

02

Взаимодействие бинарных купратов с кислородом и парами воды при температурах 200–400°С

© И.Б. Бобылев, С.В. Наумов, Н.А. Зюзева

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: bobylev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 22 января 2013 г.)

Исследовано взаимодействие бинарных купратов с кислородом и парами воды при $t = 200\text{--}400^\circ\text{C}$. Установлено, что поглощать кислород и влагу из атмосферы отжига способны только соединения, в структуре которых имеются цепочки кислородных вакансий. Поглощение кислорода приводит к падению параметров решетки, в то время как внедрение OH^- -групп ведет к их росту. В отличие от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ бинарные купраты при взаимодействии с атмосферой не претерпевают фазовых переходов. После насыщения водой и образования оксигидроксидов происходит их гидролитическое разложение с образованием более простых оксидов и гидроксидов.

Работа выполнена при частичной поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН N12-П-2-1015.

1. Введение

В [1–5] было показано, что нестехиометрический по кислороду $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (123) помимо поглощения кислорода при $t \leq 400^\circ\text{C}$ взаимодействует с парами воды. В зависимости от условий термообработки имеет место либо гидролиз, в ходе которого происходит разложение исходного вещества с образованием более простых оксидов и гидроксидов при $t \leq 100^\circ\text{C}$ [2,4], либо внедрение OH^- -групп в структуру с образованием оксигидроксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{y-x}(\text{OH})_{2x}$ при $t \sim 200^\circ\text{C}$ [1,3]. По мере уменьшения кислородного индекса в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ возрастает количество анионных вакансий, что значительно увеличивает его способность поглощать воду [1].

Происходящий на поверхности зерен гидролиз резко уменьшает критическую плотность тока керамических образцов типа 123. С другой стороны, внедрение воды в структуру 123 при $t = 200^\circ\text{C}$ приводит к перестройке его из орто- или тетрафазы в псевдокубическую фазу типа Ca_2TiO_4 [1]. Для псевдокубической фазы характерно разупорядочение как Ва и Y [6], так и кислорода [3]. Переход в псевдокубическую фазу при взаимодействии с влажной атмосферой происходит вследствие образования дефектов упаковки, которые представляют собой дополнительные плоскости Cu-O [4]. Этот переход сопровождается потерей сверхпроводимости вплоть до гелиевых температур [1]. С другой стороны, образовавшиеся структурные дефекты играют положительную роль в плане улучшения полевой зависимости критической плотности тока, так как после непродолжительного отжига при $t = 930^\circ\text{C}$ и последующего окисления остающиеся дефекты являются эффективными центрами пиннинга [7,8]. В отличие от соединений типа 123 взаимодействие других купратов с парами воды в процессе низкотемпературного отжига, некоторые из которых также являются сверхпроводниками, ранее не изучалось.

В данной работе проведено исследование взаимодействия бинарных купратов с атмосферой отжига при $t = 200\text{--}400^\circ\text{C}$. Целью работы являлось исследование влияния поглощения кислорода и паров воды на устойчивость соединений и изменение их структуры.

2. Методика

Материалом для исследования являлись керамические образцы, полученные методом твердофазного синтеза из оксидов и карбонатов марки „ХЧ“. Характерный размер зерна составлял $1\text{--}10\ \mu\text{m}$. Составы образцов и условия синтеза приведены в табл. 1.

Для изучения взаимодействия с кислородом отжижки проводили при $t = 300$ и 400°C в течение 24 h в сухой атмосфере кислорода. Взаимодействие образцов с водой исследовали при $t = 200^\circ\text{C}$ в течение 100–200 h в насыщенной парами воды атмосфере воздуха или аргона. Содержание кислорода и воды контролировали методами гравиметрии и хроматометрии. Погрешность измерения массы составляла $\pm 0.005\%$, а содержания меди в степени окисления Cu^{III} — $\pm 0.2\%$ по отношению к общему содержанию меди. Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре типа ДРОН-3М в медном излучении.

3. Результаты и обсуждение

В табл. 2 приведены результаты гравиметрического анализа ряда купратов в зависимости от условий термообработки. Из полученных результатов следует, что бинарные купраты делятся на две группы. Соединения, в которых отношение $\text{Me}/\text{Cu} = 2$ (ортокупраты), в зависимости от состава и структуры могут, как взаимодействовать с активными компонентами газовой фазы, так и не

Таблица 1. Условия синтеза, кислородная нестехиометрия и фазовый состав бинарных купратов

Соединение	t синтеза, °С	δ	Примечания
$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	1000°С	0	типа K_2NiF_4
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{3.925+\delta}$	1000°С	0.04	—''—
$\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3.85+\delta}$	1000°С	0.1	—''—
$\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuO}_{3.75+\delta}$	1100°С	0.06	—''—
$\text{LaSrCuO}_{3.5+\delta}$	1150°С	0.015	—''—
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CuO}_{3.4+\delta}$	1150°С	0	—''—
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{CuO}_{3.3+\delta}$	1100°С	0	—''—
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{CuO}_{3.25+\delta}$	1100°С	—	$\text{K}_2\text{NiF}_4 + \text{Sr}_2\text{CuO}_3$
$\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$	1000°С	—	типа K_2NiF_4
$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$	1000°С	—	тетра-фаза
$\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$	950°С	0	орто-фаза
$\text{SrCaCuO}_{3+\delta}$	1000°С	0.01	о-фаза типа Sr_2CuO_3
SrBaCuO_3	950°С	—	смесь орто- и тетра-фаз
$\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_3$	950°С	—	о-фаза типа Sr_2CuO_3
$\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$	1100°С	—	—
$\text{SrCuO}_{2+\delta}$	1000°С	0.01	орто-фаза [12]
$\text{Sr}_4\text{Ca}_2\text{Cu}_6\text{O}_{12}$	960°С	—	типа SrCuO_2
$\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_6\text{O}_{12}$	980°С	—	—
SrCu_2O_3	930°С	—	тетра-фаза [12]

поглощать их. Ко второй группе относятся соединения с соотношением $\text{Me}/\text{Cu} < 2$, которые практически не поглощают ни кислород, ни воду.

В купратах со структурой типа K_2NiF_4 медь октаэдрически окружена атомами кислорода (рис. 1, а). Поскольку в La_2CuO_4 все анионные позиции заняты кислородом, взаимодействие его с кислородом и водой при $t \leq 400^\circ\text{C}$ не происходит. Аналогичным образом ведет себя соединение $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$, которое имеет другую структуру, но в ней также как и в La_2CuO_4 отсутствуют кислородные вакансии (рис. 1, б).

При замещении лантана на щелочноземельный элемент возникают кислородные вакансии и происходит частичное окисление меди. Апикальные атомы кислорода расположены на большем расстоянии от атомов меди по сравнению с планарными атомами. Это приводит к образованию $\text{Cu}-\text{O}$ плоскостей, где медь окружена четырьмя близко расположенными атомами кислорода [9]. Следствием такой структурной перестройки является появление сверхпроводимости при соотношении $\text{La}/\text{Sr}(\text{Ba}) \sim 12$ [10].

Окисление меди в $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ происходит уже в процессе охлаждения после синтеза керамики (табл. 1) и связано с тем, что часть атомов меди окружена лишь пятью атомами кислорода, что для нее не характерно [11]. Восстановление октаэдрического окружения возможно, если часть меди окислится до состояния Cu^{III} . Это имеет место в случаях с небольшой степенью замещения лантана. Согласно данным химического анализа, содержание кислорода в таких образцах существенно превышает его номинальное содержание (табл. 1). Дальнейшее замещение лантана ($\text{Sr}/\text{La} \geq 1$) приводит к увеличению дефицита кислорода, которое позволяет меди находиться

в более стабильной квадратной координации, что уже не требует повышения степени ее окисления (рис. 2).

При замещении лантана на стронций решетка типа K_2NiF_4 сохраняется вплоть до состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{CuO}_{3.25}$. Параметры ее меняются немонотонно, но после небольшого максимума ($\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3.85}$), связанного с тем, что радиус Sr^{2+} существенно больше радиуса La^{3+} [11], падают при дальнейшем увеличении содержания стронция (рис. 2). Обращает на себя внимание совпадение максимумов на зависимостях параметров решетки и концентрации меди в степени окисления Cu^{III} от состава.

По мере замещения La на Sr происходит замена связей $\text{La}-\text{O}$ на более слабые связи $\text{Sr}-\text{O}$, что связано с меньшей электроотрицательностью стронция по сравнению с лантаном [11]. Одновременно увеличивается средняя степень окисления меди, что усиливает связи $\text{Cu}-\text{O}$, конкурирующие с $\text{La}(\text{Sr})-\text{O}$ [12]. При этом с ростом содержания стронция увеличивается количество меди переходящей из октаэдрической в квадратную координацию, для которой характерны более короткие связи $\text{Cu}-\text{O}$, что, по-видимому, и является причиной падения параметров решетки. В этой ситуации переход меди в более высокую степень окисления энергетически не выгоден. Как видно из рис. 2, при соотношении $\text{Sr}/\text{La} \geq 1$ практически вся медь находится в степени окисления Cu^{II} . Это характерно не только для высоких температур синтеза, но и для более низких температур, при которых кислород не поглощается (табл. 2).

Несмотря на увеличивающееся с ростом содержания стронция количество кислородных вакансий, взаимодействие с кислородом и водой не происходит вплоть до состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CuO}_{3.4}$. И только более богатые стронцием купраты ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{CuO}_{3.3}$) способны активно по-

Таблица 2. Поглощение кислорода и воды и параметры решетки после различных видов термообработки

Соединение	Поглощение O ₂ , mass.%		Поглощение H ₂ O, mass.%	Параметры решетки		
	<i>t</i> = 400°C	<i>t</i> = 300°C		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
La ₂ CuO ₄ (аргон)	— 0	— 0	— 0	3.778 —	— —	13.219 —
La _{1.85} Sr _{0.15} CuO _{3.925} (аргон)	— 0	— 0	— 0	3.779 —	— —	13.240 —
La _{1.7} Sr _{0.3} CuO _{3.85}	—	—	—	3.768	—	13.190
La _{1.5} Sr _{0.5} CuO _{3.75}	—	—	—	3.769	—	13.254
LaSrCuO _{3.5}	—	—	—	3.753	—	12.946
La _{0.8} Sr _{1.2} CuO _{3.4}	— 0.05	— —	— 0	3.741 —	— —	12.901 —
La _{0.6} Sr _{1.4} CuO _{3.4}	— 0.3	— —	— 5.1	3.737 —	— —	12.827 —
La _{0.5} Sr _{1.5} CuO _{3.25}	—	—	—	3.743	—	12.851
La _{1.85} Ba _{0.15} CuO ₄ (аргон)	— 0	— 0	— 0	3.781 —	— —	13.238 —
Nd _{1.85} Ce _{0.15} CuO ₄ (аргон)	— 0	— 0	— 0	3.943 —	— —	12.051 —
La ₂ SrCu ₂ O ₆ Sr ₂ CuO ₃	0 —	0 —	0.01 —	— 3.503	— 3.915	— 12.718
	—	—	—	3.506	3.919	12.736
	—	1.5	—	3.498	3.914	12.698
SrBaCuO ₃	0.77	—	1.3	—	—	—
	—	—	3.04	—	—	—
	—	0.3	—	—	—	—
Sr _{1.8} Ba _{0.2} CuO ₃	—	—	—	3.515	3.825	12.708
	—	1.6	4.4	—	—	—
SrCaCuO ₂ (аргон)	— 0	— —	— 0.08	3.388 —	3.842 —	12.487 —
	0.06	0	0.17	—	—	—
	—	—	1.36	3.387	3.843	12.496
SrCuO ₂ (аргон)	— 0.03	— 0	— 0.03	3.578 —	16.350 —	3.916 —
	—	—	0	—	—	—
Sr ₄ Ca ₂ Cu ₆ O ₁₂ (аргон)	0.02	0	0	—	—	—
	—	—	0.01	—	—	—
Sr ₂ Ca ₄ Cu ₆ O ₁₂ (аргон)	—	—	0.01	—	—	—
	0.1	0	0.02	—	—	—
	—	—	0.01	—	—	—
SrCu ₂ O ₃	0.08	—	0.03	—	—	—
	—	0.09	—	—	—	—
	—	—	0.01	—	—	—

глощать кислород и воду из атмосферы отжига (табл. 2). В этом случае поглощение воды приводит к деградации фазы типа K₂NiF₄ и к образованию Sr(OH)₂ и новой фазы, предположительно (La,Sr)₂CuO_{4-δ} [13] с параметрами решетки *a* = 5.51, *b* = 5.31, *c* = 13.05 Å (рис. 3). По-

видимому, наличие даже большого количества кислородных вакансий является еще недостаточным условием для поглощения кислорода и воды при низких температурах. Необходима их критическая концентрация, приводящая к появлению цепочек из кислородных вакансий.

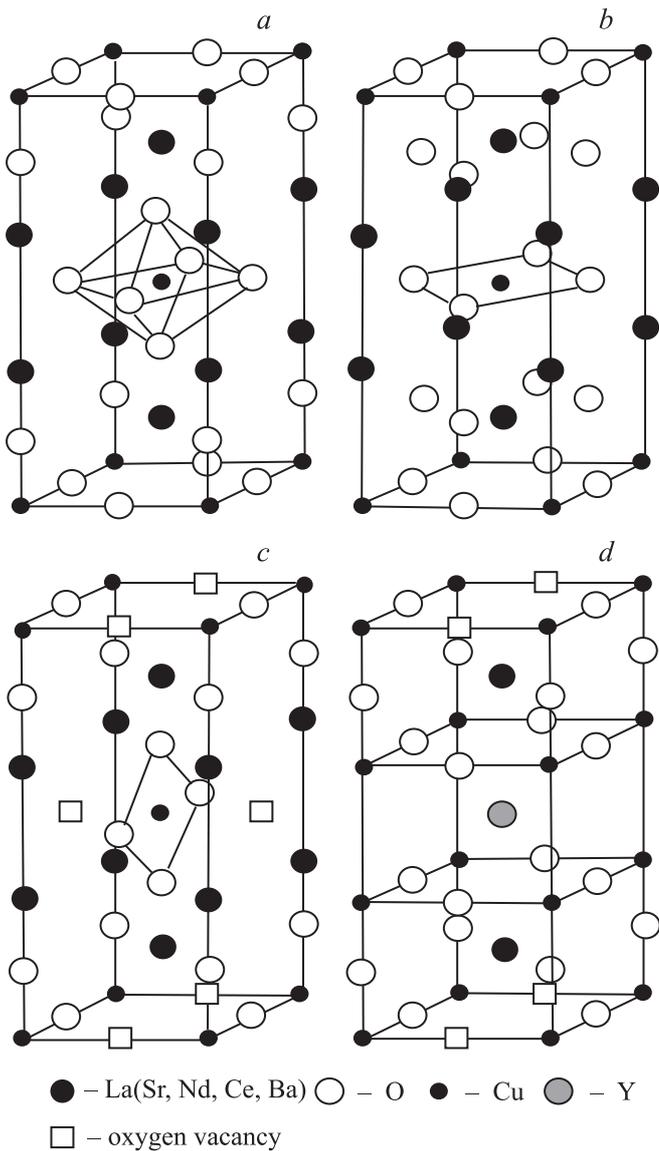


Рис. 1. Структуры некоторых купратов: *a* — La_2CuO_4 ; *b* — $\text{Nd}(\text{Ce})_2\text{CuO}_4$; *c* — Sr_2CuO_3 ; *d* — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

В отличие от La_2CuO_4 , орторомбический Sr_2CuO_3 может быть окислен под давлением кислорода 6 ГПа до $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3.4}$ [14], что сопровождается переходом его в тетрагональную решетку типа K_2NiF_4 . После синтеза под давлением образцы с таким содержанием кислорода являются сверхпроводниками [10,15]. Если же синтез проводится при атмосферном давлении, то орторомбический Sr_2CuO_3 представляет собой квазидомерную цепочечную структуру [16], в которой вдоль оси *b* имеются ряды кислородных вакансий (рис. 1, *c*).

В работе [17] было показано, что в Sr_2CuO_3 и SrCuO_2 медь присутствует только в степени окисления Cu^{II} . Попытки изменить содержание кислорода путем отжига при $t = 200\text{--}1000^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода оказались безуспешными, из чего был сделан вывод об отсутствии в этих соединениях области гомогенности по кислороду.

Полученные нами результаты показали, что если SrCuO_2 действительно практически не окисляется при $t \leq 400^\circ\text{C}$, то орторомбический Sr_2CuO_3 способен при этих температурах поглощать кислород в отсутствие внешнего давления. Согласно данным гравиметрии, после такой термообработки его кислородный индекс достигает ~ 3.25 , что подтверждается и результатами химического анализа (8% Cu^{III} от общего содержания меди). Несмотря на повышенное содержание кислорода, $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3.25}$ в тетрагональную фазу при атмосферном давлении не переходит. Помимо кислорода Sr_2CuO_3

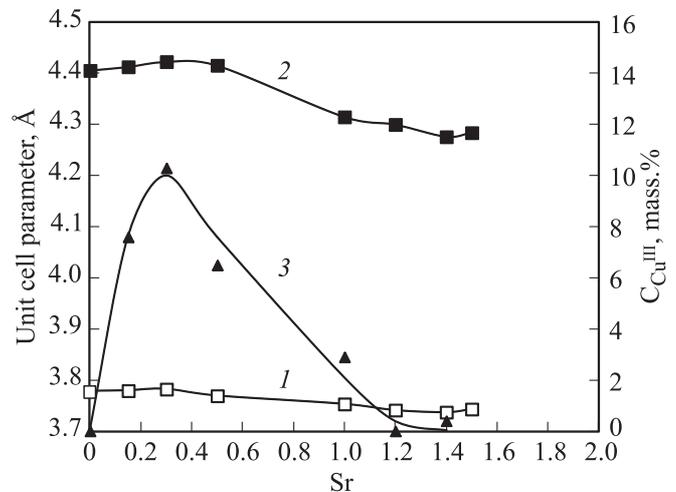


Рис. 2. Зависимости параметров решетки: *a* (1); *c*/3 (2) и концентрации меди в степени окисления Cu^{III} (3) от содержания стронция в соединениях $\text{La}(\text{Sr})_2\text{CuO}_4$.

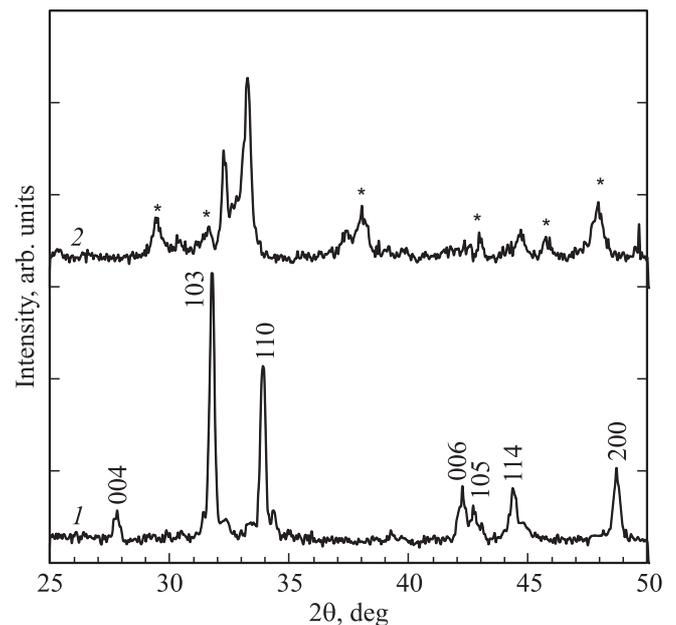


Рис. 3. Рентгенограммы образцов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{CuO}_y$: 1 — исходное состояние; 2 — после обработки при $t = 200^\circ\text{C}$ в течение 100 h в атмосфере, насыщенной парами воды; (* — $\text{Sr}(\text{OH})_2$).

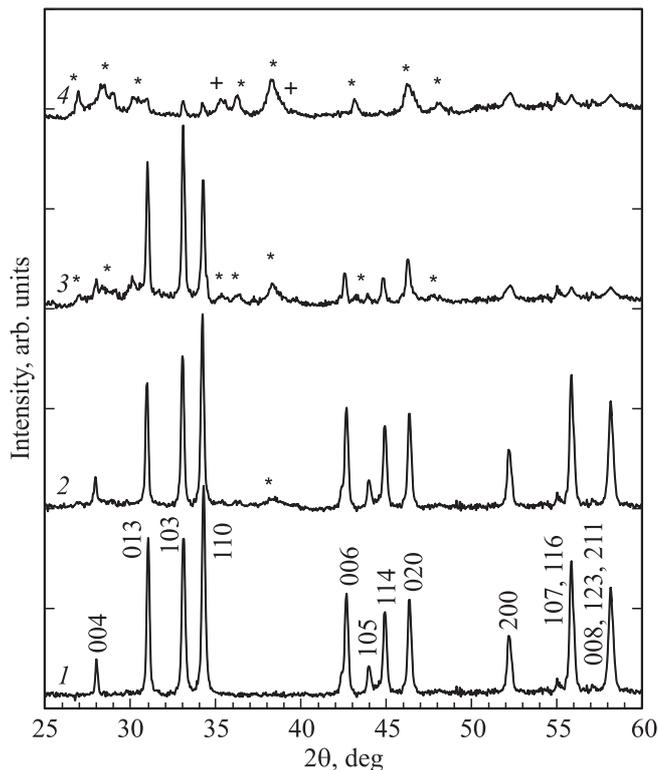


Рис. 4. Рентгенограммы образцов Sr_2CuO_3 : исходное состояние (1); после обработки при $t = 200^\circ\text{C}$ в атмосфере, насыщенной парами воды в течение 100 h (2); в течение 150 h (3); в течение 200 h (* — $\text{Sr}(\text{OH})_2$; + — CuO).

также способен в присутствии в атмосфере отжига влаги поглощать значительное количество воды (табл. 2).

Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что купраты, не взаимодействующие при низких температурах с атмосферой отжига, не претерпевают каких-либо структурных превращений. В случае Sr_2CuO_3 при поглощении воды параметры решетки растут (табл. 2), что говорит о вхождении ее в структуру. Причиной расширения решетки, по-видимому, является замена части ионов кислорода на OH^- — группы, которые существенно слабее взаимодействуют с окружающими катионами в силу меньшего заряда. Несмотря на поглощение 4–6 mass.% воды Sr_2CuO_3 остается основной фазой, хотя появляются признаки гидролитического разложения. Кроме того, наблюдается изменение интенсивностей ряда линий (рис. 4, кривые 2, 3). Согласно теории рассеяния, к изменению положения, интенсивности и ширины дифракционных максимумов приводят накопление и преобразование дефектов в структуре реальных кристаллов [18]. В нашем случае изменение относительных интенсивностей дифракционных линий от плоскостей (013), (103), (110) демонстрируют эволюцию дефектной структуры Sr_2CuO_3 в процессе поглощения воды (рис. 4).

После заполнения кислородных вакансий OH^- — группами дальнейшее поглощение воды (~ 11 mass.%) при-

водит к его гидролитическому разложению на более простые соединения ($\text{Sr}(\text{OH})_2$, CuO) (рис. 4, кривая 4). В отличие от поглощения воды, окисление Sr_2CuO_3 при $t = 300^\circ\text{C}$ приводит к заметному падению параметров решетки (особенно c , табл. 2), как это имеет место для соединений типа 123.

Ортокупраты, в которых половина стронция замещена на Ba или Ca ведут себя различным образом. BaSrCuO_3 состоит, в основном, из ортофазы типа Sr_2CuO_3 и тетрафазы типа K_2NiF_4 , по-видимому, с различным соотношением бария и стронция. При взаимодействии с водой и CO_2 в ходе отжига при $t = 200^\circ\text{C}$ происходит его разложение на $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и BaCO_3 , что согласуется с [19]. Следует отметить, что после окисления BaSrCuO_3 , при котором поглощается ~ 0.8 mass.% кислорода, взаимодействие его с водой значительно уменьшается (табл. 2). В случае меньшего замещения стронция на барий ($\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_3$) сохраняется структура типа Sr_2CuO_3 . Данное соединение активно поглощает кислород и воду (табл. 2) и гидролитически разлагается.

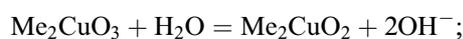
При замене в Sr_2CuO_3 половины Sr на Ca орторомбическая решетка сохраняется, однако, в отличие от BaSrCuO_3 вода и кислород в нее практически не входят (табл. 2). Возможной причиной является значительное уменьшение параметров решетки, так как $r_{\text{Ca}^{2+}} < r_{\text{Sr}^{2+}}$ [11], что может затруднять диффузию ионов кислорода и гидроксила. Метакупрат SrCuO_2 , как и аналогичные соединения с частичным замещением стронция на кальций, не взаимодействуют с атмосферой отжига (табл. 2), в том числе $\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_6\text{O}_{12}$, структура которого отличается от SrCuO_2 . Дикупрат стронция очень слабо поглощает кислород и воду (табл. 2). Но в нем, в отличие от орто- и метакупратов, присутствует медь в степени окисления Cu^{I} [14], которая, по-видимому, частично окисляется при низкотемпературном отжиге до Cu^{II} .

В [1] было показано, что $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при отжиге во влажной атмосфере аргона поглощает воду значительно сильнее, чем в окислительной атмосфере. Это связано с тем, что в инертной атмосфере, адсорбирующаяся на поверхности кристаллитов вода, не испытывает конкуренции с кислородом и способна более эффективно проникать в его структуру. Нами были проведены отжики в насыщенной парами воды атмосфере аргона ряда купратов, которые практически не взаимодействуют с парами воды в атмосфере воздуха. Результаты показали, что La_2CuO_4 и его аналоги, а также метакупраты и в инертной атмосфере не поглощают воду вследствие отсутствия в них кислородных вакансий. Лишь SrCaCuO_3 заметно сильнее поглощает воду в инертной атмосфере по сравнению с отжигом в атмосфере воздуха (табл. 2). Это указывает на то, что стадия адсорбции воды ограничивает скорость проникновения ее в структуру в присутствии в атмосфере отжига кислорода. Также как и в других случаях, вхождение воды в структуру SrCaCuO_3 приводит к увеличению параметров решетки (табл. 2).

Полученные результаты свидетельствуют, что гидролитическая деградация купратов протекает только тогда, когда вода способна входить в структуру соединения, имеющего значительное количество упорядоченных кислородных вакансий ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (рис. 1, *d*), Sr_2CuO_3 , BaSrCuO_3 , $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{CuO}_{3.3}$). В противном случае, гидролиз протекает только на границах зерен. По-видимому, при этом образуется буферный слой из продуктов гидролиза, препятствующий дальнейшему взаимодействию с водой и полному гидролитическому разложению соединения, даже если в его состав входят такие активные элементы как Ba, Sr и La.

Схематично гидролитическое разложение купратов можно представить следующим образом:

1) диссоциация воды на поверхности зерна



2) образование оксидгидроксида



где \square_{O} — кислородная вакансия;

3) гидролитическое разложение оксидгидроксида после насыщения водой



Согласно данным рентгенографии, образуются и более сложные продукты гидролиза, например, $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$ [20].

4. Выводы

1. Купраты, не поглощающие кислород из газовой фазы при $t \leq 400^\circ\text{C}$, не способны поглощать и воду. Следовательно, OH^- –группа может входить только в кислородные вакансии. Вхождение воды в структуру соединения сопровождается возрастанием параметров решетки. В противном случае взаимодействие купратов с парами воды носит только поверхностный характер с образованием посторонних фаз на границах зерен. В отличие от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, исследованные нами бинарные купраты при взаимодействии с кислородом и водой не претерпевают фазовых переходов.

2. Плотноупакованные метакупраты, содержащие только плоскости Cu–O при атмосферном давлении не взаимодействуют как с кислородом, так и с водой. Взаимодействовать с активными компонентами газовой фазы способны только соединения, в которых имеются упорядоченные ряды кислородных вакансий.

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН Л.Н. Кузьминых за проведение химического анализа, а также В.А. Сазоновой и М.В. Чунтоновой за проведение рентгенографических измерений исследованных образцов.

Список литературы

- [1] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. ФММ **112**, 134 (2011).
- [2] O. Wada, T. Odaka, M. Wakata, T. Ogama, A. Yosidome. J. Appl. Phys. **68**, 5283 (1990).
- [3] Н.А. Зюзева, И.Б. Бобылев, Е.П. Романов. Материаловедение **5**, 18 (2011).
- [4] Z. Rupeng, M.J. Goringe, S. Myhra, P.S. Turner. Phil. Mag. A **66**, 491 (1992).
- [5] J.G. Tompson, B.G. Hyde, R.L. Withers, J.S. Anderson, J.D. Fitz Gerald, J. Bitmead, M.S. Paterson, A.M. Stewart. Mat. Res. Bull. **22**, 1715 (1987).
- [6] Ю.В. Блинова, С.Г. Титова, С.В. Сударева, Е.П. Романов. ФТТ **51**, 1041 (2009).
- [7] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. ФТТ **54**, 1256 (2011).
- [8] И.Б. Бобылев, Е.Г. Герасимов, Н.А. Зюзева. ЖЭТФ **142**, 535 (2012).
- [9] А.И. Головашкин. УФН **152**, 553 (1987).
- [10] R.J. Cava, R.V. van Dover, B. Barlogg, F.A. Rietman. Phys. Rev. Lett. **58**, 408 (1987).
- [11] Дж. Хьюи. Неорганическая химия. Химия, М. (1987). 696 с.
- [12] Г.В. Базуев, Г.П. Швейкин. Сложные оксиды элементов с дотраивающимися *d*- и *f*-оболочками. Наука, М. (1985). 237 с.
- [13] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, А.А. Левин, Ю.Ф. Шепелев, Ю.И. Смолин. ФТТ **44**, 2035 (2002).
- [14] H. Yang, Q.Q. Liu, F.Y. Li, C.Q. Jin, R.C. Yu. Physica C **467**, 59 (2007).
- [15] Q.Q. Liu, H. Yang, X.M. Qin, L.X. Yang, F.Y. Li, Y. Yu, R.C. Yu, C.Q. Jin, S. Uchida. Physica C **460–462**, 56 (2007).
- [16] A.C. Walters, T.G. Perring, J.S. Caux, A.T. Savici, G.D. Gu, C.C. Lee, C.W. Ku, I.A. Zaliznyak. Nature Phys. **5**, 867 (2009).
- [17] Л.А. Клинова, Н.В. Барковский, Н.В. Горская, С.А. Шевченко, К.В. Ван. СФХТ **5**, 1864 (1992).
- [18] М.А. Кривоглаз. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Наук. думка, Киев. (1983). 408 с.
- [19] L.A. Klinkova, N.V. Barkovskii, V.K. Fedotov, V.I. Nikolaichik. J. Sol. State Chem. **184**, 1834 (2011).
- [20] М.А. Augustyniak-Jablokow, Yu.V. Yablokov, I. Jacyna-Onyskiewicz, T.A. Ivanova, V.A. Shustov. Acta Phys. Polonica A **112**, 523 (2007).