

УДК 538.945 + 536.7

© 1992

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ СОСТАВОВ $Y-Ba-Cu-O$ , ПОДВЕРГНУТЫХ ВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКЕ

*В. М. Егоров, Ю. М. Байков, В. А. Берштейн, В. А. Рыжов,  
Ю. П. Степанов, Ф. А. Чудновский*

Методами ДСК, ИКС и магнитных измерений исследован ряд систем  $Ba_2YCu_3O_y$  при вариации кислорода ( $y = 5.9-6.9$ ) за счет его химического извлечения из образцов обработкой в  $H_2$  при 470—490 К. При нагревании в атмосфере азота и неизменном содержании кислорода в образце в ходе калориметрических опытов обнаружены экзотермические эффекты в диапазоне температур 450—800 К. Показан экстремальный характер зависимости  $\Delta H(y)$  с максимумом при  $y = 6.5$ . Кинетические измерения и спектроскопические данные показали, что причиной эффектов являются как кинетически независимые (аррениусовские), так и кооперативные перестроения в неравновесной кислородной подсистеме тела.

В настоящее время есть основания полагать, что на параметры сверхпроводящего перехода, параметры решетке и физические свойства нормальной фазы  $YBa_2Cu_3O_y$  существенное влияние оказывает не только содержание кислорода ( $y$ ), но и способ (режим) извлечения кислорода из образцов купрата бария-иттрия. Связано это, по-видимому, с частичным изменением позиций атомов O и вакансий в решетке при различных режимах обработки, что отражается на электронных свойствах системы.

Обычный способ регулирования содержания кислорода основывается на высокотемпературном (ВТ) отжиге ( $T > 500^\circ C$ ) образцов с  $y = 7$  в атмосфере с пониженным давлением  $O_2$ . Уменьшение  $y$  при этом происходит преимущественно за счет удаления кислорода из цепочек, в которые выстраиваются атомы O (1) при  $y = 7$  (ромбическая фаза), в то время как в плоскостях Cu (2)—O (2)/O (3) и в мостиковых позициях O (4) кислород сохраняется [1]. Существенным при ВТ отжиге является то обстоятельство, что удаление кислорода из цепочек сопровождается увеличением межслойных расстояний при относительном смещении O (4) от Cu (2) к Cu (1) [2].

Низкотемпературный (НТ) метод извлечения кислорода, основанный на удалении кислорода из образца диводородом при температурах ( $T = 170-200^\circ C$ ) [3], практически не изменяет параметр с решетки и ромбичность сохраняется вплоть до  $y = 6.3$  [4]. Однако последующий отжиг при повышенной температуре (более  $400^\circ C$ ) с сохранением  $y$  увеличивает  $c$ , устремляя его к значениям, известным из литературы, и приводя к переходу в тетрагональную фазу при  $y < 6.5$ . Следовательно, перестройка структуры  $YBa_2Cu_3O_y$ , обусловленная уменьшением  $y$  и приводящая к увеличению межслойных расстояний, затормаживается при  $T < 400^\circ C$ . Можно предполагать, что при НТ извлечении кислорода возникает метастабильное состояние, релаксацию которого к равновесному можно наблюдать, повысив температуру.

В настоящей статье, являющейся продолжением [5], приводятся результаты калориметрических, спектроскопических и магнитных исследований релаксационных процессов, происходящих в водородом обработанных (ВО) образцах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  при их нагревании.

## Материалы и методика исследования

Образцы  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$  изготавливались по керамической технологии из оксидов иттрия и меди и карбоната бария [6] в виде порошка и затем отжигались при  $400^\circ\text{C}$  в среде кислорода до концентрации  $y = 6.93$ . Эти образцы с удельной поверхностью  $0.2 \text{ м}^2/\text{г}$  являлись исходными для получения образцов с переменным  $y$ .

Вариация концентрации кислорода ( $y$ ) достигалась обработкой водородсодержащей смесью при  $470\text{--}490 \text{ К}$ , приводящей к химическому извлечению атомов кислорода из решетки  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$  [3]. Значение  $y$  варьировалось в пределах  $6.8\text{--}5.9$ . Контроль за содержанием кислорода в образцах осуществлялся взвешиванием с точностью  $\Delta y = 0.01$ .

Исходные образцы  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$  с содержанием кислорода  $y = 6.85\text{--}6.93$  имели  $T_c = 92 \text{ К}$  с шириной сверхпроводящего перехода не более  $5 \text{ К}$ , по данным измерения проводимости и диамагнитной восприимчивости. При значительном уменьшении концентрации кислорода в результате водородной обработки сверхпроводящие свойства сохраняются вплоть до значений  $y = 6.3$  [3, 4].

Тепловые свойства исследуемых образцов определялись по кривым ДСК, полученным на калориметре DSC-2 Perkin—Elmer в атмосфере азота при нагревании в диапазоне температур  $400\text{--}850 \text{ К}$  со скоростями  $\nu = 5\text{--}40 \text{ град/мин}$ . Шкала теплового потока (теплоемкости) калибровалась по теплоемкости сапфира, а температурная шкала — по точкам плавления свинца ( $T_{\text{пл}} = 600.5 \text{ К}$ ) и твердофазного перехода в  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $T_{\text{пл}} = 858.2 \text{ К}$ ).

Для увеличения чувствительности и точности определения величин тепловых эффектов  $\Delta H$  общая теплоемкость исследуемого образца компенсировалась использованием в качестве эталона (во второй камере) аморфного кварца.

ИК спектры поглощения поликристаллических образцов  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$  были измерены в диапазоне  $250\text{--}700 \text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре Perkin—Elmer-577. Порошкообразные образцы размером частиц не более  $10 \text{ мкм}$  запрессовывали при  $150^\circ\text{C}$  в полиэтилен. Весовое соотношение поликристаллов и полиэтилена равнялось  $1 : 50$ .

Магнитные измерения проводились по методике, изложенной в [3].

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые ДСК образцов  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$  с разным содержанием кислорода, полученных водородной обработкой. Видно, что при их нагревании в диапазоне температур  $450\text{--}800 \text{ К}$  наблюдается двухстадийный процесс тепловыделения (пики с максимумами  $T_{\text{max1}}$  и  $T_{\text{max2}}$ ). Экзотермические эффекты необратимы и при повторном сканировании отсутствуют (штриховые линии). Изменение энтальпии  $\Delta H$  пропорционально площади между кривыми ДСК, полученными при I и II сканированиях.

Взвешивание образцов до и после завершения тепловыделения указало на неизменность веса и соответственно содержания кислорода в образцах. Дополнительные специальные опыты, аналогичные проведенным в работе [5], также подтвердили невозможность объяснения экзотермических эффектов абсорбцией образцами кислорода. Иначе говоря, данные экзотермические эффекты не связаны с процессами взаимодействия исследуемых веществ с газовой средой, а характеризуют энергетические изменения в результате неких

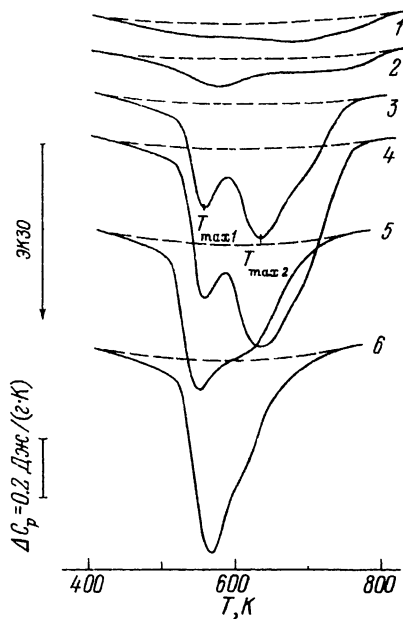


Рис. 1. Кривые ДСК гидрированных образцов  $Ba_2YCu_3O_y$  с различным содержанием кислорода:  $y = 6.77$  (1), 6.73 (2), 6.66 (3), 6.46 (4), 6.10 (5) и 5.90 (6).

Скорость нагревания 40 град/мин. Штриховые линии — повторное нагревание.

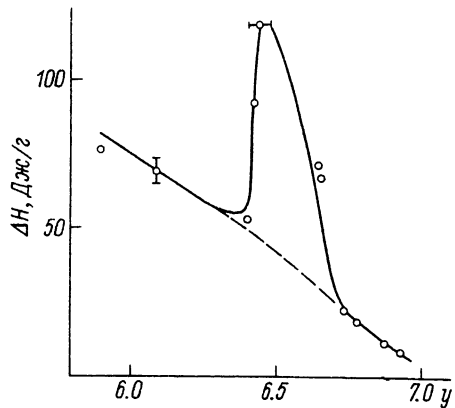


Рис. 2. Зависимость тепловыделения — площади экзотермических пиков на кривых ДСК гидрированных образцов  $Ba_2YCu_3O_y$  от содержания кислорода ( $y$ ).

перестроений непосредственно в твердой фазе, высвобождение латентной энергии, запасенной в результате химической обработки.

По окончании экзотермических эффектов на кривых ДСК дальнейшее нагревание приводит, как правило, к появлению широких эндотерм. Соответствующий им процесс связан с выделением из образцов кислорода и действительно сопровождается уменьшением их веса. В нашей работе этот процесс не исследовался, и для его предотвращения нагревание прекращалось по завершении экзотермического процесса.

Рис. 1 показывает, что уменьшение концентрации кислорода в образцах приводит к непрерывному росту интенсивности пика, отвечающего I стадии процесса тепловыделения. Интенсивность же пика, соответствующего II стадии, изменяется подобно тому, как это имеет место для одностадийного аррениусовского процесса тепловыделения на закаленных образцах [5], т. е. интенсивность пика с  $T_{max2}$  наибольшая при  $y = 6.5$ .

Характерный вид имеет зависимость  $\Delta H(y)$ . Как видно из рис. 2, по мере снижения концентрации кислорода в образцах, подвергнутых ВО, наблюдается монотонный рост  $\Delta H$  за счет I стадии процесса выделения тепла и резкий пик  $\Delta H$  на этом фоне при  $y = 6.4-6.7$  за счет тепловыделения на II стадии процесса. Максимальный эффект  $\Delta H = 115$  Дж/г приходится на  $y = 6.45$ .

Нами было обнаружено, что при разных режимах ВО образцов  $Ba_2YCu_3O_y$  нагревание их в калориметре сопровождается либо двухстадийным, либо одностадийным (как для закаленных образцов) экзотермическим эффектом; последнее было характерно для образцов, обработанных водородом при более высоких температурах.

Рис. 3 указывает на возможность отдельного наблюдения стадий процесса тепловыделения в исследуемых образцах  $Ba_2YCu_3O_y$ . Видно, что нагревание

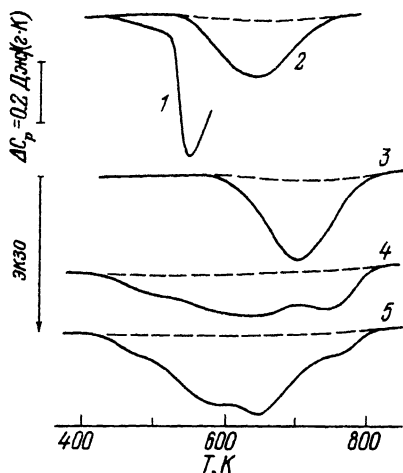


Рис. 3. Кривые ДСК образцов  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ , обработанных в  $\text{H}_2$  (1—3) и  $\text{CO}$  (4, 5).

Скорость нагрева 20 град/мин. Штриховые линии — повторное нагревание. 1 — исходный ( $y=6.45$ ), нагревание до 580 К; 2 — то же, II сканирование; 3 — то же, что 1, плюс выдержка в течение 5 мин в жидком гелии; 4 —  $y=6.56$ ; 5 —  $y=6.26$ .

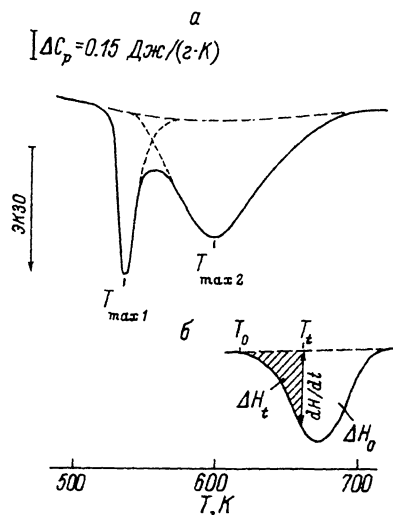


Рис. 4. Кривые ДСК гидрированного образца  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.66}$ , полученные при нагревании со скоростью 5 град/мин (а), и схематическое изображение кривой ДСК для расчета кинетических параметров процесса тепловыделения (б).

лишь до 580 К позволяет фиксировать эффект, отвечающий I стадии процесса, а повторное нагревание этого образца — только II стадию (кривые 1, 2).

Примечательно, что последнее достигается кардинально иным путем — кратковременной выдержкой ВО образцов в жидком гелии (кривая 3). Этот интересный факт требует дальнейшего исследования. Отметим лишь, что охлаждение  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$  до низких температур действительно может приводить к изменениям в свойствах этих материалов, обнаруживаемым с помощью ДСК и других методов и связанным с нестабильностью кислородной подсистемы [7, 8].

Кривые 4 и 5 на рис. 3 указывают на дальнейшее усложнение процесса тепловыделения в образцах, химическое извлечение кислорода из которых производилось другим восстановителем — окисью углерода  $\text{CO}$ . Экзотерма в этом случае включает четыре перекрывающиеся пика.

При определении кинетических параметров двухстадийного экзотермического процесса использовалась методика обработки данных, применяемая при анализе химических реакций [9]; исходили из кривой ДСК, полученной при скорости нагревания 5 град/мин, когда перекрывание экзопиков невелико (рис. 4).

Кинетическое уравнение реакции можно записать в виде (1):

$$d\alpha/dt = K(T)(1 - \alpha)^n, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — степень конверсии,  $n$  — порядок реакции,  $K(T)$  — константа скорости. При этом по уравнению Аррениуса

$$K(T) = Z \exp(-Q/RT), \quad (2)$$

где  $Z$  — предэкспоненциальный множитель, а  $Q$  — энергия активации процесса.

В ДСК роль переменной  $\alpha$  выполняет отношение  $\Delta H_t/\Delta H_0$ , где  $\Delta H_t$  — теплота процесса, выделившаяся за время  $t$  в температурном диапазоне  $T_0$ — $T_t$  (отвечает заштрихованной площади пика на рис. 4, б), а  $\Delta H_0$  — общий экзотермический

эффект процесса (площадь всего пика). Скорость конверсии  $da/dt$  в уравнении (1) эквивалентна тепловому потоку  $dH/dt$ , нормированному на общую теплоту процесса  $\Delta H_0$ , т. е.

$$\frac{1}{\Delta H_0} \frac{dH}{dt} = K(T) (1 - \Delta H_t / \Delta H_0)^n. \quad (3)$$

Это позволяет по экспериментальной кривой ДСК (известным  $dH/dt$ ,  $\Delta H_t$  и  $\Delta H_0$ ) рассчитать зависимость  $K(T)$ .

Путем подбора значения  $n$ , отвечающего линейному характеру этой зависимости в аррениусовских координатах  $\ln K(1/T)$ , определяется энергия активации  $Q$  по соотношению  $Q = -Rd \ln K/d(1/T)$ . Прямая  $\ln K(1/T)$  отсекает на оси ординат отрезок, равный  $Z$ .

Приведенная методика расчета кинетических параметров пригодна для описания многостадийного процесса, каждая из стадий которого подчиняется соотношению (2). Необходимым условием для этого является проведение процедуры разделения пиков с подбором параметра  $n$  при сохранении линейности зависимости  $\ln K(1/T)$  во всем диапазоне температур.

На рис. 5 представлены такие зависимости для  $\ln K_1$  и  $\ln K_2$ , полученные в результате разделения экзотермы двухстадийного процесса указанным на рис. 4, а образом; оказалось, что при этом  $n=2$ . Зависимость  $K_1(T)$  соответствует константе скорости первой стадии процесса (пик с  $T_{\max 1}$ ), а зависимость  $K_2(T)$  — второй стадии (пик с  $T_{\max 2}$ ). Значения кинетических параметров, рассчитанные по линейным зависимостям  $\ln K(1/T)$ , приведены на рис. 5.

Оказалось, что энергия активации II стадии тепловыделения совпадает с энергией активации перестроения неравновесной кислородной подсистемы в закаленных образцах  $Ba_2YCu_3O_y$  [5], где эффект определялся подвижностью кислородных вакансий с возможным образованием вакансионных кластеров в цепочках [10]. Величина предэкспоненциального фактора для этой стадии процесса указывает на взаимонезависимый (некоррелированный) характер движения кинетических единиц — кислородных вакансий.

Стадия I процесса тепловыделения связана с коррелированным (кооперативным) движением кинетических единиц. Об этом свидетельствует полученное в результате расчета высокое значение предэкспоненциального фактора  $Z$ , на много превосходящее физически понятный частотный фактор в уравнении Аррениуса. Уравнение Аррениуса при этом может выполняться и, как показывают приведенные данные, выполняется в нашем случае. Однако энергия активации, рассчитанная по температурной зависимости константы скорости реакции теп-

ловыделения для кооперативного процесса, не имеет физического смысла постоянного потенциального барьера и называется «эффективной»; ее величина отражает степень взаимодействия участвующих в коррелированном движении кинетических единиц [9].

Представляло интерес выяснить, какие изменения в структуре и сверхпроводящих свойствах вызывает различный режим отжига образцов, подвергнутых ВО. С этой целью были приготовлены образцы состава  $y = 6.57 \pm 0.05$ , что близко к

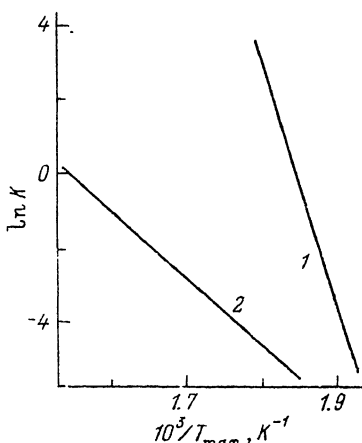


Рис. 5. Температурные зависимости констант скорости первой (1) и второй (2) стадий процесса, представленного на рис. 4, а. Значения  $Q$  (эВ),  $Z$  и  $n$  соответственно: 5.8,  $10^{53.6}$ , 2 (1); 1.6,  $10^{12.4}$ , 2 (2).

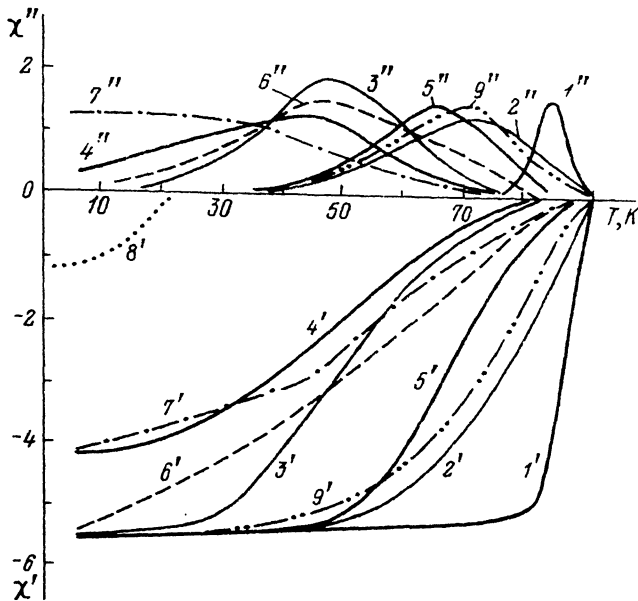


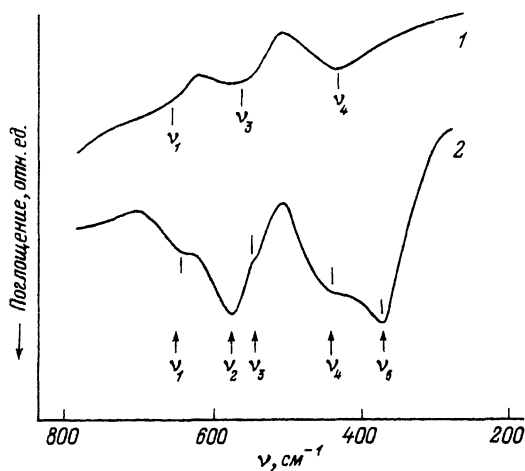
Рис. 6. Изменение составляющих диамагнитной восприимчивости образцов  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.55}$ , полученных при разных условиях водородной обработки (1—5) или отжига после водородной обработки (6—7).

$\chi'$  и  $\chi''$  — вещественная и мнимая части в произвольных единицах, приведенных к одному значению веса. 1 — 240 °C,  $\text{H}_2$ , 100 ч; 2 — 250 °C,  $\text{H}_2$ , 40 ч; 3 — 260 °C,  $\text{H}_2$ , 26 ч; 4 — 290 °C,  $\text{H}_2$ , 12 ч; 5 — 310 °C,  $\text{H}_2$ , 2 ч; 6 — получен как Ni + отжиг 310 °C, вакуум, 1 ч; 7 — получен как Ni + отжиг 310 °C, вакуум, 5 ч; 8 — получен как Ni + отжиг 400 °C, вакуум, 1 ч; 9 — получен как Ni + отжиг 250 °C, вакуум, 10 ч.

максимальному тепловому эффекту. Было сделано две группы экспериментов. В первой образцы были получены обработкой в водороде при температуре 510 К шесть образцов, после чего пять из них отжигались изотермически при разных температурах и (или) разное время. На рис. 6 приведены кривые реальной и мнимой частей диамагнитной восприимчивости этих образцов. При отжиге при температуре ниже или около 570 К, при которой на кривых ДСК наблюдали окончание первой стадии, температура появления диамагнитного сигнала оставалась на уровне 80—85 К, а при нагреве выше 630—670 К резко уменьшалась до значений 20 К и меньше, что характерно для образцов того же состава и той же технологии, полученных термовакуумной обработкой [11]. Этот результат, естественно, не отличается от данных [4]. Новым результатом является эволюция кривых диамагнетизма ниже  $T_c$ : уменьшение величины сигнала и сдвиг максимума мнимой части  $\chi''$  в сторону более низких температур с увеличением времени и (или) температуры отжига, что свидетельствует как об изменениях в микроструктуре (системе джозефсоновских связей, например) образца в целом, так и об изменениях в объеме образца.

Вторая группа образцов представляла керамику с кислородным составом также 6.57, но они были получены при разных температурах обработки и соответственно разных скоростях извлечения. Как видно из рис. 6, при более низких температурах (520, 530, 550, 560 К) понижение температуры реакции с  $\text{H}_2$  делает фронт более крутым, а максимум мнимой части  $\chi''$  сдвигается в сторону более высоких температур, но между 560 и 580 К такой закономерности нет. По-видимому, резкое повышение скорости реакции замедляет эффект отжига I стадии и «сохраняет» более крутой фронт  $\chi'(T)$  и расположение  $\chi''_{\text{max}}$  ближе к 90 К.

Рис. 7. Спектры поликристаллов  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$  ромбической,  $y = 6.83$  (1) и тетрагональной,  $y = 6.38$  (2) структуры.



Полученный результат указывает на прямую связь между диамагнитными свойствами и кооперативным процессом на I стадии тепловыделения.

Как известно, кислороду O(4) обычно отводится решающая роль в процессе переноса заряда между цепочками  $\text{Cu}(1)\text{—O}$  и плоскостями  $\text{Cu}(2)\text{—O}$  [12]. Следовательно, выделение энергии в первом (кооперативном) процессе с  $T_{\text{max1}}$  можно предположительно связать с пове-

дением мостиковых атомов кислорода O(4) на линии  $\text{Cu}(1)\text{—O}(4)\text{—Cu}(2)$  и его окружением, составляющим корреляционную область. Итогом релаксации в этом случае может быть преодоление барьера между двумя потенциальными минимумами [13–16], т. е. перескок атомов O(4) в нижележащее энергетическое состояние и специфическая кластеризация кислородных вакансий, созданных в ходе специфической водородной обработки. Детальное обсуждение этого вопроса — предмет дополнительных экспериментальных исследований и отдельной статьи.

Определенная информация в этом плане была получена в работе по ИК спектрам поглощения поликристаллических образцов  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ , измеренным в диапазоне  $250\text{—}700\text{ см}^{-1}$ . На рис. 7 приведены спектры негидрированных поликристаллов орторомбической структуры ( $y = 6.83$ , при  $T < 90\text{ К}$  находятся в сверхпроводящем состоянии) и несверхпроводящей структуры ( $y = 6.38$ ), полученной отжигом первых при  $600\text{ °C}$  в бескислородной атмосфере. Полосы поглощения в данном спектральном диапазоне характеризуют колебания связей  $\text{Cu—O}$  и имеют следующее отнесение [17, 18]:

$\nu_1 = 620\text{—}640\text{ см}^{-1}$  — валентные колебания  $\text{Cu—O}$  в цепях;  $\nu_2 = 580\text{—}590\text{ см}^{-1}$  — симметричные валентные колебания  $\text{Cu—O}$  в плоскостях для тетрагональной структуры; при  $591\text{ см}^{-1}$  валентные колебания  $\text{Cu1—O1}$  при  $k \neq 0$  [19];  $\nu_3 = 575\text{—}560\text{ см}^{-1}$  — валентные асимметричные осевые колебания  $\text{Cu—O}$  для ромбической структуры;  $\nu_4 = 410\text{—}440\text{ см}^{-1}$  — деформационные колебательные моды в  $\text{Cu—O}$  — в цепях;  $\nu_5 = 360\text{ см}^{-1}$  — то же в плоскостях, для тетрагональной структуры.

Из рис. 7 видно, что переход от орторомбической к несверхпроводящей структуре сопровождается сильным изменением ИК спектра, приводя к возникновению интенсивных полос  $\nu_2$  и  $\nu_5$ . В работах [20, 21] полосу  $\nu_2$  и ее рост, наблюдаемый по мере удаления из образцов кислорода при высокотемпературном отжиге, связывают с ростом числа кислородных вакансий в плоскостях  $\text{Cu—O}$ , а в [19] и с разупорядоченностью положения O1 и O5 атомов в этих условиях. В спектре орторомбической фазы заметными являются полосы поглощения  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$ .

На рис. 8 приведены спектры образцов  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.38}$ , в которых дефицит кислорода достигнут путем гидрирования в указанных выше «мягких» условиях. Видно, что спектр гидрированного образца достаточно специфичен.

Прежде всего, полученный образец, несмотря на низкое значение  $y = 6.38$ , действительно сохраняет в основном орторомбическую структуру и характеризуется высокой степенью заполнения плоскостей  $\text{Cu—O}$  кислородом: на это указывает отсутствие в спектре полосы  $\nu_2 = 590\text{ см}^{-1}$ , что согласуется с наблюдаемым

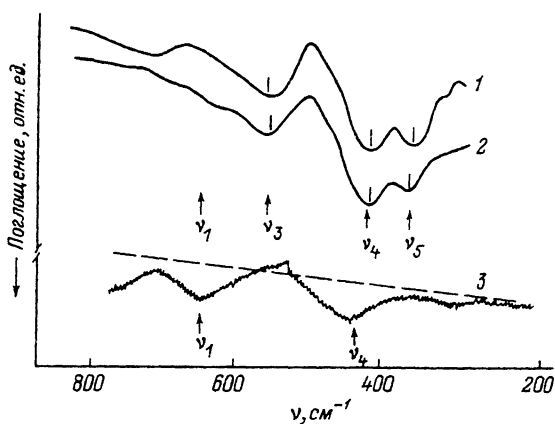


Рис. 8. Спектры гидрированных поликристаллов  $Ba_2YCu_3O_{6.38}$  до (1) и после нагревания до 600 К в среде азота (2), а также их дифференциальный спектр (3 — б — а).

сохранением гидрированным образцом при  $y=6.38$  достаточно высокой  $T_c = 80$  К [4]. Следовательно, процесс удаления кислорода в процессе гидрирования практически не затрагивает плоскости Cu—O. Вместе с тем присутствие полосы  $\nu_5 = 440$   $cm^{-1}$  и соответственно  $\nu_1 = 640$   $cm^{-1}$ , хотя и слабее выраженной, чем в случае образца, прошедшего высокотемпературный отжиг (рис. 7), свидетельствует о наличии кислородных вакансий в цепях гидрированного образца.

Отжиг гидрированного образца при 600 К в бескислородных условиях, т. е. в условиях, близких к режиму его нагревания в калориметре, сопровождающегося двухступенчатым «выбросом» энергии, приводит лишь к небольшим изменениям в спектре (рис. 8). В этих условиях, когда сохраняется  $y = const$ , в образце не происходит заметных изменений структуры, и степень его орторомбичности не уменьшается. Дифференциальный спектр с применением машинной обработки позволил уловить лишь небольшое возрастание поглощения при 640 и 440  $cm^{-1}$  (дальнейшее разупорядочение цепей) и низкочастотный сдвиг полосы  $\nu_3$ , свидетельствующий о начале увеличения параметра  $c$ .

Поскольку среднее содержание кислорода в образце после нагревания до 600 К изменялось незначительно, последнее можно объяснить указанным выше перемещением мостиковых кислородных атомов.

Следовательно, спектроскопические данные по меньшей мере не противоречат исходной позиции о структуре гидрированного образца и о динамике кислородной подсистемы в нем.

#### Список литературы

- [1] Jorgensen J., Beno M. A., Hinks D. G. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 3731—3736.
- [2] Cava R. J., Battlogg B., Sunchine S., Siegrist T., Fleming R., Rabe K. // Physica C. 1988. V. 156. P. 523—526.
- [3] Байков Ю. М., Шохор С. Л., Чудновский Ф. А., Степанов Ю. П., Филатов С. К., Горская М. Г. // Сверхпроводимость. 1990. Т. 3. № 9. С. 2090—2094.
- [4] Байков Ю. М., Филатов С. К., Семин В. В., Горская М. Г., Шохор С. Л. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 3. С. 76—79.
- [5] Егоров В. М., Байков Ю. М., Берштейн В. А., Грачева Т. В., Степанов Ю. П., Филатов С. К., Чудновский Ф. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 2970—2975.
- [6] Грабой И. Э., Кауль А. Р., Метлин Ю. Г. // Химия твердого тела. ВИНТИ АН СССР. 1989. Т. 6. 142 с.
- [7] Берштейн В. А., Гурьянов А. А., Егоров В. М., Мастеров В. М., Мясников Д. А., Федоров А. В., Хахаев И. А., Чудновский Ф. А., Шадрин Е. Б. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 221—228.
- [8] Гусаковская И. Г., Пирумова С. И., Ткачев В. В., Лысиков С. В., Атовмян Л. О. Препр. Ин-та хим. физ. АН СССР. Черногловка. 1989. 16 с.



- [9] Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
- [10] Ohkubo M., Hioki T. // *Physica (C)*. 1991. V. 185—189. N 2. P. 921—922.
- [11] Кавокин К. С., Никулин Е. И., Степанов Ю. П., Байков Ю. М. // *ФТТ*. 1992. Т. 34. № 3. С. 853—860.
- [12] Bishop A. R., Martin R. L., Muller K. A., Tesanovicz / *Z. Phys. B*. 1989. V. 76. P. 17—20.
- [13] Baikov Yu. M., Chudnovskii F. A., Bershtein V. A., Davydov V. Yu., Gorskaya M. G., Egorov V. M., Filatov S. K., Shalkova E. K., Shokhor S. L., Stepanov Yu. P. // *Abstr. HTSC Conf. September 1990. Colorado*, 1990. P. 43.
- [14] Baikov Yu. M., Chudnovskii F. A., Bershtein V. A., Davydov V. Yu., Gorskaya M. G., Egorov V. M., Filatov S. K., Shalkova E. K., Shokhor S. L., Stepanov Yu. P. // *Abstr. Sov.-Germ. Sem. 1990. Karlsruhe. BRD*.
- [15] Baikov Yu. M., Filatov S. K., Bershtein V. A., Bogatova T. A., Gorskaya M. G., Egorov V. M. // *Sol. State Chem. Odessa*, 1990. P. 148.
- [16] Байков Ю. М., Гасумянц В. Э., Казьмин С. А., Кайданов В. И., Смирнов В. И., Степанов Ю. П. // *Сверхпроводимость*. 1991. Т. 4. № 7. С. 1280—1299.
- [17] Cardona M., Genzel L., Lin R., Wittlin A., Matusch H., Garcia-Alvared F. // *Sol. Stat. Comm.* 1987. V. 64. P. 727—732.
- [18] Stavola M., Krol D., Weber W., Sunchine S., Jayaman A., Konroulis G., Cava R. J. // *Phys. Rev.* 1987. V. 36. P. 850—853.
- [19] Ruani G., Taltani C., Zamboni R., Cittone D., Maticatta F. // *JOSA (B)*. 1989. V 6. P. 409—414.
- [20] Zhao Y., Xie L., Chen J., Shi T. // *J. Phys. Cond. Matt.* 1989. V. 1. P. 8235—8240.
- [21] Zhao Y., Xie L., Chen L., Wang L., Leng S. // *Sol. Stat. Comm.* 1988. V. 68. P. 847—853.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
8 июля 1992 г.