

Связь динамики атомов кислорода и кинетики окисления твердых растворов на основе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

© А.В. Кнотко, А.В. Гаршев, М.Н. Пулькин, В.И. Путляев, С.И. Морозов*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

* ГНЦ РФ „Физико-энергетический институт“,
249033 Обнинск, Калужская обл., Россия

E-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru

(Поступила в Редакцию 24 июля 2003 г.)

Кинетика окисления твердых растворов $\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ при различных температурах и $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ исследована методом термогравиметрии и сопоставлена с ранее исследованным случаем твердых растворов $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Обнаружено, что замещение Ca на Y значительно замедляет начальную стадию процесса, связанную с кислородной диффузией.

Методом неупругого рассеяния нейтронов на спектрометре прямой геометрии ДИН-2ПИ были исследованы фоновые спектры указанных твердых растворов. Предложена возможная модель взаимосвязи наблюдаемых различий в высокочастотных частях спектров плотности фононного состояния ($> 50 \text{ meV}$), связанных с кислородными колебаниями, в иттрийсодержащих и безиттриевых твердых растворах с различиями в их кинетике окисления.

Работа выполнена при поддержке Российской государственной программы „Актуальные направления в физике конденсированных сред“ по направлениям „Нейтронные исследования вещества“, а также Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-33270-а).

Введение

Фазовые превращения в сверхпроводящих материалах с образованием композита „матрица сверхпроводника–несверхпроводящее включение“ являются перспективным методом создания эффективных центров пиннинга магнитного потока. Так, для одного из наиболее перспективных для практического применения сверхпроводника $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) эффективными центрами пиннинга магнитного потока могут быть выделения, образующиеся на начальном этапе распада твердых растворов на основе указанной фазы. Эффективность таких центров определяется равномерностью распределения выделений и близостью их размеров к длине когерентности сверхпроводника. Однако из-за малой скорости катионного перераспределения практическое применение для этой цели фазового распада в случае заместителей с постоянной степенью окисления сильно затруднено [1], а поэтому значительный интерес представляет применение для создания неоднородностей в матрице Bi-2212 окислительно-восстановительных процессов, что может обеспечить значительное ускорение фазового распада из-за существенно большей скорости кислородной диффузии по сравнению с катионной (D около 10^{-8} и $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ по порядку величины соответственно при температурах около 650°C [2]).

Поскольку окисление меди, входящей в состав купрата Bi-2212, приводит к значительному понижению температуры сверхпроводящего перехода (см., например, обзор [3]), основной интерес представляют фазовые превращения в твердых растворах, полученных замещением Bi на Pb (или Sb), связанные со спе-

цифичностью данной кристаллохимической позиции по отношению к электронному строению катиона (Bi^{3+} в Bi-2212 может быть замещен на Pb^{2+} ; при окислении же свинца до Pb^{4+} происходит выделение вторых фаз ($(\text{Pb},\text{Bi})_3(\text{Sr},\text{Ca})_5\text{CuO}_2$) [4]), а также одновременным замещением в несколько кристаллографических позиций (например, замещением Bi на Pb и Ca и/или Sr на P3Э). Менее интересными представляются твердые растворы с замещением Ca и Sr на P3Э с переменной степенью окисления (Pr, Tb, Ce).

Как показали ранее проведенные исследования твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [5], при больших содержаниях свинца окисление происходит в две стадии, причем первая стадия может быть связана с кислородным перераспределением в исходно однородном твердом растворе, а вторая — с более медленным катионным, сопровождающимся выделением указанных выше вторых фаз. Первая стадия окислительного распада твердого раствора происходит по спиноподобному механизму с последующим огрублением образовавшейся микроструктуры.

Двойное гетеровалентное замещение в структуре Bi-2212 может позволить за счет изменения эффективных электрических зарядов тех или иных кристаллохимических слоев управлять и кинетикой окисления таких твердых растворов, и образующимися при этом микроструктурами. Для понимания механизма окисления твердых растворов на основе Bi-2212 и влияния гетеровалентного замещения значительный интерес представляет сравнительное исследование на одних и тех же образцах скорости набора кислорода образцом и колебательных состояний кислородных атомов.

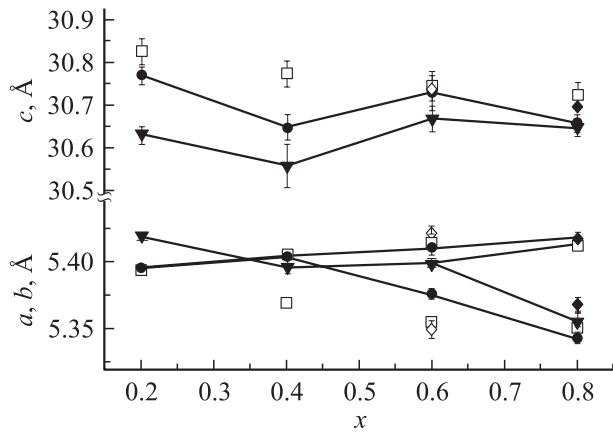


Рис. 1. Параметры элементарной ячейки исследуемых твердых растворов (светлые ромбы — $\text{Pb}_{0.6}\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$, темные — $\text{Pb}_{0.8}\text{Bi}_{1.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_z$) в сравнении с параметрами элементарной ячейки твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Bi}_{2.1-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_z$, полученными в [6]: треугольники — $\text{Pb}_x\text{Bi}_{2.1-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Cu}_2\text{O}_z$, круги — $\text{Pb}_x\text{Bi}_{2.1-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_z$, квадраты — $\text{Pb}_x\text{Bi}_{2.1-x}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$.

1. Постановка эксперимента и обработка результатов

Образцы $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x=0.6$, $y=0$; $x=0.8$, $y=0.2$) были синтезированы из нитратно-оксинитратных смесей, полученных растворением Bi_2O_3 , SrCO_3 , CuO , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ –ЧДА CaCO_3 , Y_2O_3 –ОСЧ в 20% азотной кислоте с последующим упариванием полученного раствора. Выбранные составы отвечают одинаковой средней степени окисления меди, обусловленной гетеровалентностью замещения (Bi^{3+} на Pb^{2+} и Ca^{2+} на Y^{3+}). Синтез образцов включал разложение солевой смеси на воздухе при 750°C и несколько последующих стадий отжига в токе азота (остаточное $p_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ atm) при температуре 760°C длительностью 24 h с промежуточным помолом.

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов, проведенный с использованием дифрактометра ДРОН-3М (Cu-K α , c.p.-излучение, для расчета параметров элементарной ячейки в качестве внутреннего стандарта использовался кремний), показал, что их состав соответствует твердым растворам на основе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Уточненные по методу наименьших квадратов параметры элементарных ячеек приведены на рис. 1 в сравнении с параметрами элементарных ячеек аналогичных твердых растворов по данным [6].

Микроструктура полученных образцов исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000FXII (Jeol, Япония) при ускоряющем напряжении 200 kV, материал катода — LaB $_6$.

Кинетика окисления полученных твердых растворов исследовалась термогравиметрическим методом с использованием дериватографа Q-1500D (МОМ, Венгрия). Исследуемый образец нагревался на воздухе до темпера-

туры 650 – 750°C со скоростью $20^\circ/\text{min}$ с последующей изотермической выдержкой. Базовая линия дериватографа определялась при съемке в том же режиме образца стандарта (Bi_2O_3).

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов проводились на спектрометре прямой геометрии ДИН-2ПИ, установленном на реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, г.Дубна) [7]. Спектры регистрировались по времени пролета в режиме приобретения энергии E с начальной энергией нейтрона $E_0 = 7.90$ meV при комнатной температуре в диапазоне углов рассеяния 42 – 134° (на детекторах, расположенных при меньших углах, наблюдался значительный поток нейтронов с энергиями > 100 meV, соответствующий тепловому фону). Разрешение спектрометра составляло $\Delta E/E \approx 5$ – 8% в области передач энергии $\varepsilon = E - E_0 = 0$ – 100 meV, при этом переданный нейтрону импульс лежал в пределах $Q = 1.8$ – 4.2 \AA^{-1} для $\varepsilon = 6$ meV и $Q = 5.9$ – 8.7 \AA^{-1} для $\varepsilon = 100$ meV. Нормировка спектров проводилась по упругому пику ванадия.

Обработка спектров велась в некогерентном приближении с учетом многофононного рассеяния [8]. После введения обычных поправок на эффективность детекторов и ослабление потока нейтронов образцом спектры неупругого рассеяния нейтронов, полученные в диапазоне углов рассеяния 42 – 134° , обрабатывались до уровня функции $G(\varepsilon)$ — спектра частот кристаллической решетки, взвешенного на множитель $\Sigma \exp(-2W_i) \cdot c_i \cdot \sigma_i \cdot \langle |\xi_i(\varepsilon)|^2 \rangle / m_i$, где c_i , σ_i , m_i и $\langle |\xi_i(\varepsilon)|^2 \rangle$ — концентрация, сечение рассеяния, масса и средний квадрат векторов поляризации i -го атома, а $\exp(-2W_i)$ — фактор Дебая–Валлера (так называемая нейтроно-взвешенная спектральная плотность колебательных состояний).

Усредненные по измерениям на всех детекторах в диапазоне углов рассеяния 42 – 134° нейтроно-взвешенные спектры частот для исследуемых образцов приведены на рис. 2. Для численной оценки различий в спектрах плотности состояний фононов в образцах с различным

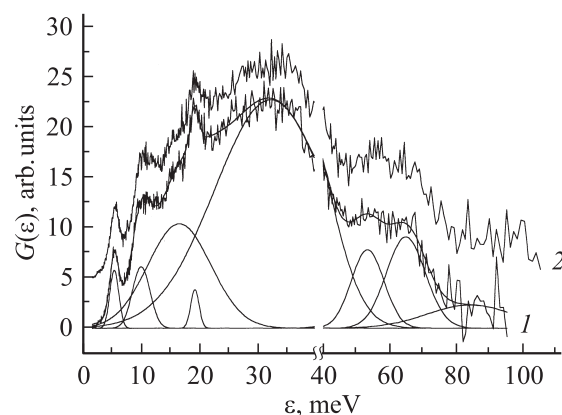


Рис. 2. Обобщенные спектры частот $G(\varepsilon)$ твердых растворов $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_z$ (1 — $x=0.6$, $y=0$; 2 — $x=0.8$, $y=0.2$). Под спектром 1 показана его аппроксимация функциями (1).

Параметры функций Гаусса (1), суперпозиция которых описывает полученные обобщенные спектры частот твердых растворов $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_z$

x, y		1	2	3	4	5	6	7	8
$x=0.6, y=0$	$\varepsilon_c, \text{meV}$	5.28	9.9	16.5	19.2	32.3	53.5	65.1	84
	w, meV	1.53	3.02	10.9	1.44	19.4	9.84	11.8	26
	$A, \text{a.u.}$	11.1	23.2	141	6.92	554	96.4	133	74
$x=0.8, y=0.2$	$\varepsilon_c, \text{meV}$	5.37	10.1	16.6	19.3	32.9	54.0	65.7	93
	w, meV	1.55	2.81	11.3	1.63	19.9	9.69	16.0	23
	$A, \text{a.u.}$	9.85	19.8	132	6.10	535	81.0	206	119

катионным составом низкочастотная ($\varepsilon < 50 \text{ meV}$) часть данных спектров была аппроксимирована суперпозицией функций Гаусса

$$I = A/(w(\pi/2)^{1/2}) \exp(-2(\varepsilon - \varepsilon_c)/w)^2, \quad (1)$$

где I — интенсивность; ε — энергия; A, w, ε_c — параметры. Вычитанием из спектра $G(\varepsilon)$ суммы функций, описывающих низкочастотную часть, была выделена часть спектра, отвечающая, согласно литературным данным, колебаниям кислорода в слоях CuO_2 и SrO (рис. 3), которая также была аппроксимирована функциями (1). Параметры функций Гаусса для всех образцов приведены в таблице, а графики данных функций, описывающих спектр $G(\varepsilon)$ образца $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, приведены на рис. 2 и 3.

2. Обсуждение результатов

На рис. 4 приведены кинетические кривые окисления на воздухе при 650 и 700°C твердых растворов исследуемых составов. Приведенные на данном рисунке результаты по окислению образцов $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ получены ранее [5]. Как можно видеть, при окислении твердого раствора $\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ наблюдается значительное замедление (по сравнению с не содержащими Y образцами) начальной стадии процесса окисления при почти неизменной скорости второй стадии. Как уже отмечалось, начальная стадия окисления Pb-замещенного Bi-2212 связана главным образом с кислородным перераспределением в твердом растворе, а последующая — с катионным. Таким образом, можно сделать вывод о существенном замедлении кислородной диффузии в Y-содержащих образцах при одной и той же средней степени окисления меди, обусловленной гетеровалентностью замещения. Электронно-микроскопические исследования (для не содержащих Y твердых растворов по данным [5]) образцов до и после окисления показали, что начальная стадия процесса включает в себя расслаивание твердого раствора (как кислородное, так и, по-видимому, катионное) с образованием ламеллярной микроморфологии, характерной для спинодального распада и благоприятной для эффективного пиннинга магнитного поля. В случае безиттриевых

составов при дальнейшем окислении происходит огрубление полученной микроструктуры [5]. Для твердого раствора $\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ было обнаружено, что образующаяся ламеллярная структура характеризуется существенно меньшим периодом (около 3 nm по сравнению с 10 nm для безиттриевого твердого раствора [5]), а ее огрубление значительно замедленно. Таким образом, использование приема двойного гетеровалентного замещения позволяет управлять микроструктурой, образующейся при окислительном распаде твердого раствора на основе Bi-2212.

Исследование колебательных спектров рассматриваемых твердых растворов было предпринято с целью уточнения механизма замедления кислородной диффузии в Pb-содержащем Bi-2212 при замещении в нем Ca на Y. Соотнесение той или иной части полученных спектров

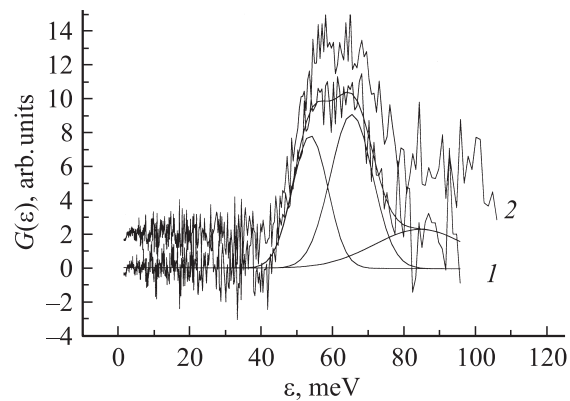


Рис. 3. Высоочастотная часть спектров $G(\varepsilon)$ твердых растворов $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_z$ (1 — $x=0.6, y=0$; 2 — $x=0.8, y=0.2$) (после вычета суммы функций (1)), описывающих пики 1–5. Под спектром 1 показана его аппроксимация функциями (1).

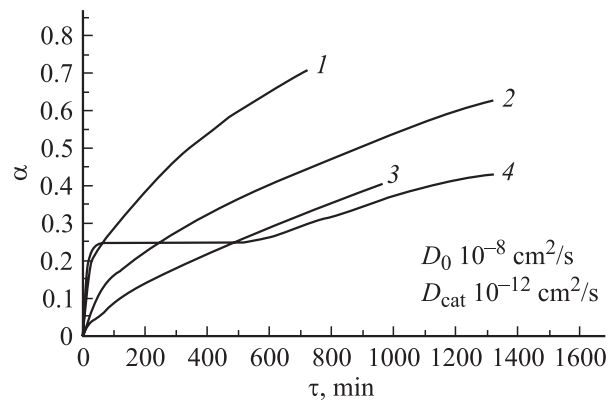


Рис. 4. Кинетические кривые окисления (в координатах степень превращения относительно полного окисления свинца до Pb^{4+} от времени) твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Bi}_{2.1-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_z$ при различных температурах: 1 — $\text{Pb}_{0.6}\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ при 700°C, 2 — $\text{Pb}_{0.8}\text{Bi}_{1.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_z$ при 700°C, 3 — $\text{Pb}_{0.8}\text{Bi}_{1.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_z$ при 650°C, 4 — $\text{Pb}_{0.6}\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ при 650°C.

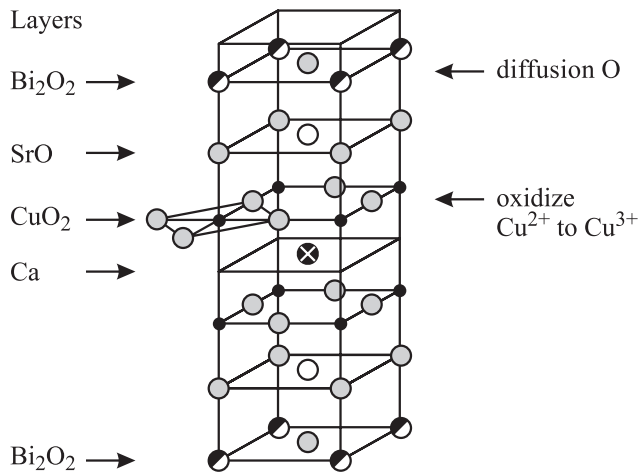


Рис. 5. Структура $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (схематично, половина элементарной ячейки в тетрагональной установке).

$G(\epsilon)$ с колебаниями различных атомов в различных кристаллохимических слоях структуры Bi-2212 проводилось, как и в работах [10,11], сравнением данных эксперимента с результатами [12–15] для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ и незамещенного $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Выводы из данного соотнесения также были аналогичны сделанным в [10,11], а именно пик 1 относится к колебаниям атомов Bi, пик 2 — к колебаниям Sr, пики 3 и 4 — к колебаниям Cu и катионов в слое Ca, пик 5 является результатом наложения колебаний Cu и нескольких типов колебаний атомов кислорода (главным образом в слое Bi_2O_2), пики 6 и 7 соответствуют колебаниям кислорода в слое SrO, а пик 8 — колебаниям кислорода в слое CuO_2 . Предложенное в [13] обратное соотнесение пиков 6, 7 и 8 с колебаниями кислорода в слоях SrO и CuO_2 представляется маловероятным в связи со значительным ковалентным связыванием кислорода и меди в слое CuO_2 . В многочисленных работах по исследованию фононного спектра Bi-2212 методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) пик с максимальной частотой чаще всего относят к колебаниям кислорода в слое SrO [16], однако модельные расчеты [17] показывают, что более высокочастотные пики колебаний кислорода в слое CuO_2 не могут наблюдаться в КР спектрах (являются активными в спектрах поглощения или отражения (моды A_{2u} и E_u)), поэтому колебания с частотами 627 и 656 cm^{-1} (что соответствует энергиям фононов 75.2 и 78.7 meV), наблюдавшиеся авторами [16], скорее всего, соответствуют пикам 6 и 7 в нашем случае. Таким образом, наибольший интерес для исследования влияния гетеровалентного замещения на подвижность кислородных атомов в структуре Bi-2212 представляет сравнение пиков 6, 7 и 8 в спектрах $G(\epsilon)$ исследуемых образцов.

На рис. 5 схематично (с равными расстояниями между кристаллохимическими слоями и без учета несоразмерной модуляции в слоях Bi_2O_2 и SrO) приведена кристаллическая структура Bi-2212 и послойная локализация в

ней протекающих при окислении процессов (см., например, [3]). Кислородная нестехиометрия локализована в кристаллохимическом слое Bi_2O_2 . Диффузия кислорода в структуре Bi-2212 также происходит вдоль слоев Bi_2O_2 , что связано с несоразмерной базовой субъядерной модуляцией положений атомов в этом слое, благодаря которой в нем появляются дополнительные позиции, заполняемые кислородом. В этом же слое локализовано и гетеровалентное замещение Bi на Pb. В случае замещения Ca на Y (благодаря малому ионному радиусу Y^{3+} по сравнению со Sr^{2+} — 1.22 и 1.45 Å для КЧ = 9 (катион в слое SrO) соответственно [18]) можно ожидать локализацию иттрия в кристаллохимическом слое Ca, но возможно и перераспределение катионов Ca, Sr и Y по слоям Ca и SrO, подобное наблюдавшемуся для твердых растворов на основе Bi-2212 , содержащих Nd, La [1] или Pr [19]. В Pb-содержащих твердых растворах на основе Bi-2212 изменять степень окисления могут медь, свинец и висмут, однако, как было показано методом РФЭС [20], висмут в данной структуре находится в степени окисления +3, причем нахождение его в степени окисления +5 представляется маловероятным в силу высокой специфичности координационного окружения для ионов, содержащих неподделенную $6s^2$ -электронную пару. Свинец при переходе $\text{Pb}^{+2} \rightarrow \text{Pb}^{+4}$, как было показано в [4,5], выделяется из матрицы Bi-2212 в виде второй фазы $(\text{Pb,Bi})_3(\text{Sr,Ca})_5\text{CuO}_2$ после предварительной стадии расслаивания твердого раствора. Таким образом, можно полагать, что изменение степеней окисления элементов при окислении твердого раствора локализовано главным образом в кристаллохимическом слое CuO_2 (ввиду металличности этого слоя можно говорить только об изменении положения в нем уровня Ферми). Меньшую скорость кислородной диффузии в твердом растворе $\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ по сравнению с $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ нельзя объяснить изменением катионного состава кристаллохимического слоя Bi_2O_2 структуры Bi-2212 , поскольку замещение Bi^{3+} на изоэлектронный ион с меньшим зарядом (Pb^{2+}) должно уменьшать прочность связи атома кислорода с катионным окружением. Усиление связывания кислорода в слое Bi_2O_2 могло бы иметь место при нахождении значительной части Y в кристаллохимическом слое SrO (при одновременном перераспределении атомов Ca и Sr по позициям в кристаллической структуре), однако это сопровождалось бы и усилением связывания кислорода в слое SrO, и как следствие сдвигом пиков 6 и 7 в спектре $G(\epsilon)$ в сторону больших энергий, чего в нашем случае не наблюдалось. Кроме того, как уже указывалось, нахождение большого количества иттрия в слое SrO структуры Bi-2212 представляется маловероятным в связи с большим различием ионных радиусов стронция и иттрия.

Лучше согласуется с имеющимися экспериментальными данными, на наш взгляд, механизм замедления кислородной диффузии при замещении в Pb-содержащем Bi-2212 Ca и Y, предполагающий нахождение иттрия в слое Ca структуры Bi-2212 . При этом, очевидно,

увеличивается положительный электростатический заряд этого слоя. С другой стороны, окисление данного твердого раствора приводит к переходу $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^{+3}$ в слое CuO_2 . При этом, хотя суммарный заряд этого слоя и остается отрицательным, локализация дырок на атомах меди (образование ионов Cu^{3+}) оказывается менее выгодным для иттрий-замещенного твердого раствора из-за электростатического отталкивания со слоем Са, что и может являться причиной наблюдаемого замедления диффузии кислорода. При нахождении Y в слое Са структуры Bi-2212 связь атомов кислорода в слое CuO_2 с катионами координационного окружения усиливается, что приводит к наблюдавшемуся в нашем эксперименте сдвигу в сторону больших энергий пика (δ) в спектре $G(\epsilon)$.

Заключение

Итак, замещение Са на Y в Pb-содержащих твердых растворах на основе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ приводит к заметному замедлению кислородной диффузии в них, что значительно облегчает наноструктурную модификацию указанных твердых растворов с использованием приема внутреннего окисления.

Анализ высокочастотной части колебательного спектра (относящейся к атомам кислорода в кристаллохимических слоях SrO и CuO_2 структуры $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$) позволяет сделать вывод об изменении электростатического взаимодействия слоев Са и CuO_2 данной структуры как о причине замедления кислородной диффузии.

Список литературы

- [1] А.В. Кнотько, А.В. Гаршев, А.Г. Вересов, В.И. Путьяев, Ю.Д. Третьяков. *Материаловедение* 1, 42 (2000).
- [2] А.А. Фотиев, Б.В. Слободин, В.А. Фотиев. *Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников*. Екатеринбург, ИХТТ УрО РАН (1994). С. 250.
- [3] P. Majewski. *Adv. Matter.* 6, 6, 460 (1994).
- [4] H.-L. Su, P. Majewski, F. Aldinger. *Physica C* 249, 3–4, 241 (1995).
- [5] A. Veresov, M. Pulkin, A. Knotko, V. Putlyayev, E.K.H. Salje. In: *MRS symp. proc. MRS (2001)*. Vol. 659. P. II9.6.1.
- [6] A. Veresov, A. Knotko, M. Pulkin, A. Garshev, V. Putlyayev. In *abstracts of conference „Solid State Chemistry 2001“*. Oslo, Norway (2001). P. 108.
- [7] В.А. Парфенов, П.С. Клемышев, И.Г. Морозов, А.Ф. Павлов. *Neutr. Inelast. Scatt. IAEA, Vienna (1978)*. Vol. 1. P. 81.
- [8] В.Ф. Турчин. *Медленные нейтроны*. Госатомиздат, М. (1963).
- [9] А.В. Кнотько, А.В. Гаршев, В.И. Путьяев, С.И. Морозов. *ФТТ* 42, 9, 1537 (2000).
- [10] А.В. Кнотько, В.И. Путьяев, С.И. Морозов. *ФТТ* 44, 7, 1174 (2002).
- [11] B. Renker, F. Gompf, D. Ewert, P. Adelman, H. Schmidt, E. Gering, H. Mutka. *Z. Phys. B* 77, 1, 65 (1989).
- [12] D. Shimada, N. Tsuda, U. Paltzer, F. W. de Wette. *Physica C* 298, 3–4, 195 (1998).

- [13] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, А.В. Иродова. *ФНТ* 22, 5, 564 (1996).
- [14] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, А.В. Иродова, П.И. Солдатов, С.Х. Сулейманов. *ФТТ* 38, 6, 1665 (1996).
- [15] M. Kakihana, M. Osada, M. Kall, H. Mazaki, H. Yasuoka, M. Yashima, M. Yoshimura, L. Borjesson. *Phys. Rev. B* 53, 17, 11 796 (1996).
- [16] *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Д.М. Гинзберга*. Мир, М. (1990). С. 411.
- [17] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. *Acta Crystallogr. B* 25, 5, 935 (1969).
- [18] А.В. Кнотько, А.В. Гаршев, В.И. Путьяев. Тез. конф. по неорганической химии и радиохимии, посвященной 100-летию В.И. Спицына. М. (2002). С. 52.
- [19] C. Hinnen, C. Nguyen van Huong, P. Marcus. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 73, 3, 293 (1995).