

# Влияние нагрузки на химический потенциал атомов кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO) и $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (PBCO)

© Ю.М. Гербштейн, Н.Е. Тимощенко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Shadr@solid.pti.spb.su

(Поступила в редакцию 4 августа 1998 г.)

Исследуется влияние нагрузки на химический потенциал атомов кислорода изоструктурных соединений YBCO и PBCO, первое из которых обладает, а второе не обладает высокотемпературной сверхпроводимостью. Для орторомбической фазы как YBCO, так и PBCO характерно, что приложение нагрузки вызывает приращение химического потенциала в области  $0.5 < x < 0.8$ , которая интерпретируется как область разделения фаз. Эффект связан с увеличением доли упорядоченной фазы, обладающей меньшим удельным объемом. С этим же связана дополнительная сжимаемость материала. В тетрагональной фазе эффект наблюдается только в YBCO. Отсутствие эффекта в случае PBCO указывает на иной характер электрон-решеточного взаимодействия в этом материале.

Для YBCO и PBCO характерна обратная зависимость объема образца от содержания кислорода  $x$ . Согласно принципу Ле-Шателье, приложение нагрузки к такому образцу должно вызывать не выделение, а поглощение кислорода, химический потенциал атомов кислорода должен при этом не увеличиваться, а уменьшаться. Авторы обнаружили это явление в YBCO и показали, что в области  $0 < x < 0.5$  оно связано с приращением химического потенциала электронов, а в области  $0.5 < x < 1$  — с "орто-тетра" фазовым переходом [1].

В настоящей работе это явление исследуется в более широком интервале значений  $x$  на изоструктурных соединениях YBCO и PBCO, первое из которых обладает, а второе не обладает высокотемпературной сверхпроводимостью. Анализируется связь явления со сжимаемостью и разделением фаз.

Приращение химического потенциала  $\Delta\mu_0$  можно получить дифференцированием по числу частиц приращения термодинамического потенциала Гиббса. Так, для изолированного изотропного (поликристаллического) образца при постоянной температуре справедливо выражение

$$\Delta\mu_0 = \nu\Delta\sigma, \quad (1)$$

где  $\Delta\sigma$  — всесторонняя нагрузка,  $\nu$  — константа, характеризующая материал образца. При одноосной нагрузке в выражение (1) следует подставлять эффективную нагрузку, равную 1/3 от одноосной. (Это справедливо при  $\Delta\mu_0 \ll kT$ , что в условиях нашего эксперимента хорошо выполняется). Константу  $\nu$  в случае простого вещества можно вычислять делением объема образца на количество содержащихся в нем атомов (при этом следует брать объем недеформированного образца, тогда работа нагрузки, затраченная на деформацию, войдет в  $\Delta\mu_0$ ). Для сложного вещества такой способ вычисления  $\nu$  очевидно непригоден. Определим  $\Delta\mu_0$  в этом случае как работу, производимую нагрузкой при удалении частицы. Тогда  $\nu$  приобретает смысл взятого с обратным

знаком приращения объема образца при удалении частицы. Строго говоря, это требует, чтобы выражение для  $\Delta\mu_0$  было получено при постоянной нагрузке. Однако для твердого тела при малых деформациях этой нестрогостью можно пренебречь.

## 1. Эксперимент

Приращение химического потенциала атомов кислорода можно регистрировать с помощью высокочувствительного  $\text{ZrO}_2$ -датчика. Экспериментальный метод основан на том, что в системе образец–газ–электрод датчика по достижении равновесия устанавливается единый уровень химического потенциала атомов кислорода. Соответственно приращение химического потенциала, вызванное приложением нагрузки к образцу, одинаково для всех компонентов системы и может быть определено как приращение электрического потенциала на электроде датчика.

Приложение нагрузки нарушает равновесие и вызывает перераспределение кислорода между газом и образцом, что приводит к изменению содержания кислорода в образце от  $x$  до  $x + \Delta x$  и химического потенциала от  $\mu$  до  $\mu + \Delta\mu$ . При заданных значениях массы образца  $m$ , давления кислорода  $p$  и температуры  $T$  величины  $\Delta x$  и  $\Delta\mu$  зависят от объема газовой фазы  $V$  в соответствии с выражениями [1]

$$\Delta x = \Delta x_0 \left( \frac{V^{eff}}{V} + 1 \right)^{-1}, \quad \Delta\mu = \Delta\mu_0 \left( \frac{V}{V^{eff}} + 1 \right)^{-1},$$

$$V^{eff} = \frac{mkRT^2}{4Mp(d\mu/dx)}. \quad (2)$$

Здесь  $\Delta x_0$  и  $\Delta\mu_0$  — значения  $\Delta x$  и  $\Delta\mu$  при  $V = \infty$  и  $V = 0$  соответственно,  $k$  — постоянная Больцмана,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $M$  — молекулярная

масса вещества образца. Величины  $\Delta x_0$  и  $\Delta \mu_0$  связаны соотношением

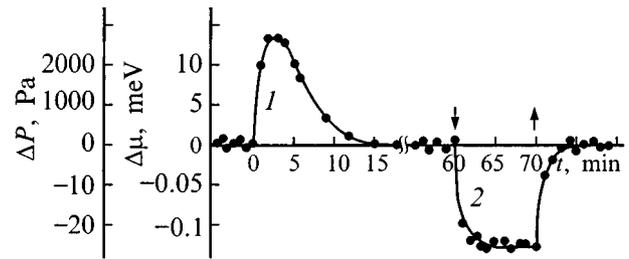
$$\Delta x_0 = \frac{\Delta \mu_0}{d\mu/dx}.$$

В нашем эксперименте  $m = 1\text{ г}$ ,  $p = 0.1\text{ атм}$ ,  $V^{eff} = 40\text{ см}^3$ ,  $V = 0.2\text{ см}^3$ . При таких условиях выражения (2) дают  $\Delta x = 0.005\Delta x_0$  и  $\Delta \mu = 0.995\Delta \mu_0$ , т.е. приложение нагрузки, почти не меняя значения  $x$ , вызывает приращение химического потенциала, практически совпадающее с тем, которое было бы при  $V = 0$ , т.е. в случае изолированного образца.

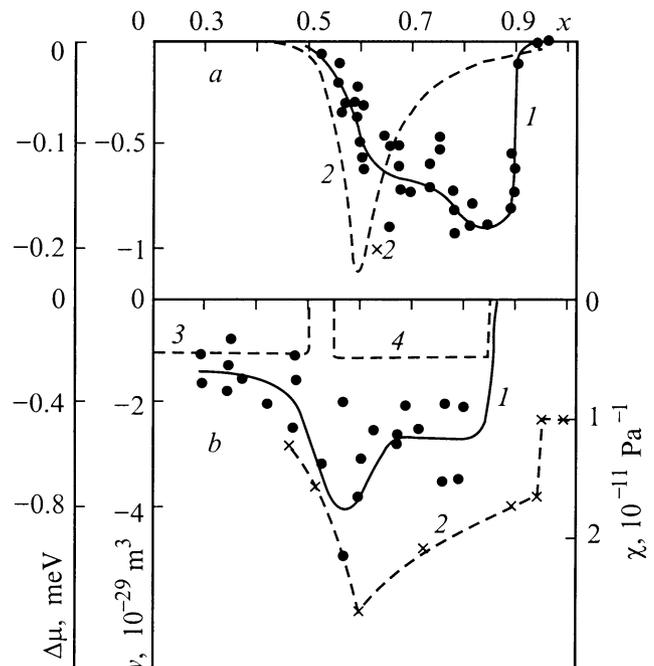
Экспериментальная установка описана в работе [1]. Тигель из  $\text{ZrO}_2$ , на внутренней и внешней поверхностях которого нанесены платиновые электроды, служит реакционной камерой и твердым электролитом датчика. При температурах выше  $400^\circ\text{С}$  датчик показывает эдс, которая связана с давлениями кислорода над электродами формулой Нернста. Приращение химического потенциала атомов кислорода  $\Delta \mu$  вызывает приращение эдс  $\Delta E = \Delta \mu/2$ .

Измерения производили следующим образом. Цилиндрический образец, приготовленный по обычной керамической технологии, помещали в реакционную камеру и прокаливали при заданной температуре в потоке аргона с заданным значением парциального давления кислорода. Приходя в равновесие с газовой фазой, образец выделял либо поглощал кислород, что можно было фиксировать, наблюдая за показаниями датчика. По достижении равновесия поток перекрывали и к образцу прикладывали одноосную нагрузку  $10^7\text{ Па}$ . Измеряли приращение химического потенциала и приращение давления кислорода в газовой фазе при разных температурах из интервала  $400\text{--}850^\circ\text{С}$ .

Рис. 1 иллюстрирует пример измерения на образце РВСО при  $654^\circ\text{С}$  и давлении кислорода  $8 \cdot 10^3\text{ Па}$ . Здесь приведены показания датчика в зависимости от времени, отсчет которого начинается от момента переключения терморегулятора с температуры предыдущего измерения  $604^\circ\text{С}$  на температуру  $654^\circ\text{С}$ . Первые 15–20 минут давление кислорода в потоке превышает исходное, так как в процессе релаксации к новому равновесию образец выделяет кислород. Время релаксации составляет 3–4 минуты. Площадь под кривой характеризует количество выделившегося кислорода. Газовый поток перекрывали на 40-й минуте. Нагрузку прикладывали к образцу на 60-й минуте. Видно, что давление кислорода при этом уменьшается, т.е. под действием нагрузки образец поглощает кислород. На 70-й минуте нагрузку снимали. Видно, что давление кислорода возвращается к своему исходному значению, т.е. образец выделяет кислород, поглощенный под действием нагрузки. Время релаксации, как и в случае изменения температуры, составляет 3–4 минуты, что указывает на "объемный" характер явления. Равновесные значения  $\Delta p$  и  $\Delta \mu$  составляют соответственно  $-25\text{ Па}$  и  $-0.125\text{ меВ}$ . При повторных измерениях наблюдался разброс этих величин в пределах 30%.



**Рис. 1.** Приращения давления кислорода  $\Delta p$  и химического потенциала атомов кислорода  $\Delta \mu$  в газе над образцом РВСО в зависимости от времени  $t$ , связанные с изменением температуры от  $604$  до  $654^\circ\text{С}$  при неперекрываемом газовом потоке ( $V \gg V^{eff}$ ) (1), а также с приложением и снятием нагрузки (стрелка вниз и стрелка вверх соответственно) при перекрытом газовом потоке ( $V \ll V^{eff}$ ) (2).



**Рис. 2.** Индуцированное нагрузкой приращение химического потенциала  $\Delta \mu$  в зависимости от  $x$ , полученное для РВСО. 1 — посредством измерения; 2 — с помощью выражения (3) из экспериментальной зависимости  $v_{cell}(x)$  [4] (a). Индуцированное нагрузкой приращение химического потенциала  $\Delta \mu$  (1, 3, 4) и сжимаемость  $\chi$  (2) в зависимости от  $x$ , полученные для YBCO. 1 — в настоящем эксперименте; 2 — в эксперименте [2,3]; 3 и 4 — посредством расчета (b).

Отметим, что приложение нагрузки к "свежему" образцу, который еще не подвергался воздействию нагрузки, сопровождалось приращениями давления и химического потенциала, большими, чем приведенные на рис. 1. Снижение эффекта при последующих воздействиях можно объяснить возникновением наклепа — напряженного состояния материала, которое ограничивает изменение объема образца при удалении частицы.

Значения  $x$ , соответствующие температурам, при которых производили измерения, определяли гравиметрически. Зависимости  $\Delta\mu(x)$  для РВСО и YBCO приведены на рис. 2 (кривые 1 на рис. 2, *a* и 2, *b* соответственно). Обе кривые лежат в области отрицательных значений  $\Delta\mu$ . В случае YBCO эффект наблюдается в тетрагональной и орторомбической фазе, причем в точке фазового перехода при  $x = x_1 \approx 0.55$  видна особенность в виде ямы. В случае РВСО эффект наблюдается только в орторомбической фазе. В обоих случаях по достижении  $x = x_2 \approx 0.85$  значения  $\Delta\mu$  быстро падают до нуля. При этом разброс экспериментальных точек также становится практически равным нулю, в то время как при  $x < x_2$  он составлял 20–40%. Следует отметить, что большой разброс экспериментальных точек при  $x < x_2$  связан не с погрешностью измерений, а является характерной чертой исследуемых материалов.

На рис. 2, *b* наряду в функцией  $\Delta\mu(x)$ , полученной для YBCO (кривая 1), приведена также сжимаемость YBCO  $\chi(x)$ , измеренная рентгеновским методом [2,3] (кривая 2). Обратим внимание, что на обеих кривых в интервале  $x_1 < x < x_2$  наблюдаются повышенные значения соответствующей функции.

## 2. Обсуждение экспериментальных результатов

Согласно (1), интерпретация явления должна сводиться к интерпретации коэффициента  $v$ . При выбранных нагрузках вклад деформации в величину  $v$  очень мал. Это дает основание при вычислении  $v$  использовать представление об элементах решетки как о несжимаемых частицах. В таком приближении значения  $v$ , полученные для нагруженного и ненагруженного образца, совпадают. То обстоятельство, что  $v$  является интенсивным параметром, позволяет вычислять эту величину как изменение объема элементарной ячейки  $v_{cell}$  при удалении из нее одного атома кислорода.

Например, если известна зависимость объема элементарной ячейки от  $x$ , то для вычисления  $v$  можно использовать выражение

$$v = dv_{cell}/dx. \quad (3)$$

Зависимость  $v_{cell}(x)$ , построенная по результатам рентгеновских исследований РВСО [4], приведена на рис. 3 (кривая 1). Здесь же в виде кривой 2 приведена функция  $v(x)$ , вычисленная согласно (3). Заметное изменение  $v_{cell}$  и соответственно экстремум функции  $v$  связаны с переходом материала из тетрагональной фазы в орторомбическую. Подставляя полученную функцию  $v(x)$  в выражение (1), вычислили соответствующую зависимость  $\Delta\mu_0(x)$ . Она приведена в виде кривой 2 на рис. 2, *a* наряду с экспериментальной зависимостью  $\Delta\mu(x)$  (кривая 1). Видно, что эффект, вычисленный из рентгеновских измерений, и эффект, полученный в нашем эксперименте, по знаку и порядку величины

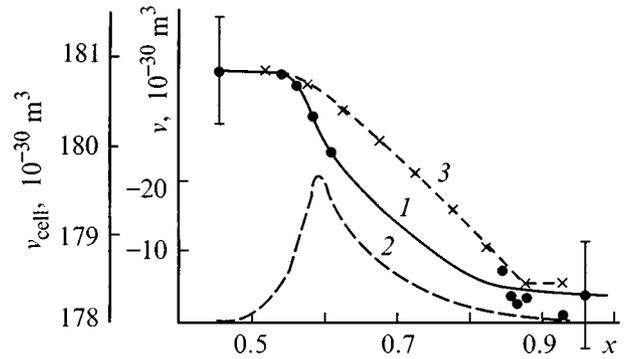


Рис. 3. Объем элементарной ячейки  $v_{cell}$  (1 и 3) и его производная  $dv_{cell}/dx$  (2) в зависимости от  $x$ , полученные для РВСО. 1 и 2 — на основании экспериментальных результатов [4]; 3 — из экспериментальной зависимости  $v(x)$  (см. рис. 2, *a*).

совпадают. Более детальное сопоставление этих кривых не имеет смысла из-за недостаточной точности рентгеновских измерений  $v_{cell}(x)$ . В то же время кривая 1 позволяет получить более точную зависимость

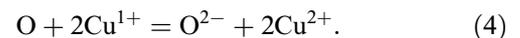
$$v_{cell}(x) = \int_0^x v(x)dx.$$

Эта основанная на наших экспериментальных результатах зависимость приведена в виде кривой 3 на рис. 3.

Сопоставляя кривые 1 и 3 на рис. 3, нетрудно видеть, что, согласно кривой 1, полученной из рентгеновских измерений, наиболее существенные изменения решетки происходят в окрестности точки орто-тетра фазового перехода, в то время как на кривой 3 эта точка не выделяется среди других точек интервала  $x_1 < x < x_2$ .

Подобное сопоставление, выполненное для YBCO, также указывает на связь эффекта с фазовым переходом. Однако существование эффекта в области  $0 < x < 0.5$  вдали от перехода свидетельствует об участии и некоторого другого механизма.

Рассмотрим этот механизм. Кислородный обмен между газом и образцом в области  $0 < x < 0.5$  можно описать квазихимической реакцией



Она отражает то обстоятельство, что атом кислорода, встраиваясь в решетку, отбирает электроны у двух ионов  $Cu^{1+}$ , изменяя их валентность до  $2+$ . Учитывая, что  $Cu^{2+} = Cu^{1+} - e$ , реакцию (4) можно переписать в виде  $O = O^{2-} - 2e$ , которому соответствует условие равновесия

$$\mu = \mu_i - 2\mu_e, \quad (5)$$

где  $\mu_i$  и  $\mu_e$  — химические потенциалы ионов кислорода и электронов, соответственно. С учетом (5) выражение (1)

можно переписать в виде

$$\Delta\mu = v_i\Delta\sigma - 2v_e\Delta\sigma, \quad (6)$$

где  $v_i$  и  $v_e$  — взятое с обратным знаком приращение объема образца при удалении из него иона кислорода и электрона.

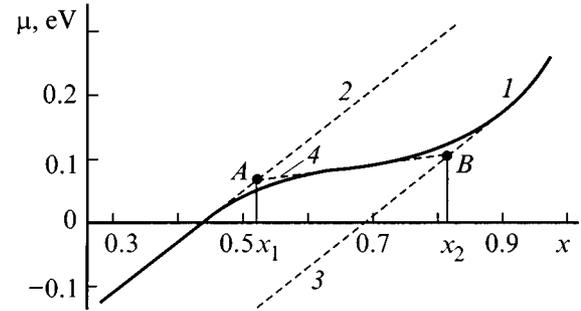
Для YBCO известно, что поглощение кислорода и соответственно появление в решетке ионов  $O^{2-}$  не увеличивает, а уменьшает объем образца. В приближении несжимаемых частиц это означает, что ион кислорода занимает в решетке полость, размеры которой превышают размеры иона. В таком приближении удаление иона кислорода не должно приводить к изменению объема образца. Отсюда следует, что  $v_i = 0$ .

Для оценки  $v_e$  примем во внимание, что электроны, идущие на образование иона  $O^{2-}$ , отбираются у ионов  $Cu^{1+}$  с образованием  $Cu^{2+}$ . Рассматривая  $v_e$  как взятое с обратным знаком приращение объема элементарной ячейки, вызванное изменением радиуса иона меди при изменении его валентности от 1+ до 2+, получили  $v_e = 0.5 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ . Подстановка найденных значений  $v_i$  и  $v_e$  в выражение (6) дает  $\Delta\mu = -0.2 \text{ meV}$  (кривая 3 на рис. 2, b). По знаку и величине это соответствует измеренному эффекту.

Механизм эффекта при  $0.5 < x < 1$  рассмотрим на примере YBCO. В этой области поглощение кислорода сопровождается рождением дырок. Поскольку дырки локализованы на ионах кислорода [5] и в соответствии с этим так же расположены в полостях решетки, размеры которых превышают размеры ионов, следует ожидать нулевого эффекта во всем интервале  $0.5 < x < 1$ . Однако из рис. 2, b видно, что  $\Delta\mu = 0$  наблюдается только при  $0.8 < x < 1$ .

Для объяснения этого факта учтем влияние нагрузки на переход материала из тетрагональной фазы в орторомбическую. В работе [6] он описан с помощью модели Изинга как переход атомов кислорода базальной плоскости из разупорядоченного состояния в упорядоченное. Описание выполнено для случая открытой системы ( $V \gg V^{eff}$ ). Зависимость химического потенциала  $\mu$  от температуры определяется при этом исключительно газовой фазой. Переход происходит в результате понижения температуры образца, прокаливаемого в атмосфере кислорода. Температура фазового перехода и соответствующее ей значение  $x = x_1$  связаны с параметром модели  $u$  — энергией отталкивания между соседними атомами кислорода, расположенными в смежных подрешетках.

На основании результатов работы [6] мы вычислили зависимость  $\mu(x)$ , перейдя по-существу к модели решеточного газа. Зависимость эта приведена в виде кривой 1 на рис. 4. Чтобы привести ее в соответствие с квантовомеханическими расчетами, предсказывающими разделение фаз в YBCO [7], а также чтобы объяснить наблюдаемое при  $x = x_2$  скачкообразное изменение коэффициента  $\nu$  и сжимаемости  $\chi$  (см. рис. 2), будем



**Рис. 4.** Зависимости от  $x$  химического потенциала атомов кислорода для YBCO. 1 — рассчитанная по результатам, полученным в модели Изинга [6]; 2 и 3 — экстраполяция участков зависимости 1, относящихся к разупорядоченному и упорядоченному состоянию соответственно; 4 — рассчитанная для области разделения фаз.

считать, что пологий участок кривой между точками  $A(x_1, \mu_1)$  и  $B(x_2, \mu_2)$  отвечает разделению фаз. (Положительный наклон этого участка, который обычно является признаком однофазной системы, здесь можно объяснить тем, что  $u$  зависит от  $x$ ). Участки кривой левее точки  $A$  и правее точки  $B$  — представляют собой зависимости от  $x$  химического потенциала разупорядоченной фазы  $\mu_{dis}(x)$  и упорядоченной  $\mu_{ord}(x)$ . Кривые 2 и 3, полученные соответственно при  $u = 0$  и  $u = \infty$ , экстраполируют эти зависимости в область  $x_1 < x < x_2$ .

Химический потенциал здесь имеет промежуточные между  $\mu_{dis}$  и  $\mu_{ord}$  значения, зависящие от соотношения между содержанием кислорода в разупорядоченной и упорядоченной фазах. Очевидно, приложение нагрузки должно вести к такому перераспределению кислорода между фазами, которое уменьшает объем образца, т.е. к увеличению доли упорядоченной фазы. Чтобы абстрагироваться от эффектов, не связанных с фазовым переходом, будем считать, что  $\mu_{dis}$  и  $\mu_{ord}$  не зависят от нагрузки. Тогда при условии  $x = \text{const}$  (при котором производится измерение  $\Delta\mu$ ) увеличению доли упорядоченной фазы должно соответствовать смещение точек  $A$  и  $B$  вниз и влево по линиям 2 и 3. Предположим для простоты, что смещение обеих границ области одинаково и зависит от нагрузки линейно. Тогда можно записать  $x_1(\sigma) = x_1(0) - \alpha\sigma$ ,  $x_2(\sigma) = x_2(0) - \alpha\sigma$ . Здесь  $\alpha$  — отнесенное к одной элементарной ячейке число атомов кислорода, перешедших под действием единичной нагрузки в упорядоченную фазу. Химический потенциал в области разделения фаз представим суммой соответствующих парциальных вкладов

$$\mu(x, \sigma) = \mu_{ord} \frac{x - x_1(\sigma)}{x_2 - x_1} + \mu_{dis} \frac{x_2(\sigma) - x}{x_2 - x_1}. \quad (7)$$

На рис. 4 выражению (7) отвечает практически прямая линия 4, соединяющая точки  $A$  и  $B$ . После дифференцирования этого выражения по  $\sigma$  и сравнения результата с (1) приращение химического потенциала для области

разделения фаз можно записать в виде

$$\Delta\mu = (\mu_{ord} - \mu_{dis}) \frac{\alpha}{x_2 - x_1} \Delta\sigma = v\Delta\sigma. \quad (8)$$

Здесь  $v = \alpha(\mu_{ord} - \mu_{dis}) / (x_2 - x_1)$  — изменение объема образца при переходе атома кислорода из разупорядоченной фазы в упорядоченную. Итак, при переходе в область разделения фаз приращение химического потенциала, вызванное нагрузкой, скачком изменяется от нуля до некоторого конечного значения.

Разделение фаз в YBCO представляет собой чередование обедненных и обогащенных кислородом областей размерами в несколько постоянных решетки [7]. Обычно граница раздела между твердыми фазами с несильно отличающимися параметрами решетки характеризуется некоторой макроскопической толщиной  $d$ , в пределах которой значения постоянных решетки меняются постепенно. Если размеры фаз много меньше  $d$ , то параметры решетки одной фазы практически совпадают с соответствующими параметрами другой фазы. Зависимость этих параметров от  $x$  и  $\sigma$  описывается выражением, подобным (7). В соответствии с этим деформацию образца можно записать в виде

$$\Delta v_{cell} = (v_{ord} - v_{dis}) \frac{\alpha}{x_2 - x_1} \Delta\sigma = \alpha v \Delta\sigma. \quad (9)$$

Здесь  $\Delta v_{cell}$  — абсолютная объемная деформация, приходящаяся на одну элементарную ячейку,  $v_{ord}$  и  $v_{dis}$  — значения объема элементарной ячейки в упорядоченной и разупорядоченной фазах. Соотношение (9) позволяет для сжимаемости, связанной с разделением фаз, записать выражение

$$\chi_{sep} = \alpha \frac{v}{v_{cell}}. \quad (10)$$

Оно объясняет природу подобия приведенных на рис. 2, *b* экспериментальных зависимостей  $\chi(x)$ ,  $\Delta\mu(x)$  и соответственно  $v(x)$ . Используя средние для области разделения фаз значения этих величин  $v = 2 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$  и  $\chi_{sep} = \chi - \chi(1) = 1 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ , авторы с помощью (10) оценили коэффициент  $\alpha$ , который оказался равным  $9 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ . Подставляя его в выражение (8), получили расчетную зависимость  $\Delta\mu(x)$  (кривая 4 на рис. 2, *b*). Из сопоставления кривых 4 и 1 видно, что основные экспериментальные результаты, полученные для YBCO и PBCO, модель объясняет. Однако большая сложность экспериментальных кривых по сравнению с расчетной показывает, что переход порядок–беспорядок в этих материалах сложнее, чем описываемый моделью.

Поскольку в области разделения фаз приращение химического потенциала сопровождается изменением соотношения объемов этих фаз, оно сопровождается также перемещением межфазных границ. В реальных кристаллах такое перемещение сопровождается затратой энергии, что должно приводить материал в состояние, подобное переохлажденной жидкости. В связи с этим в области разделения фаз должен наблюдаться гистерезис. Он действительно обнаружен и будет описан в следующей работе.

Основные результаты работы состоят в следующем.

- 1) Приложение нагрузки к образцам YBCO и PBCO вызывает поглощение кислорода и соответственно уменьшение химического потенциала атомов кислорода.
- 2) В тетрагональной фазе эффект наблюдается только в случае YBCO. Здесь он связан с тем, что приложение нагрузки (преобразуясь в решетке в приращение межатомных сил) "сосредоточивается" на одновалентных ионах меди, "обходя" ионы кислорода. Отсутствие эффекта в PBCO показывает, что вызванные нагрузкой силы в случае этого материала распределяются в решетке по-иному.
- 3) В орторомбической фазе эффект обнаружен в YBCO и в PBCO в интервале  $0.5 < x < 0.8$ , который интерпретирован как область разделения фаз. Эффект связан с увеличением доли упорядоченной фазы, обладающей меньшим удельным объемом и меньшим химическим потенциалом атомов кислорода.
- 4) В области разделения фаз YBCO и PBCO обладают сжимаемостью, механизм которой связан с происходящим под действием нагрузки увеличением доли более плотной фазы. Эта сжимаемость пропорциональна вызванному нагрузкой приращению химического потенциала атомов кислорода.

Авторы благодарят Ю.М. Байкова за полезные обсуждения и Б.Т. Мелеха за предоставленные образцы PBCO.

## Список литературы

- [1] Ю.М. Гербштейн, Н.Е. Тимощенко, А.Д. Мурадов, А.Ж. Рахимбеков. ФТТ **39**, 4, 599 (1997).
- [2] Н.Н. Сирота, К.Ж. Жамбайбеков. СФХТ **7**, 2, 285 (1994).
- [3] J.E. Blendell, C.K. Chiang, D.S. Cranmer, S.W. Freiman, E.R. Fuller, J.R. Drescher-Krasika, Ward L. Johnson, H.M. Ledbetter, L.H. Bennett, L.J. Swartzendruber, R.B. Marinenko, R.L. Myklebust, D.S. Bright, D.E. Newbury. ACS Symposium. Ser. 351. Chemistry of High-Temperature Superconductors (1987). P. 240.
- [4] M.E. Lopez-Morales, D. Rios-Jara, J. Tagüenia, R. Escudero. Phys. Rev. **B41**, 10, 6655 (1990).
- [5] N. Nücker, H. Romberg, X.X. Xi, J. Fink, B. Gegenheimer, Z.X. Zhao. Phys. Rev. **B39**, 10A, 6619 (1989).
- [6] H. Bakker, D.O. Welch, O.W. Lazareth. Sol. State Commun. **64**, 2, 237 (1987).
- [7] Ed.E. Sigmund, K.A. Müller. Proc. of the second Int. Workshop on "Phase Separation in Cuprate Superconductors". Cottbus, Germany, September 4–10, 1993.