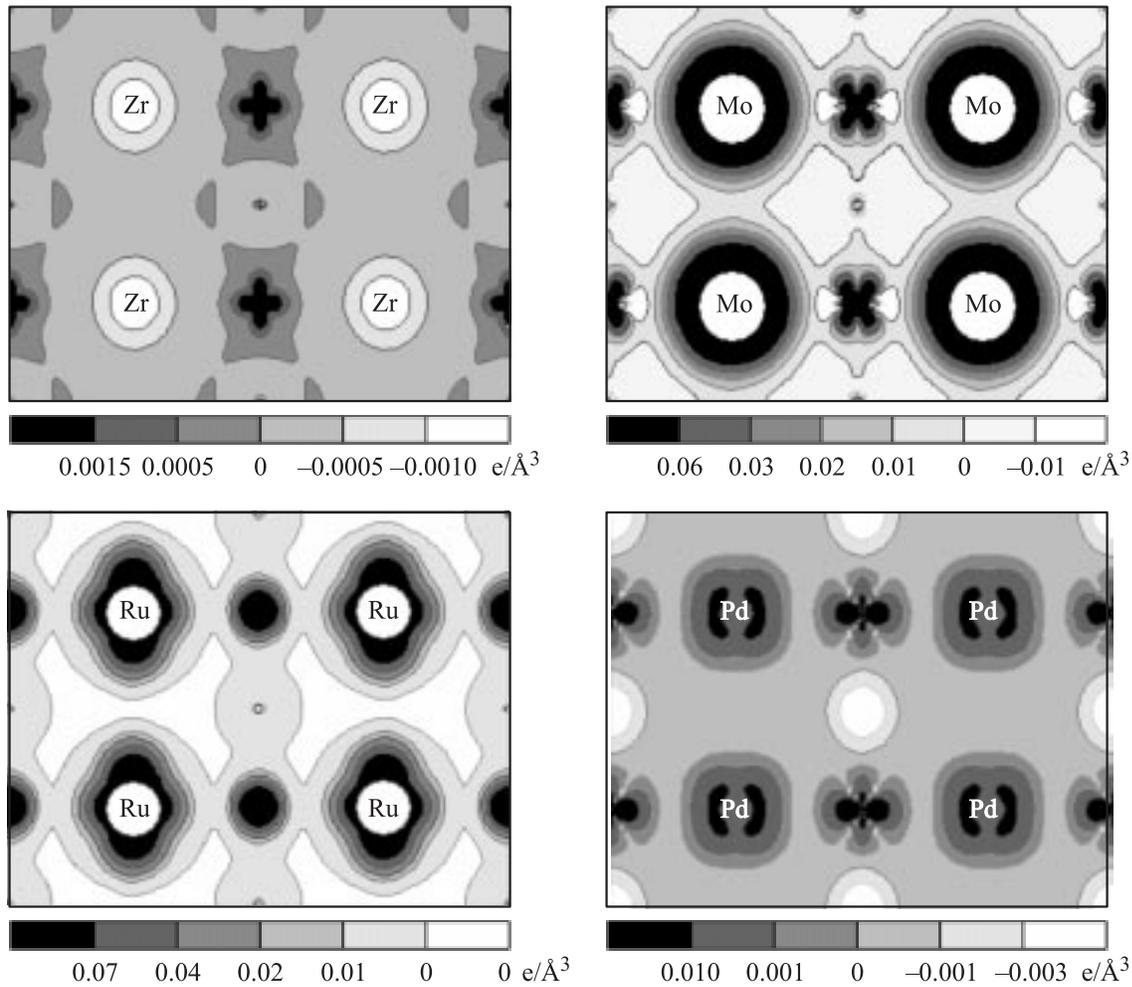


Рис. 2. Разностные спиновые плотности ( $\rho \uparrow - \rho \downarrow$ ) в плоскости [110] для антиперовскитов  $ZrCNi_3$ ,  $MoCNi_3$ ,  $RuCNi_3$  и  $PdCNi_3$ .

ряда их ММ малы (не превышают  $0.02\mu_B$ ), однако резко возрастают к середине ряда, достигая значений  $0.7-1.7\mu_B$  для соединений Mo, Tc, Ru. Описанную ситуацию наглядно демонстрирует рис. 2, где представлены карты распределения разностной спиновой плотности ( $\rho \uparrow - \rho \downarrow$ ) в плоскости [110] для  $ZrCNi_3$ ,  $MoCNi_3$ ,  $RuCNi_3$  и  $PdCNi_3$ . Отметим, что все магнитные

фазы  $MCNi_3$ , согласно оценкам величин их энергий образования, являются неустойчивыми.

Из приводимых в табл. 4 величин спиновых ПС на уровне Ферми ( $N_F$ ) видно, что  $N_F > 0$ , т.е. все фазы  $MCNi_3$  обладают металлической проводимостью. В зависимости от типа  $4d$ -металла  $N_F$  меняется немонотонно, принимая минимальные значения для крайних членов ряда (так,  $N_F(ZrCNi_3) = 3.575$ ,  $N_F(AgCNi_3) = 3.998$  states/eV) и максимальные для средних ( $N_F(RuCNi_3) = 10.13$  states/eV). Для всех антиперовскитов основной вклад (более 50%) в  $N_F$  вносят  $3d$ -состояния никеля, вклад  $4d$ -состояний элемента  $M$  меньше и зависит от природы атома  $M$ . Например, для крайних членов ряда  $YCNi_3$ ,  $ZrCNi_3$ ,  $AgCNi_3$  эти вклады не превышают 15% от вклада  $Ni3d$ -состояний, тогда как для средних он достигает 40–60%. Вклад состояний углеродной подрешетки на порядок меньше и достаточно мало зависит от типа  $M$ -катиона.

Согласно нашим расчетам изоструктурного сверхпроводника — антиперовскита  $MgCNi_3$ , величина  $N_F$  этой фазы составляет около 4.6 states/eV и включает

Таблица 3. Магнитные моменты атомов ( $\mu_B$ ) для антиперовскитов  $MCNi_3$  ( $M = Y-Ag$ ) по данным расчетов FLAPW-GGA

Фаза	ММ( $M$ )	ММ(C)	ММ(Ni)
$YCNi_3$	0.007	0.015	0.061
$ZrCNi_3$	-0.006	-0.001	0.001
$NbCNi_3$	0.210	-0.008	0.060
$MoCNi_3$	1.268	-0.006	0.199
$TcCNi_3$	1.787	0.026	0.255
$RuCNi_3$	0.743	0.016	0.138
$RhCNi_3$	0.151	-0.026	0.018
$PdCNi_3$	0.023	-0.007	0.005
$AgCNi_3$	-0.006	0.040	0.237

**Таблица 4.** Полные и парциальные плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  (states/eV per cell) антиперовскитов  $MCNi_3$  ( $M = Y, Zr, \dots, Ag$ )

$N(E_F)^*$	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Полная	<b>5.288</b>	<b>3.575</b>	<b>6.083</b>	<b>6.043</b>	<b>8.289</b>	<b>10.13</b>	<b>7.208</b>	<b>7.539</b>	<b>3.998</b>
$N_{F\uparrow}$	3.220	1.785	4.367	1.922	5.232	3.495	3.125	3.779	3.398
$N_{F\downarrow}$	2.068	1.790	1.716	4.121	3.057	6.634	4.083	3.760	0.600
<b><math>M</math></b>	<b>0.204</b>	<b>0.399</b>	<b>1.707</b>	<b>1.603</b>	<b>2.467</b>	<b>3.077</b>	<b>1.896</b>	<b>1.567</b>	<b>0.123</b>
$N_{F\uparrow}$	0.136	0.198	1.354	0.726	1.489	1.174	0.778	0.788	0.104
5s $\uparrow$	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.003	0.004	0.001	0.001
4d $\uparrow$	0.121	0.186	1.333	0.719	1.466	1.148	0.753	0.768	0.057
$N_{F\downarrow}$	0.068	0.201	0.353	0.877	0.978	1.903	1.118	0.779	0.019
5s $\downarrow$	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002	0.004	0.001	0.001
4d $\downarrow$	0.056	0.188	0.345	0.860	0.967	1.845	1.088	0.759	0.013
<b>C</b>	<b>0.353</b>	<b>0.201</b>	<b>0.120</b>	<b>0.221</b>	<b>0.598</b>	<b>0.300</b>	<b>0.288</b>	<b>0.338</b>	<b>0.283</b>
$N_{F\uparrow}$	0.209	0.101	0.064	0.117	0.535	0.161	0.121	0.167	0.257
2p $\downarrow$	0.198	0.092	0.040	0.093	0.451	0.147	0.103	0.154	0.237
$N_{F\downarrow}$	0.144	0.100	0.056	0.104	0.063	0.139	0.167	0.171	0.026
2p $\downarrow$	0.139	0.091	0.042	0.090	0.049	0.120	0.148	0.157	0.025
<b>Ni</b>	<b>3.729</b>	<b>2.228</b>	<b>2.796</b>	<b>3.345</b>	<b>4.121</b>	<b>5.393</b>	<b>4.227</b>	<b>4.905</b>	<b>2.907</b>
$N_{F\uparrow}$	2.256	1.113	1.864	0.813	2.539	1.742	1.882	2.458	2.430
4s $\uparrow$	0.101	0.026	0.013	0.013	0.038	0.018	0.033	0.009	0.064
3d $\uparrow$	2.116	1.051	1.763	0.774	2.417	1.676	1.821	2.384	2.293
$N_{F\downarrow}$	1.473	1.115	0.932	2.532	1.582	3.651	2.345	2.447	0.477
4s $\downarrow$	0.044	0.026	0.019	0.062	0.024	0.042	0.035	0.009	0.007
3d $\downarrow$	1.394	1.052	0.880	2.416	1.524	3.522	2.265	2.378	0.463

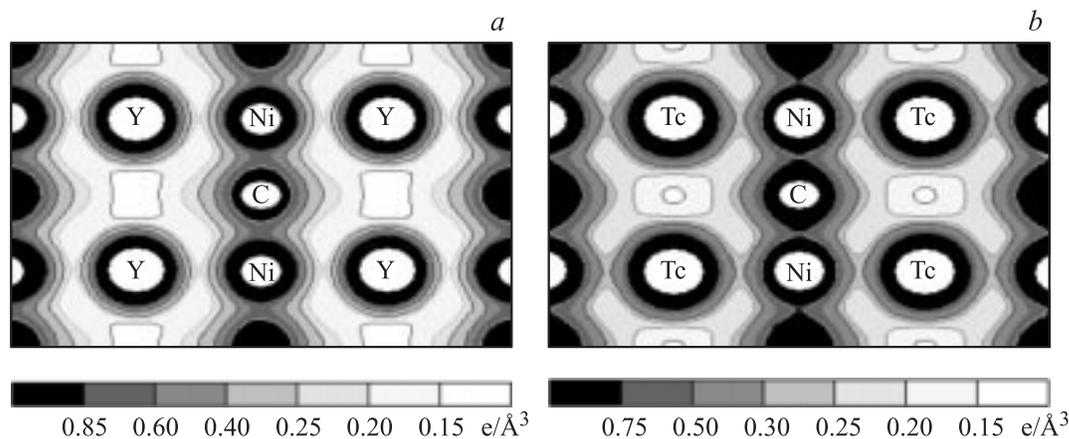
\* Приведены вклады для спинов „вверх“ и „вниз“.

орбитальные вклады  $Ni3d$ - (88.2%),  $Mg3s, p, d$ -(3.3%) и  $C2s, 2p$ -состояний (5.08%) соответственно. Из данных табл. 4 можно видеть, что по величинам  $N_F$  и их орбитальному составу наиболее близкими к сверхпроводнику  $MgCNi_3$  оказываются антиперовскиты  $MCNi_3$  для  $M = Y, Zr$  и  $Ag$ , тогда как для фаз с участием  $4d$ -металлов середины ряда существенную роль в формировании прифермиевских состояний играют их  $M4d$ -спиновые состояния.

3.4. Межатомные взаимодействия. Выводы об основных механизмах межатомных взаимодействий в фазах  $MCNi_3$  можно сделать на основе анализа

карт полной электронной плотности (ЭП). В качестве примера на рис. 3 приведены карты ЭП для  $YCNi_3$  и  $TcCNi_3$  в плоскости  $[110]$ . Можно видеть заметную локализацию ЭП вдоль линий  $Ni-C$ , свидетельствующую о ковалентной составляющей этих связей. Связи между атомами  $M$ -подрешетки имеют металлический тип, тогда как связи между атомами  $M-Ni$  имеют направленный характер, что указывает на образование гибридных  $Ni3d-M4d$ -состояний ковалентного типа.

Более подробные сведения о межатомных взаимодействиях в фазах  $MCNi_3$  позволяет получить анализ эффектов орбитальной гибридизации (рис. 4, 5).



**Рис. 3.** Карты полной электронной плотности ( $\rho$ ) в плоскости  $[110]$  антиперовскитов  $YCNi_3$  (a) и  $TcCNi_3$  (b).

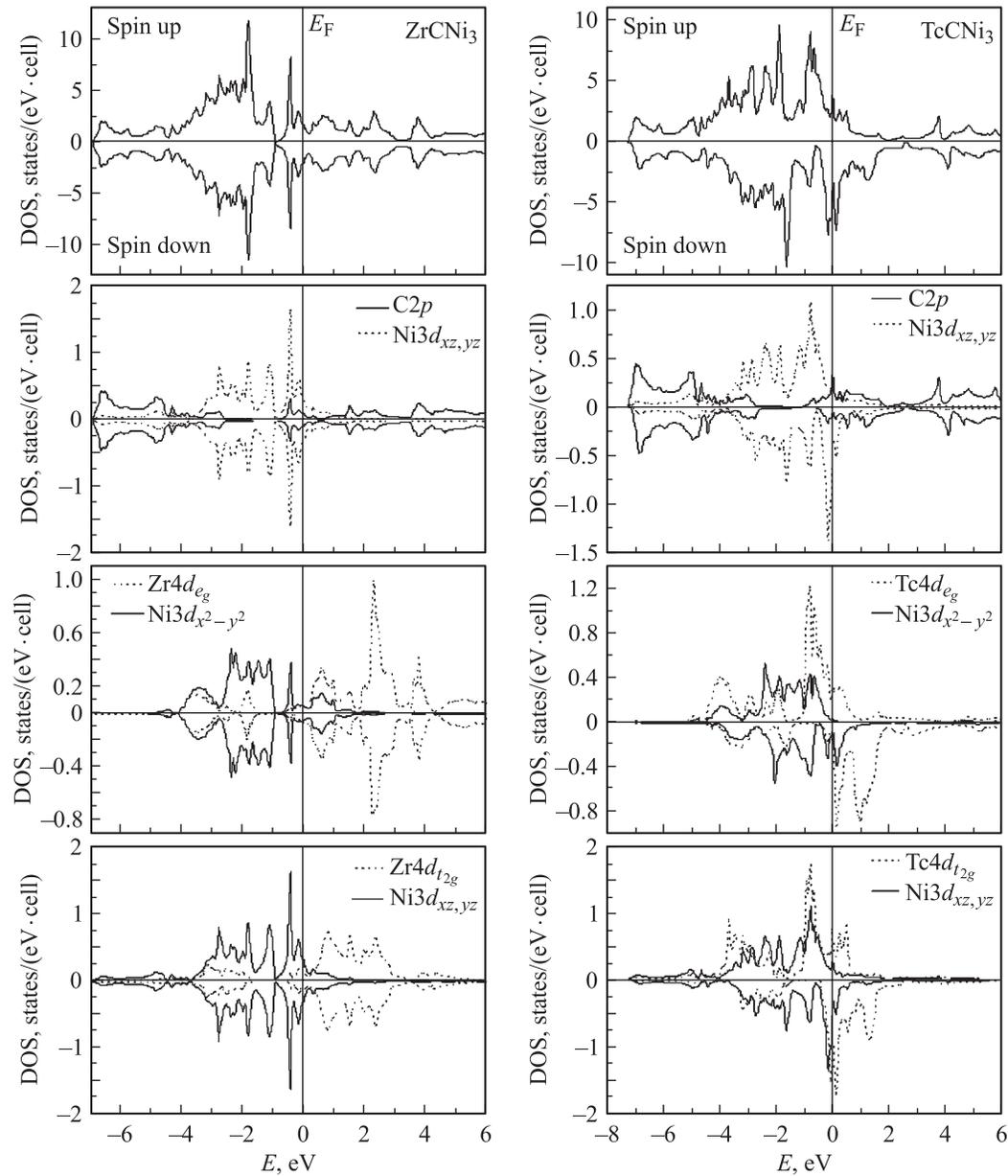
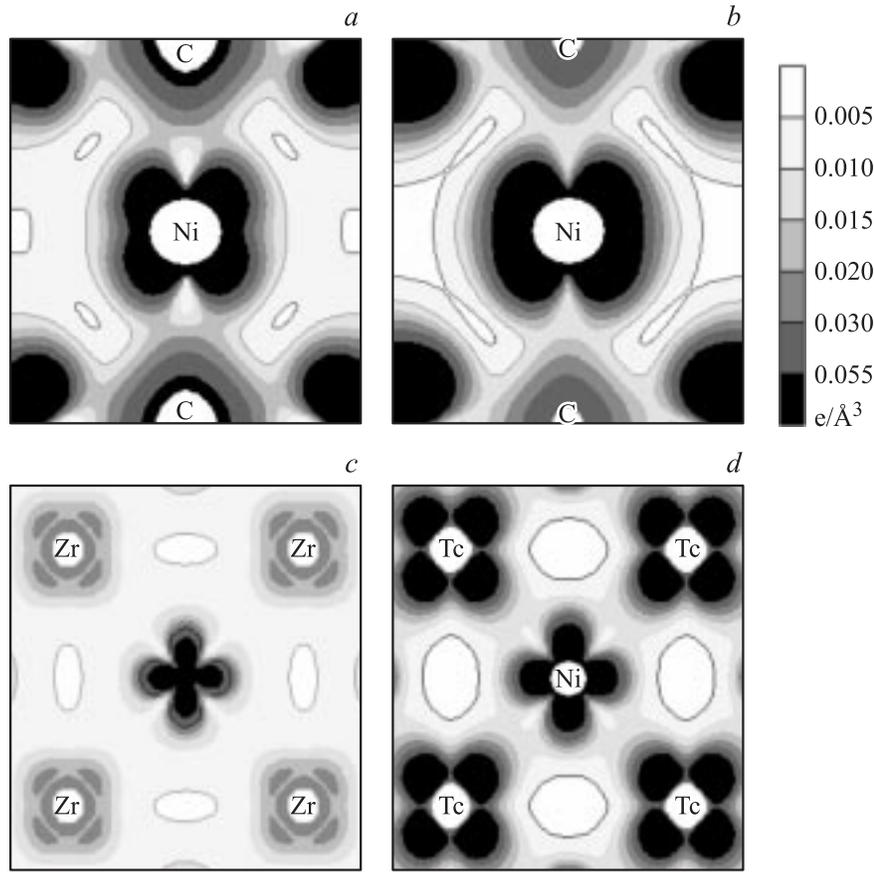


Рис. 4. Полные (вверху) и парциальные плотности валентных состояний антиперовскитов  $ZrCNi_3$  и  $TcCNi_3$ .

Для того чтобы выяснить, какие типы гибридных орбиталей (ГО) возможны в обсуждаемых соединениях, рассмотрим фрагмент их кристаллической структуры — атом никеля в ближайшем окружении из двух атомов углерода и четырех  $M$ -атомов. Такой комплекс обладает симметрией точечной группы  $D_{4h}$ , и электронные состояния входящих в него атомов формируют ГО, отвечающие неприводимым представлениям этой группы. В этом случае  $Ni3d$ - и  $C2p$ -состояния могут образовывать следующие ГО:

$$\begin{aligned} \Psi(A_{1g}) &\sim 3d_{z^2}^{Ni} + c[2p_z^{C1} - 2p_z^{C2}], \\ \Psi(E_{g\pm}) &\sim \{ |+\rangle \sim (3d_{yz}^{Ni} + c_1[2p_y^{C1} - 2p_y^{C2}]), \\ & |-\rangle \sim (3d_{xz}^{Ni} + c_2[2p_x^{C1} - 2p_x^{C2}]) \}. \end{aligned} \quad (2)$$

Из рис. 4 видно, что гибридные  $C-Ni$ -орбитали расположены в интервале от  $-0.7$  до  $-3.5$  eV ниже  $E_F$ . Другой общей особенностью является относительно слабое перекрытие  $C2p-Ni(3d_{xz,yz}, 3d_{z^2})$ -состояний в диапазоне  $-2.5$  —  $-1$  eV. В диапазонах  $-3.5$  —  $-2.5$  eV и  $-1$  eV —  $E_F$  также имеет место перекрытие этих состояний, однако их вклад в ЭП в направлении  $C-Ni$ -связи менее нагляден, поскольку эти состояния в значительно большей степени делокализованы. Вблизи  $E_F$  для всех фаз  $MCNi_3$  плотности  $Ni3d_{z^2}$ -состояний заметно ниже, чем  $3d_{xz,yz}$ -состояний, т. е. гибридные  $C-Ni$ -орбитали (2) около уровня Ферми имеют тип  $\Psi(E_g)$ . Отметим, что в этом диапазоне перекрытие плотностей  $Ni3d_{xz,yz}$ - и  $C2p$ -состояний особенно заметно для



**Рис. 5.** Карты спиновой плотности ( $\rho \downarrow$ )  $ZrCNi_3$  (a, c) и  $TeCNi_3$  (b, d) в плоскости [200] (a, b) и в плоскости [001] (c, d) в энергетическом интервале от  $-1.0$  eV до  $E_F$ .

$YCNi_3$  и  $ZrCNi_3$  (рис. 4). Как отмечалось, в других фазах  $MCNi_3$  в „прифермиевской“ области концентрируются  $M4d$ -состояния.

На рис. 5 приведены карты спиновой плотности ( $\rho \downarrow$ )  $ZrCNi_3$  и  $TeCNi_3$  в энергетическом интервале от  $-1.0$  eV до  $E_F$ . Видно, что в обоих случаях характер распределения этой плотности в C–Ni-направлении демонстрирует образование гибридных C–Ni-орбиталей. На примере  $ZrCNi_3$  можно наглядно проследить наряду с образованием гибридных состояний  $\Psi(E_g)$  также состояний типа  $\Psi(A_{1g})$ .

Для  $MgCNi_3$   $Ni3d$ -орбитали могут образовывать с валентными  $3s$ -состояниями квадратного окружения из четырех атомов Mg лишь следующие ГО:

$$\begin{aligned} \Psi(A_{1g}) &\sim 3d_{z^2}^{Ni} + c [3s^{Mg1} + 3s^{Mg2} + 3s^{Mg3} + 3s^{Mg4}], \\ \Psi(B_{2g}) &\sim 3d_{xy}^{Ni} + c [3s^{Mg1} - 3s^{Mg2} + 3s^{Mg3} - 3s^{Mg4}]. \end{aligned} \quad (3)$$

В рассматриваемых фазах  $MCNi_3$  также возможно образование ГО вида (3) с участием  $M5s$ – $Ni3d$ -состояний, но эти орбитали в значительной мере делокализованы. Кроме того, в фазах  $MCNi_3$  могут образовываться ГО  $M4d$ – $Ni3d$ -типа, допустимый набор которых оказывается значительно богаче. Так,  $M4d_{eg}$ - и  $Ni3d$ -состояния

образуют ГО

$$\Psi(A_{1g}) \sim 3d_{z^2}^{Ni} + c [4d_{z^2}^{M1} + 4d_{z^2}^{M2} + 4d_{z^2}^{M3} + 4d_{z^2}^{M4}],$$

$$\begin{aligned} \Psi(B_{1g}) &\sim 3d_{x^2-y^2}^{Ni} \\ &+ c [4d_{x^2-y^2}^{M1} + 4d_{x^2-y^2}^{M2} + 4d_{x^2-y^2}^{M3} + 4d_{x^2-y^2}^{M4}], \end{aligned}$$

$$\Psi(B_{2g}) \sim 3d_{xy}^{Ni} + c [4d_{z^2}^{M1} + 4d_{z^2}^{M2} + 4d_{z^2}^{M3} - 4d_{z^2}^{M4}], \quad (4)$$

а  $M4d(t_{2g})$ - и  $Ni3d$ -состояния образуют ГО вида

$$\Psi(A_{1g}) \sim 3d_{z^2}^{Ni} + c [4d_{xy}^{M1} - 4d_{xy}^{M2} + 4d_{xy}^{M3} - 4d_{xy}^{M4}],$$

$$\Psi(B_{2g}) \sim 3d_{xy}^{Ni} + c [4d_{xy}^{M1} + 4d_{xy}^{M2} + 4d_{xy}^{M3} + 4d_{xy}^{M4}],$$

$$\begin{aligned} \Psi(E_{g\pm}^{(1)}) &\sim \{ |+\rangle \sim (3d_{xz}^{Ni} + c [4d_{xz}^{M1} + 4d_{xz}^{M2} + 4d_{xz}^{M3} + 4d_{xz}^{M4}]), \\ &|-\rangle \sim (3d_{yz}^{Ni} + c [4d_{yz}^{M1} + 4d_{yz}^{M2} + 4d_{yz}^{M3} + 4d_{yz}^{M4}]) \}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi(E_{g\pm}^{(2)}) &\sim \{ |+\rangle \sim (3d_{xz}^{Ni} + c [4d_{xz}^{M1} - 4d_{xz}^{M2} + 4d_{xz}^{M3} - 4d_{xz}^{M4}]), \\ &|-\rangle \sim (3d_{yz}^{Ni} + c [4d_{yz}^{M1} - 4d_{yz}^{M2} + 4d_{yz}^{M3} - 4d_{yz}^{M4}]) \}. \end{aligned} \quad (5)$$

Для большинства фаз  $MCNi_3$  перекрытие  $M4d_{t_2g, e_g}$ - и  $Ni3d$ -состояний происходит в интервале  $-4.5$ — $-1.3$  eV (рис. 4). Исключение составляют  $PdCNi_3$  и  $AgCNi_3$ , где такое перекрытие оказывается существенным в интервалах  $-4$  eV— $E_F$  и  $-3$ — $-0.25$  eV соответственно. Отметим, что для всех фаз  $MCNi_3$  формы парциальных плотностей  $Ni3d_{x^2-y^2}$  и  $M4d_{e_g}$ -состояний в нижней части валентной зоны (например, для  $ZrCNi_3$  — в диапазоне примерно  $-4.2$ — $-2.8$  eV, для  $TcCNi_3$  — в диапазоне  $-4.5$ — $-2.7$  eV, см. рис. 4) оказываются подобными. Можно предположить, что в фазах  $MCNi_3$  имеет место образование гибридных  $M-Ni$ -орбиталей (4) вида  $\Psi(B_{1g})$ , за исключением  $AgCNi_3$ , для которого парциальная плотность  $3d_{x^2-y^2}$ -состояний никеля в нижней части валентной зоны сравнительно мала.

Что касается перекрытия этих парциальных ПС вблизи  $E_F$ , то для  $YCNi_3$  и  $ZrCNi_3$  оно сравнительно невелико (рис. 4), однако в ряду  $NbCNi_3 \rightarrow RuCNi_3$  резко возрастает за счет роста плотности  $M4d_{t_2g, e_g}$ -состояний. Отметим, что из состояний, способных образовывать гибридные  $M-Ni$ -орбитали (4), (5), для фаз  $MCNi_3$  наиболее существенным оказывается перекрытие состояний  $Ni3d_{x^2-y^2} - M4d_{e_g}$  и  $Ni3d_{xz, yz} - M4d_{t_2g}$  (рис. 4). Следует указать, что характер распределения ЭП не исключает и образования гибридных  $M-Ni$ -орбиталей с участием делокализованных  $Ni4s$ - и  $M5s$ -состояний.

#### 4. Заключение

С помощью *ab initio* зонного метода FLAPW-GGA проведены прогноз фазовой устойчивости и систематический анализ структурных, упругих, электронных, магнитных свойств и природы межатомных связей для семейства гипотетических кубических фаз  $MCNi_3$  ( $M = Y, Zr, \dots, Ag$ ), изоструктурных новому сверхпроводнику  $MgCNi_3$ .

На основе расчетов энергий формирования фаз  $MCNi_3$  их исходных компонентов ( $\Delta H$ ) показано, что для антиперовскитов с участием металлов начала и конца  $4d$ -ряда ( $YCNi_3, ZrCNi_3$  и  $PdCNi_3$ ) их  $\Delta H < 0$ , что указывает на возможность успешного синтеза этих соединений из соответствующих простых веществ. Антиперовскит  $AgCNi_3$  ( $\Delta H \sim 0$ ) является метастабильным, тогда как синтез остальных фаз  $MCNi_3$  ( $\Delta H > 0$ ), очевидно, при обычных условиях будет затруднен.

Расчеты независимых упругих констант ( $C_{11}, C_{12}$  и  $C_{44}$ ) показали, что фазы  $MCNi_3$  ( $M = Y, Zr, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag$ ) механически устойчивы, тогда как антиперовскиты  $NbCNi_3$  и  $MoCNi_3$  следует отнести к механически нестабильным системам. Для всех  $MCNi_3$   $B > G' > G$ , т. е. для этих материалов параметром, лимитирующим их механическую стабильность, является модуль сдвига  $G$ .

Общая эволюция зонной структуры в ряду антиперовскитов  $YCNi_3 \rightarrow AgCNi_3$  определяется понижением орбитальной энергии  $4d$ -состояний атомов  $M$  при переходе

к концу  $4d$ -ряда и ростом ЭК в ячейке (от 37 e для  $YCNi_3$  до 45 e для  $AgCNi_3$ ). В результате: 1) для  $MCNi_3$  с участием  $4d$ -металлов начала ряда валентный спектр определяется преимущественно состояниями подрешеток углерода и никеля, а полоса  $M4d$ -состояний расположена выше  $E_F$ ; 2) для  $MCNi_3$  с участием  $4d$ -металлов середины ряда полоса  $M4d$ -состояний оказывается частично заполненной и расположена вблизи  $E_F$ ; 3) для  $MCNi_3$  с участием  $4d$ -металлов конца ряда полоса  $M4d$ -состояний полностью заполнена и расположена ниже  $E_F$ .

Таким образом, с ростом атомного номера  $4d$ -металлов их вклады в прифермиевскую область  $MCNi_3$  резко возрастают, что приводит для фаз  $MCNi_3$  ( $M = Nb-Ru$ ) к спиновым расщеплениям  $M4d$ -зон и формированию на атомах  $M$  значительных магнитных моментов. Для  $MCNi_3$  ( $M = Rh-Ag$ )  $M4d$ -зоны практически заполнены и располагаются ниже  $E_F$ , что способствует „восстановлению“ парамагнитного состояния этих антиперовскитов. Согласно расчетам, C-, N-подрешетки углерода и никеля в  $MCNi_3$  немагнитны, т. е. магнитные свойства  $MCNi_3$  будут регулироваться прежде всего поведением  $M$ -подрешетки. Все магнитные фазы  $MCNi_3$ , согласно оценкам величин их энергий образования, неустойчивы.

#### Список литературы

- [1] А.Л. Ивановский, А.И. Гусев, Г.П. Швейкин. Квантовая химия в материаловедении. Тройные карбиды и нитриды переходных металлов и элементов III, V подгрупп. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (1996). 339 с.
- [2] А.Л. Ивановский. Успехи химии **64**, 499 (1995).
- [3] K. Motizuki, H. Nagai, T. Tanimoto. J. Physique **49**, С 8 (1998).
- [4] M. Shirai, Y. Ohata, N. Suzuki, K. Motizuki. Jap. J. Appl. Phys. **32**, Suppl. 32-3, 250 (1993).
- [5] S. Ishida, S. Fujii, A. Sawabe, S. Asano. Jap. J. Appl. Phys. **32**, Suppl. 32-3, 282 (1993).
- [6] C. Kuhnen, A. Dos Santos. Solid State Commun. **85**, 273 (1993).
- [7] А.Л. Ивановский. ЖНХ **41**, 650 (1996).
- [8] A. Dos Santos, C. Kuhnen. J. Appoys Comp. **321**, 60 (2001).
- [9] F.J. DiSalvo. Science **247**, 649 (1990).
- [10] M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. DiSalvo. J. Solid State Chem. **96**, 415 (1992).
- [11] D.A. Papaconstantopoulos. W.E. Pickett. Phys. Rev. B **45**, 4008 (1992).
- [12] E.O. Chi, W.S. Kim, N.H. Hur, D. Jung. Solid State Commun. **121**, 309 (2002).
- [13] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. J. Solid State Chem. **177**, 61 (2004).
- [14] A.L. Ivanovskii, N.I. Medvedeva. Mendeleev Commun. **9**, 36 (1999).
- [15] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, Д.Л. Новиков. ФТТ **39**, 1035 (1997).
- [16] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, А.Н. Сказкин, Г.П. Швейкин. ЖНХ **44**, 1543 (1999).

- [17] T. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava. *Nature* **411**, 54 (2001).
- [18] А.Л. Ивановский. *ФТТ* **45**, 1742 (2003).
- [19] А.Л. Ивановский, В.Г. Бамбуров. *Инженерная физика* **1**, 50 (2003).
- [20] S. Mollah. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, R 1237 (2004).
- [21] W. Xian-Gang, W. Hong-Ming, D. Jin-Ming. *Chin. Phys. Lett.* **19**, 1522 (2002).
- [22] И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева. *Письма в ЖЭТФ* **74**, 127 (2001).
- [23] J.H. Kim, J.S. Ahn, Jinsoo Kim, Min-Seok Park, S.I. Lee, E.J. Choi, S.J. Oh. *Phys. Rev. B* **66**, 172 507 (2002).
- [24] L. Shan, K. Xia, Z.Y. Liu, H.H. Wen, Z.A. Ren, G.C. Che, Z.X. Zhao. *Phys. Rev. B* **68**, 024 523 (2003).
- [25] H.D. Yang, S. Mollah, W.L. Huang, P.L. Ho, H.L. Huang, C.J. Liu, J.Y. Lin, Y.L. Zhang, R.C. Yu, C.Q. Jin. *Phys. Rev. B* **68**, 092 507 (2003).
- [26] M.A. Hayward, M.K. Haas, A.P. Ramirez, T. He, K.A. Regan, N. Rogado, K. Inumaru, R.J. Cava. *Solid State Commun.* **119**, 491 (2001).
- [27] T.G. Kumary, J. Janaki, A. Mani, S. Mathi Jaya, V.S. Sastry, Y. Hariharan, T.S. Radhakrishnan, M.C. Valsakumar. *Phys. Rev. B* **66**, 064 510 (2002).
- [28] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, E.Z. Kurmaev, A. Moewes, S. Chiusbian, L.D. Finkelstein, M. Neumann, Z.A. Ren, G.C. Che. *Phys. Rev. B* **66**, 024 520 (2002).
- [29] И.Р. Шейн, К.И. Шейн, А.Л. Ивановский. *Металлофизика и новейшие технологии* **27**, 1193 (2004).
- [30] D. Music, Z. Sun, J.M. Schneider. *Phys. Rev. B* **71**, 052 104 (2005).
- [31] M.S. Park, J.S. Giim, S.-H. Park, Y.W. Lee, S.I. Lee, E.J. Choi. *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 274 (2004).
- [32] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. *Перовскиты: настоящее и будущее*. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2004). 231 с.
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. In: *WIEN2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties* / Ed. K. Schwarz. Techn. Universität Wien, Austria (2001).
- [34] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [35] P.E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **49**, 16 223 (1994).
- [36] И.И. Корнилов, Н.М. Матвеева, Л.И. Пряхина, Р.С. Полякова. *Металлохимические свойства элементов периодической системы*. Наука, М. (1966). 350 с.
- [37] P. Joseph, P.P. Singh. *Phys. Rev. B* **72**, 064 519 (2005).
- [38] P. Joseph, P.P. Singh. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 5333 (2006).
- [39] J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot, D. Wolf. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4182 (1993).
- [40] M.D. Johannes, W.E. Pickett. *Phys. Rev. B* **70**, 060 507 R (2004).
- [41] R.S. Kumar, A.L. Cornelius, Y. Shen, T.G. Kumary, J. Janaki, M.C. Valsakumar, M.F. Nicol. *Physica B* **363**, 190 (2005).