

УДК 537.312.62

© 1990

## О ЗАРЯДОВОМ СОСТОЯНИИ МЕДИ В $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА $6 < y < 7$

*М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес*

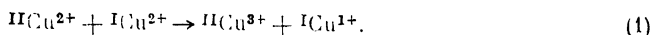
Диспропорционирование заряда ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( ${}^I\text{Cu}^{2+} + {}^{II}\text{Cu}^{2+} \rightarrow {}^I\text{Cu}^{1+} + {}^{II}\text{Cu}^{3+}$ ) начинается при  $y > 6.2$ , когда разность потенциалов Маделунга  $\Delta\varphi$  между узлами  ${}^I\text{Cu}^{2+}$  и  ${}^{II}\text{Cu}^{2+}$  становится равной энергии Хаббарда  $U$ . Затем в некотором интервале  $y$  сохраняется условие  $q\Delta\varphi = U$  и диспропорционирование (наряду с  $y$ ) определяет концентрацию дырок в слоях  ${}^{II}\text{CuO}_2$ . Обсуждаются опубликованные данные о зависимости электрических и магнитных свойств от  $y$ .

1. Зарядовое состояние меди в сверхпроводящих купратах определяет их магнитные и электрические свойства в нормальном и сверхпроводящем состоянии. В  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  [1] и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  [2] все ионы меди эквивалентны и их средний заряд в состоянии промежуточной валентности ( $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{1+}$  соответственно) определяется только химическим составом: уровнем легирования и нестехиометрией по кислороду (порядка 1 %). В  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , где Ln — лантанид или иттрий, область нестехиометрии по кислороду широка  $6 \leq y \leq 7$  [3, 4], так что средний заряд меди  $\langle z \rangle$  меняется от 1.67 до 2.33. Важно также, что в этих соединениях ионы меди находятся в неэквивалентном положении:  ${}^I\text{Cu}$  в цепочках  $\text{CuO}_m$  ( $m < 1$ ) и  ${}^{II}\text{Cu}$  в плоскостях  $\text{CuO}_2$ . Длина свободного пробега носителей тока в направлении оси  $c$ , найденная из подвижности, получается много меньше расстояния между  ${}^I\text{Cu}$  и  ${}^{II}\text{Cu}$ , а в плоскостях  $\text{CuO}_2$  — порядка расстояния между  ${}^{II}\text{Cu}$  [5]. Поэтому зарядовые состояния  ${}^I\text{Cu}$  и  ${}^{II}\text{Cu}$  следует рассматривать отдельно, так как обмен зарядами между  ${}^I\text{Cu}$  и  ${}^{II}\text{Cu}$  происходит медленнее, чем между ионами  ${}^{II}\text{Cu}$ .

В работе [6] зарядовое состояние ионов  ${}^I\text{Cu}$  и  ${}^{II}\text{Cu}$  рассматривалось исходя из постулата [7], что в ионном кристалле заряды ионов должны компенсироваться на минимальном расстоянии, т. е. заряд одного слоя должен компенсироваться в соседнем слое. При этом получилось, что ионы меди  ${}^{II}\text{Cu}^{3+}$  могут существовать одновременно с однозарядовыми ионами  ${}^I\text{Cu}^{1+}$ , что подтверждается экспериментом [8]. Однако свойства купратов, имеющих слои  $\text{TiO}$  и  $\text{BiO}$  [9], показывают, что возможно изменение заряда меди в слоях  $\text{CuO}_2$  за счет перетекания зарядов через нейтральный слой  $\text{BaO}$  ( $\text{SrO}$ ) [10]. Этот факт, а также новые экспериментальные данные по магнитным свойствам [5], побудили нас вернуться к вопросу об изменении зарядового состояния меди в  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  при изменении содержания кислорода.

2. Удобно начать обсуждение с состава  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ , так как при эквивалентном положении все ионы меди должны были бы находиться в состоянии  $\text{Cu}^{2+}$ . По аналогии с другими окислами  $\text{MeO}$  можно было бы ожидать, что в случае устойчивости ионов  $\text{Cu}^{2+}$  соединение должно быть антиферромагнитным изолятором Мотта—Хаббарда подобно  $\text{CuO}$  и  $\text{NiO}$ . В случае неустойчивости иона  $\text{Cu}^{2+}$  можно ожидать либо металлическую проводимость подобно  $\text{TiO}$ , либо образование сверхструктуры подобно  $\text{AgO} \rightarrow \text{Ag}_{0.5}^+\text{Ag}_{0.5}^{2+}\text{O}$ .

Известно [11], что устойчивость зарядового состояния иона определяется в первую очередь энергией Хаббарда в вакууме  $U_{\text{вак}}$ . В случае иона  $\text{Me}^{2+}$   $U_{\text{вак}} = I_3 - I_2$ , где  $I_3, I_2$  — третий и второй потенциалы ионизации свободного иона. Эксперимент показывает, что у  $3d$ -окислов граница устойчивости [11] лежит приблизительно при  $U_{\text{вак}} = 15$  эВ. У иона  $\text{Cu}^{2+}$   $U_{\text{вак}} = 16.5$  эВ, т. е. реакция диспропорционирования  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+} + \text{Cu}^{3+}$  не должна идти. Однако в случае неэквивалентных подрешеток возможно диспропорционирование за счет разности потенциалов Маделунга



Для состава  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  потенциалы Маделунга равны [12]:  $\varphi_M(1\text{Cu}^{2+}) = -20.42$ ,  $\varphi_M(11\text{Cu}^{2+}) = -28.30$  В. Такая большая разница в потенциалах Маделунга связана с тем, что слой  $1\text{Cu}^{2+}\text{O}_{0.5}$  имеет заряд  $1+$  на формульную единицу и такой же заряд имеет триплет  $11\text{Cu}^{2+}\text{O}_2 - \text{Y}^{3+} - 11\text{Cu}^{2+}\text{O}_2$ , отделенный от слоя  $1\text{Cu}^{2+}\text{O}_{0.5}$  нейтральными слоями  $\text{BaO}$ . С этой разностью потенциалов связано увеличение электростатической энергии  $\Delta H_s = -q\Delta\varphi_M/2$ . В нашем случае это довольно большая величина  $\Delta H_s \approx 4$  эВ на формульную единицу.

Разность потенциалов  $\Delta\varphi_M = 7.9$  эВ недостаточна для реакции диспропорционирования в вакууме ( $U_{\text{вак}} = 16.5$  эВ). Однако в кристаллах и растворах энергия Хаббарда значительно уменьшается за счет поляризации среды. Для оценки  $U$  в кристалле воспользуемся модифицированной формулой Борна [13]

$$U = U_{\text{вак}} - \frac{q^2}{2R_1} \left(1 - \frac{\gamma}{\epsilon_\infty}\right) - \frac{q^2}{2R_3} \left(1 - \frac{\gamma}{\epsilon_\infty}\right), \quad (2)$$

где  $R_1, R_2$  — физические [14] радиусы одно- и трехзарядного иона;  $\epsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость;  $\gamma \approx 0.8$  учитывает смещение ионов при поляризации. Для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в окисле при  $R_1 = 0.91$  Å,  $R_3 = 0.68$  Å и  $\epsilon_\infty = 4$  получаем  $U = 1.7$  эВ.<sup>1</sup>

Однако поляризуемость среды надо учесть и при вычислении потенциалов Маделунга, что сделать непросто. Для оценки предположим, что по сравнению с вакуумом разность потенциалов Маделунга просто уменьшается в  $\epsilon_\infty$  раз. Получаем,  $\Delta\varphi_M \approx 2$  В. По этой оценке получается, что диспропорционирование за счет разности потенциалов Маделунга в  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ , т. е. при  $y = 6.5$ , возможно. Это согласуется с экспериментом — этот состав имеет довольно высокую проводимость в нормальном состоянии и сверхпроводимость с  $T_c \approx 50$  К. Электроны перетекают из слоев  $11\text{CuO}_2$  в цепочки  $1\text{CuO}_{0.5}$  до тех пор, пока разность потенциалов Маделунга не станет равной  $U$ . По грубой оценке из  $\rho_{(ab)}$  [5] концентрация носителей в  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  составляет примерно 0.1 дырки на ион  $11\text{Cu}$ .

3. При содержании кислорода  $y = 6$ , т. е. в соединении  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ , часть кислорода в слое  $1\text{CuO}_m$  может сохраняться за счет образования вакансий в плоскостях  $\text{BaO}$  [16]. Магнитные и электрические свойства показывают, что в слоях  $\text{CuO}_2$  при  $y = 6$  вся медь находится в парамагнитном состоянии  $11\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ), а  $1\text{Cu}$  в диамагнитном состоянии с зарядом  $1+$ . Отрицательный заряд триплета  $11\text{Cu}^{2+}\text{O}_2^- - \text{Y}^{3+} - 11\text{Cu}^{2+}\text{O}_2^-$  компенсируется частично вакансиями кислорода в слоях  $\text{BaO}$  и частично преобладанием положительного заряда в слое  $1\text{CuO}_m$  при  $m < 0.5$ .

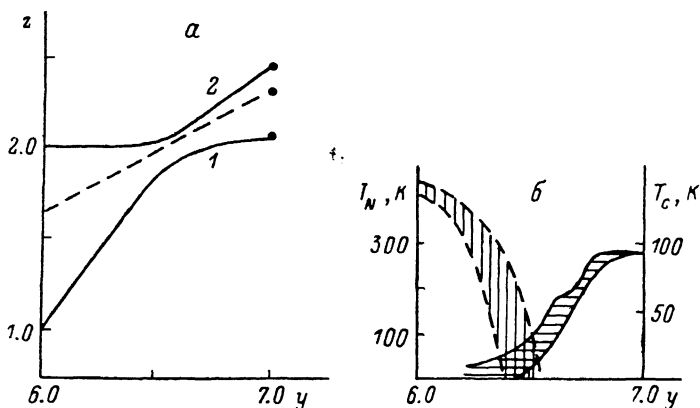
При увеличении концентрации кислорода  $y$  от 6.0 до 6.15 магнитные свойства ( $T_N$  и  $\mu$  в узлах  $11\text{Cu}$ ) не меняются [5]. Это указывает, что дырки ( $\text{Cu}^{3+}$ ) в слоях  $11\text{CuO}_2$  не появляются, но часть  $1\text{Cu}^{1+}$  переходит в  $1\text{Cu}^{2+}$ . Отсутствие  $11\text{Cu}^{3+}$  свидетельствует о том, что в этом диапазоне концентраций кислорода разность потенциалов между узлами  $1\text{Cu}^{2+}$  и  $11\text{Cu}^{2+}$  недостаточна для реакции (1).

При увеличении содержания кислорода от  $y = 6.0$  в первую очередь [16] уменьшается концентрация кислородных вакансий в слоях  $\text{BaO}$ , увели-

<sup>1</sup> Отметим, что в водном растворе из электродных потенциалов [15] получается  $U = 1.5$  эВ.

чиваются концентрация ионов  ${}^I\text{Cu}^{2+}$  и положительный заряд слоя  ${}^I\text{CuO}_m$ , увеличивается и разность потенциалов между слоями  ${}^I\text{CuO}_m$  и  ${}^{II}\text{CuO}_2$ . Когда она становится равной  $U$ , начинается реакция (1) с переходом электронов от  ${}^{II}\text{Cu}^{2+}$  на  ${}^I\text{Cu}^{2+}$ . При этом образуются дырки ( ${}^{II}\text{Cu}^{3+}$ ), приводящие к уменьшению  $T_N$  и росту электропроводности. При  $y=6.45$  3D-антиферромагнетизм исчезает и появляется сверхпроводимость, хотя имеются данные о сосуществовании антиферромагнетизма и сверхпроводимости вблизи  $y=6.35$  и  $6.2$  [17].

4. Рассмотрение диапазона  $6.5 < y < 7.0$  удобно начать с соединения  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , в котором можно выделить цепочки  ${}^I\text{CuO}$ , нейтральные слои  $\text{BaO}$  и триплет  ${}^{II}\text{CuO}_2 - \text{Y}^{3+} - {}^{II}\text{CuO}_2$ . Электростатическая энергия минимальна, когда поперечное поле в слоях  $\text{BaO}$  отсутствует, чему соответствует  $\langle z \rangle ({}^I\text{Cu}) = 2$  и  $\langle z \rangle ({}^{II}\text{Cu}) = 2.5$ . Реакция диспропорционирования (1) в этих условиях маловероятна, так как нет разницы в потенциалах между



слоями  ${}^{II}\text{CuO}_2$  и  ${}^I\text{CuO}_m$ , способной скомпенсировать энергию Хаббарда  $U$ . Можно предположить также перетекание электронов из слоя  ${}^I\text{CuO}_m$  в слой  ${}^{II}\text{CuO}_2$  с выравниванием концентрации  $\text{Cu}^{3+}$  в слоях. Однако этому будет препятствовать образующаяся при перетекании разность потенциалов. При уменьшении концентрации кислорода в слое  ${}^I\text{CuO}_m$  (при  $y < 7$ ) ионы  ${}^I\text{Cu}^{1+}$  образуются не сразу, а только тогда, когда разность потенциалов между слоями  ${}^I\text{CuO}_m$  и  ${}^{II}\text{CuO}_2$  достигнет величины  $U$ .

На рисунке, а показан основанный на приведенных рассуждениях предполагаемый характер изменения среднего заряда ионов  ${}^I\text{Cu}$  (1) и  ${}^{II}\text{Cu}$  (2); штрихи — средний заряд  $\langle z \rangle$  меди. На рисунке, б представлены экспериментальные кривые  $T_N(y)$  и  $T_c(y)$ ; заштрихованы области, в которые попадают экспериментальные значения  $T_N$  и  $T_c$ . На зависимости  $T_c(y)$  видны два довольно резких скачка  $T_c$ . Они не следуют из предлагаемого распределения зарядов  $n$ , возможно [18], связаны с упорядочением ионов кислорода в цепочках  ${}^I\text{CuO}_m$  при  $y=6.5$  ( $m=0.5$ ) и  $y=6.75$  ( $m=0.75$ ).

5. Остановимся еще на двух экспериментальных фактах, относящихся к магнитным свойствам  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

1) При нейтронографическом исследовании температурной зависимости среднего магнитного момента  $\mu(T)$  в антиферромагнитной фазе было обнаружено [5], что в диапазоне  $0.2 \leq y < 0.35$   $\mu$  не уменьшается монотонно при увеличении  $T$ , как следовало ожидать, а сначала растет. Поскольку антиферромагнетизм купратов чувствителен к концентрации дырок в слоях  $\text{CuO}_2$  [19], представляется заманчивым объяснить эту аномалию уменьшением концентрации дырок вследствие небольшого сдвига влево равновесия в реакции (1) с увеличением  $T$ . Такой сдвиг может быть вызван многими причинами, в том числе небольшим увеличением  $U$  с температурой.

2) Нейтронографические исследования показывают [5], что ионы  ${}^I\text{Cu}$  не участвуют в образовании антиферромагнитного порядка в интервале

$6.0 < y < 6.4$ , когда  $T_N > 0$ . Между тем, по нашим оценкам, при  $y = 6.4$  большая часть  $\text{Cu}$  должна находиться в парамагнитном состоянии ( ${}^1\text{Cu}^{2+}$ ). При этом, поскольку каждый ион  ${}^1\text{Cu}^{2+}$  сверхобменным взаимодействием через один ион  $\text{O}^{2-}$  связан с двумя ионами  ${}^{II}\text{Cu}^{2+}$ , он вполне мог бы принимать участие в 3D-антиферромагнетизме при  $T < T_N$ . Однако магнитное взаимодействие между ионами  ${}^{II}\text{Cu}$  по  $c$ , проявляющееся при  $T_N > 0$ , может быть значительно ослаблено большим расстоянием между триплетами  ${}^{II}\text{CuO}_2 - \text{Y} - {}^{II}\text{CuO}_2$ . По нашему мнению, магнитную пассивность ионов  ${}^1\text{Cu}^{2+}$  можно объяснить тем, что при  $y < 6.5$  ионы  ${}^1\text{Cu}^{2+}$  располагаются парами по обе стороны от ионов кислорода в цепочках; таким образом, каждый ион  ${}^1\text{Cu}^{2+}$  связан сверхобменным взаимодействием с двумя  ${}^{II}\text{Cu}^{2+}$  и одним  ${}^1\text{Cu}^{2+}$ . При образовании антисимметричного состояния между двумя соседними  ${}^1\text{Cu}^{2+}$  энергия понижается на  $3\mathcal{J}_{11}$  [20], где  $\mathcal{J}_{11}$  — обменный интеграл между  ${}^1\text{Cu}^{2+}$  в цепочке. При антиферромагнитном упорядочении между  ${}^1\text{Cu}^{2+}$  и всеми соседями энергия понижается на  $(\mathcal{J}_{11} + 2\mathcal{J}_{12})$ , где  $\mathcal{J}_{12}$  — интеграл обменного взаимодействия между  ${}^1\text{Cu}^{2+}$  и  ${}^{II}\text{Cu}^{2+}$ . Неспаренные электроны на ионах  ${}^{II}\text{Cu}$  имеют волновую функцию  $(x^2 - y^2)$ , а на ионах  ${}^1\text{Cu} - (y^2 - z^2)$ . Поэтому следует ожидать, что магнитное взаимодействие вдоль плоскостей  ${}^{II}\text{CuO}_2$  и цепочек  ${}^1\text{CuO}$  будет больше, чем поперек слоев, т. е.  $\mathcal{J}_{11} > \mathcal{J}_{12}$ , и образование диамагнитных пар между  ${}^1\text{Cu}^{2+}$  будет выгоднее, чем их участие в 3D-антиферромагнетизме.

6. В продолжение темы о роли ионов  ${}^1\text{Cu}^{2+}$  в сверхпроводимости отметим следующее. АФ-взаимодействие в слоях  $\text{CuO}_2$  очень сильно — ему отводится главная роль в магнитных теориях спаривания в купратах [21, 22]. Но для образования трехмерного сверхпроводящего состояния необходимо взаимодействие между слоями  $\text{CuO}_2$ . В структуре  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  антиферромагнитное взаимодействие между  $\text{Cu}^{2+}$ , перпендикулярное слоям, должно быть значительно сильнее, чем в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , так как ионы меди в  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  отделены друг от друга всего одним  $\text{O}^{2-}$ .<sup>2</sup> Но эксперимент показывает, что, наоборот, ионы  ${}^1\text{Cu}^{2+}$  не участвуют в образовании АФ-состояния в  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  [5], в то время как в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  в АФ-фазе участвуют все ионы меди [24]. Это можно объяснить образованием диамагнитных пар с участием двух ионов  ${}^1\text{Cu}^{2+}$ , разделенных  $\text{O}^{2-}$ .

Однако при увеличении содержания кислорода в цепочках  ${}^1\text{CuO}_m$  ( $m > 0.5$ ) условия конкуренции между диамагнитным спариванием и АФ-упорядочением ионов  ${}^1\text{Cu}^{2+}$  должны становиться более благоприятными для антиферромагнетизма, поскольку у  ${}^1\text{Cu}^{2+}$  появляются вторые АФ-партнеры в соседних цепочках  ${}^1\text{CuO}_m$ . Дырки разрушают АФ-фазу, однако и после разрушения фазы Нееля остаются АФ-флуктуации — ближний АФ-порядок, которого, по-видимому, оказывается достаточно для магнитного спаривания. Поэтому представляется возможным, что в СП-фазе ионы  ${}^1\text{Cu}^{2+}$  играют более активную роль, чем в АФ-фазе при малых содержаниях кислорода, обеспечивая более сильную связь между слоями  $\text{CuO}_2$  в  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $y \rightarrow 7$ ), чем в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , и соответственно более высокое  $T_c$ .

7. Подведем некоторые итоги. Диспропорционирование заряда ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  связано с неэквалентностью положения ионов меди в плоскостях  ${}^{II}\text{CuO}_2$  и в цепочках  ${}^1\text{CuO}_m$ . Оно начинается, когда разность электростатических потенциалов между узлами  ${}^1\text{Cu}$  и  ${}^{II}\text{Cu}$  становится равной энергии Хаббарда, а затем сама реакция диспропорционирования  ${}^1\text{Cu}^{2+} + {}^{II}\text{Cu}^{2+} \rightarrow {}^1\text{Cu}^{+1} + {}^{II}\text{Cu}^{3+}$  поддерживает эту разность потенциалов равной  $U$ .

Но энергия Хаббарда  $U$  в решетке может зависеть от многих параметров: стехиометрии по кислороду ( $y$ ), температуры, ближнего магнитного порядка, перехода в сверхпроводящее состояние и пр. Соответственно

<sup>2</sup> АФ-взаимодействие между  $\text{Cu}^{2+}$  в соседних слоях  $\text{CuO}_2$  в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  не равно нулю только за счет орторомбического искажения высокотемпературной тетрагональной фазы [23].

должна меняться в зависимости от этих параметров и концентрация носителей тока (дырок) в слоях  $^{12}\text{CuO}_2$ , которая определяет электрические и магнитные свойства  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  в нормальной и сверхпроводящей фазах. Качественная картина изменения зарядов ионов меди при изменении содержания кислорода ( $6 < y < 7$ ) показана на рисунке. Она согласуется с изменением магнитных и электрических свойств материала. Более точное рассмотрение сделать трудно, так как в решетке  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  электрическое поле в узлах решетки не равно нулю. Это поле вызывает не только смещение ионов, которое определяется из структурного анализа, но и поляризацию ионов. Вследствие этого потенциалы Маделунга, вычисленные без учета поляризации ионов [12], могут сильно отличаться от истинных. Диспропорционирование заряда возможно и в других купратах с неэквивалентными узлами меди.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Bednorz J. G., Müller A. K. // *Z. Phys.* 1986. V. B64. N 2. P. 189—194.
- [2] Tokura Y., Takagi H., Uchida S. // *Nature*. 1989. V. 337. P. 345—347.
- [3] Wu M. K., Ashburn J. B., Torng C. J. e. a. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. N 9. P. 908—910.
- [4] Sava R. J., Batlogg B., Dover R. B. e. a. // *Phys. Lett.* 1987. V. 58. N 16. P. 1676—1679.
- [5] Petitgrand D., Collin G. // *Physica C*. 1988. V. 153—156. P. 192—193.
- [6] Красинькова М. В., Мойжес Б. Я. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 10. С. 2905—2909.
- [7] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1. 408 с.
- [8] Fontaine A., Flank A. M., Dartyge E. e. a. // *J. Less-Comm. Metals*. 1989. V. 148. N 1—2. P. 97—108.
- [9] Shimakawa Y., Kubo Y., Manako T. e. a. // *Physica C*. 1988. V. 156. N 1. P. 97—102; Wu P. T., Liu R. S., Liang J. M. e. a. // *Physica C*. 1988. V. 156. N 1. P. 109—112.
- [10] Красинькова М. В., Мойжес Б. Я. // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 6. С. 270—273.
- [11] Мойжес Б. Я., Драбкин И. А. // *ФТП*. 1981. Т. 15. № 4. С. 625—648.
- [12] Kondo J., Assi Y., Nagai S. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1988. V. 57. N 12. P. 4334—4332.
- [13] Мойжес Б. Я., Супрун С. В. // *ФТТ*. 1985. Т. 27. № 7. С. 2045—2051.
- [14] Вайнштейн Б. К., Фридкин А. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 2. 360 с.
- [15] Latimer W. M. *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*. N. Y.: Prentice—Hall, Inc., 1952. 392 p.
- [16] Jorgensen J. D., Veal B. W., Kwok W. K. e. a. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. N 10. P. 5731—5734; Luke G. M., Kiefl R. F., Brewer J. H. e. a. // *Physica C*. 1988. V. 153—155. P. 759—760.
- [17] Mazaki H., Ueda Y., Aihara Y. e. a. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1989. V. 28. N 3. P. L368—L370.
- [18] Rao C., Raveau B. // *J. Acc. Chem. Res.* 1989. V. 22. N 3. P. 106—113.
- [19] Yamada K., Kudo E., Endoh Y. e. a. // *Sol. St. Comm.* 1987. V. 64. N 5. P. 753—756; Johnston D. C., Sinha S. K., Jacobson A. J. e. a. // *Physica C*. 1988. V. 153—155. P. 572—577.
- [20] Фейнман Р. Статистическая механика М.: Мир, 1978. 408 с.
- [21] Anderson P. W. // *Science*. 1987. V. 235. P. 1196—1201.
- [22] Izuyama T. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1987. V. 56. N 12. P. 4247—4250; 1988. V. 57. N 1. P. 34—37.
- [23] Красинькова М. В., Мойжес Б. Я. // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 6. С. 268—270.
- [24] Kastner M. A., Birgeneau R. J., Thurston T. R. e. a. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. N 10. P. 6636—6640.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
15 августа 1989 г.  
В окончательной редакции  
20 октября 1989 г.