

УДК 538.945:548.736

©1993

СТРОЕНИЕ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

А.А. Левин, Ю.И. Смолин, Ю.Ф. Шепелев, Л.М. Сапожникова,
Е.И. Головенчиц, В.А. Санина

Методом спонтанной кристаллизации выращены монокристаллы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ с $T_c = 80$ К. Изучено поведение динамической магнитной восприимчивости в зависимости от температуры, амплитуды и частоты магнитного поля. Рентгендифракционные исследования показали наличие несоразмерной модуляции с $q = 0.210(2)b^*$. Определена кристаллическая структура базовой ячейки ($\text{AgK}\alpha$, $a = 5.407(3)$, $b = 5.412(3)$, $c = 30.771(8)$ Å, пр. гр. $Bbmb$, $R = 6.31\%$, $R_w = 7.62\%$, $336F(hkl)$). Расщепление позиций Bi и координирующих его атомов кислорода позволяет учесть несоразмерную модуляцию в базовой ячейке. С использованием перколяционных представлений проведено сопоставление сверхпроводящих свойств и дефектности катионной подрешетки выращенных кристаллов.

Сверхпроводящие фазы в системе Bi–Sr–Ca–Cu, являющиеся одними из наиболее перспективных для практического использования, интенсивно исследуются.

Определение строения высокотемпературных сверхпроводников в системе Bi–Sr–Ca–Cu вообще и монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) в частности встречает значительные трудности. Синтезируемые монокристаллы в виде тонких пластин с очень высоким коэффициентом поглощения рентгеновских лучей обладают, кроме того, несоразмерной модуляцией. Несмотря на широкий фронт работ, круг публикаций, содержащих структурные исследования данного соединения, достаточно ограничен. Строение базовой элементарной ячейки соединения $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ исследовалось нейтронографически на порошках [1–9] и рентгенографически на монокристаллах с использованием $\text{CuK}\alpha$ ($\mu = 1007 \text{ см}^{-1}$) [10] и $\text{MoK}\alpha$ ($\mu = 555 \text{ см}^{-1}$) [11–16] излучений. В первых работах базовая ячейка Bi-2212 описывалась с использованием пространственных групп (пр.гр.) $14/mmm$ [10] или $Fm\bar{3}m$ [1–4, 11]. Атомы O слоя BiO размещались в центрах квадратов их атомов Bi с расстояниями Bi–O ~ 2.7 Å, превышающими сумму ионных радиусов атомов Bi и O. В дальнейшем было установлено, что базовая ячейка имеет более низкую симметрию пр.гр. Ama (или $Bbmb$ в других осях) [4–7, 12–16] или $A2aa$ ($Bb2b$) [8, 9]. Однако и в этом случае размещение атомов BiO слоя на плоскостях симметрии приводило к таким же большим расстояниям Bi–O $2.7\text{--}3.0$ Å [9, 12]. В [4–7] нашли, что атомы O слоя BiO смещены с плоскостей симметрии и практически полностью заполняют две близкорасположенные позиции, образуя почти линейные BiO₂ группы, тянущиеся вдоль оси a с короткими контактами ~ 1 Å между концевыми атомами O соседних групп. Атомы Bi имеют необычную координацию пятью атомами O на расстояниях $2.1\text{--}2.4$ Å.

Используя нецентросимметричную пр.гр. $A2aa$, авторы [8] показали, что вдоль оси a базовой ячейки образуется зигзагообразная $Bi-O-Bi$ цепочка. Атомы Bi имеют обычную зонтичную тригонально-пирамидальную координацию тремя атомами O на расстояниях $2.1-2.4 \text{ \AA}$ без коротких контактов $O-O$. При исследовании изоструктурного соединения $Bi_2Sr_{2.4}Y_{0.6}Cu_2O_{8+x}$ [15] найдено, что лучшие результаты получаются в центросимметричной пр.гр. $Amaa$ при разупорядочении каждого из атомов Bi и координирующих его атомов O по двум близкорасположенным позициям с вероятностью 0.5. В структуре базовой ячейки при этом можно рассмотреть два варианта цепочки $Bi-O-Bi$ с разной фазой или образование димеров Bi_2O_2 . В [15] также найдена дополнительная частично заполненная межцепочечная кислородная позиция. В [1,10] дополнительные атомы O локализованы в позициях, расположенных между BiO слоями сдвоенного слоя $(BiO)_2$.

Несколько другое строение слоя BiO кристалла $Bi-2212$ найдено в [16], где также использовалась пр.гр. $Amaa$, но атомы O размещаются не вблизи плоскостей симметрии, а между ближайшими атомами Bi с расстояниями $Bi-O$ 2.17 \AA в позициях, близких к найденным дополнительным позициям атомов O в [15]. Предположив отсутствие части атомов O , в этом случае также можно рассмотреть образование вдоль оси a цепочки $Bi-O-Bi$ [16].

Все эти различия в описании строения базовой ячейки $Bi-2212$ связаны, по-видимому, с тем, что структура кристаллов $Bi-2212$ модулированная и в базовой структуре происходит усреднение модуляционных смещений атомов. Модулированная структура $Bi-2212$ определялась в [17-21]. В каждой из этих работ использовались разные подходы к описанию модулированной структуры и разные пространственные группы. Согласно [17-21], вдоль оси модуляции действительно образуется сложного вида $Bi-O-Bi$ цепочка, строение которой различается по результатам разных работ.

Таким образом, в литературе имеются существенные различия в описании базовой и модулированной структур $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$. В настоящей работе приводятся результаты уточнения базовой структуры монокристалла $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$, а также результаты исследования его сверхпроводящих свойств. Имеющиеся в литературе структурные данные не позволяют сделать сопоставление дефектности решетки соединения $Bi-2212$ и его сверхпроводящих свойств, как это сделано в [22-25] для $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Поэтому целью данной работы явился также более детальный анализ структурных дефектов кристалла $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ и их влияния на его сверхпроводящие свойства. Чтобы уменьшить поглощение и измерить большее количество рентгеновских отражений от кристалла, в отличие от других работ использовалось AgK_α -излучение ($\mu = 301 \text{ см}^{-1}$).

1. Экспериментальная часть

Монокристаллы $Bi-2212$ выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве в растворителе CuO в Al_2O_3 тиглях. Исходный состав шихты отвечал составу $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_4O_x$. Температурный режим роста включал в себя нагрев до 1010° C , выдержку при

этой температуре 16 ч, охлаждение до 900° С со скоростью 4° С в час и затем охлаждение до 800° С со скоростью 1.25° в час. В результате получены однофазные образцы в виде тонких пластинок размером до 5×3×0.1 мм, из которых можно было выделить монокристаллы размером 1.50×0.25×0.014 мм, годные для структурных исследований. Рентгено-спектральный микроанализ (САМЕВАХ) дал для полученных монокристаллов состав $\text{Vi}_{2.04}(\text{St}_{0.64}\text{Ca}_{0.36})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$.

Сверхпроводящие свойства изучены методом динамической магнитной восприимчивости. На рис. 1 приведены зависимости доли мейснеровского выталкивания M образца от температуры по отношению к образцу ниобия того же размера. Температура перехода T_c близка к 80 К, ширина перехода 5–6 К. Однако, как видно из рис. 1, выталкивание магнитного потока продолжает нарастать вплоть до самых низких температур. Кроме того, наблюдалась зависимость доли мейснеровского выталкивания как от амплитуды, так и от частоты переменного магнитного поля, что является характерным свойством ВТСП соединений со слабыми сверхпроводящими связями. Видимо, мы имеем дело со слабыми сверхпроводящими связями двух сортов, большая часть потока выталкивается вблизи температуры перехода T_c , а для другой части выталкивание плавно нарастает до самых низких температур.

Предварительное исследование на монокристалле вышеуказанного размера показало в согласии с ранее полученными результатами принадлежность кристалла к орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 5.407(3)$, $b = 5.412(3)$, $c = 30.771(8)$ Å. Возможные пр.гр. $Bbmb$ или $Bb2b$. Фазовые рефлекссы сопровождаются системой сателлитов первого и второго порядка в позициях, описываемых вектором несоизмеримой модуляции $\mathbf{b} = 0.210(2)\mathbf{b}^*$, что согласуется с [17–20].

Интенсивности рентгеновских отражений измерялись методом ω -сканирования на трехкружном автоматическом дифрактометре, работающем по схеме перпендикулярного пучка с использованием монохроматизированного графитовым монохроматором $\text{AgK}\alpha$ -излучения. Измерения проводились при четырех различных по ширине приемных щелях счетчика с целью учета возможного переналожения рефлекссов. Вращением кристалла вокруг оси a измерены интенсивности рефлекссов восьми слоев линий ($h = 0-7$) одного октанта обратного пространства до $\sin \theta/\lambda = 0.982 \text{ \AA}^{-1}$. Интенсивности исправлялись на LP -фактор. Учет поглощения выполнен численным интегрированием. Экспериментальный набор составил 1021 неэквивалентный рефлекс с $I > 4\delta(I)$, из них 353 рефлекса базовой ячейки, 502 сателлита первого порядка, 166 сателлитов

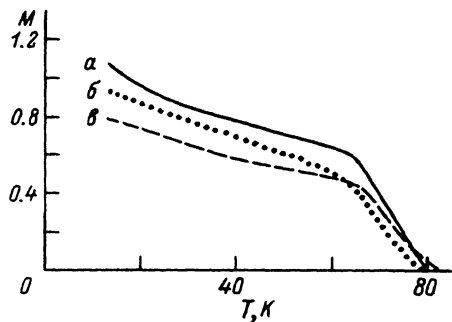


Рис. 1. Температурная зависимость доли мейснеровского выталкивания при разных амплитудах и частотах переменного магнитного поля.

a — 0.5 Э, 1 кГц, b — 1 Э, 1 кГц,
 $в$ — 0.5 Э, 5 кГц.

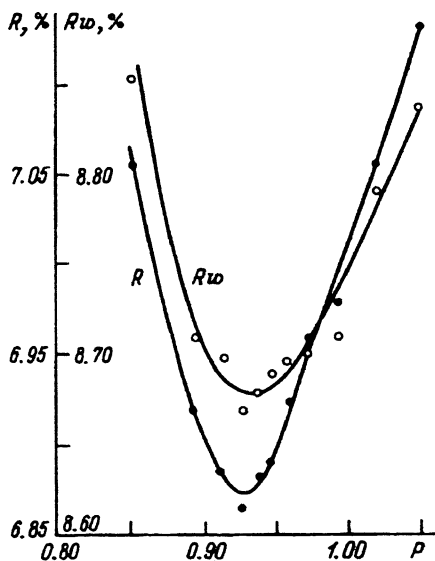


Рис. 2. Зависимость факторов расходимости R и R_w от коэффициента заполнения P позиции Cu .

второго порядка. Расчет базовой структуры проводился с использованием рефлексов с $I > 4\delta(I)$ по комплексу программ AREN-90 [26], уточнение методом наименьших квадратов (МНК) — по модифицированной программе ORLSF [27] в блочно-матричном приближении. Использовались атомные факторы нейтральных атомов с поправкой на дисперсию [28] и весовая схема Крукшенка [29]. В начальную модель структуры был включен только атом Bi , координаты которого взяты из [20]. Положения других катионов найдены из синтезов Фурье электронной плотности, а атомов O — из разностных синтезов электронной плотности. Заполнения атомных позиций определялись путем уточнения структурных параметров при пошаговом задании коэффициента заполнения P данной позиции.

Как пример на рис. 2 приведена полученная таким образом зависимость факторов расходимости R и R_w от коэффициента заполнения позиции Cu . Такие зависимости были построены для всех катионных позиций. Найденные из минимума кривых $R(P)$ заполнения катионных позиций затем уточнены МНК по ограниченному массиву $F(hkl)$ с $\sin \theta/\lambda < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$, чтобы уменьшить корреляции между заселенностью и тепловыми параметрами атома. На последних циклах МНК уточнение заселенностей проводилось по полному набору $F(hkl)$.

Уточнение структуры проводилось как в нецентросимметричной пр.гр. $Bb2b$, так и в центросимметричной пр.гр. $Bbmb$. Как и для легированного Y изоструктурного соединения $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.4}\text{Y}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ [15], для данного кристалла существенное снижение R -фактора при смещении атомов Bi и координирующих его атомов $\text{O}(3)$, $\text{O}(4)$ с плоскостей симметрии и при размещении каждого из них с коэффициентом заполнения 0.5 по двум близкорасположенным позициям позволило предпочесть пр.гр. $Bbmb$. Окончательное значение $R = 6.31\%$, $R_w = 7.62\%$ по 336 $F(hkl)$, полное число уточняемых структурных параметров 56 (температурные факторы всех атомов уточнены в анизотропном приближении).

2. Обсуждение результатов

Результаты уточнения в данной группе: координаты атомов, эквивалентные изотропные температурные факторы и коэффициенты заполнения позиций сведены в таблицу. Как видно из этой таблицы, коэффициент заполнения позиции Са больше единицы, что свидетельствует о частичном замещении Са более тяжелым катионом. Если предположить возможность замещения Са на Sr, то при условии полного заполнения атомами этих позиций состав базовой ячейки будет следующим: $4[\text{Bi}_{1.95}\text{Sr}_{1.84}(\text{Ca}_{0.74}\text{Sr}_{0.26})\text{Cu}_{1.86}\text{O}_{8+x}]$.

Координаты, эквивалентные изотропные температурные факторы ($B_{\text{эkv}} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$) атомов, коэффициенты заполнения атомных позиций (P) и их кратности (m)

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{эkv}}, \text{Å}^2$	P	m
Bi	0.2247(4)	0.5530(3)	0.05199(4)	5.13(6)	0.488(3)	16
Sr	0.2541(10)	0.00	0.14124(14)	5.9(1)	0.92(1)	8
Cu	0.2496(13)	0.50	0.19694(16)	5.0(1)	0.93(1)	8
Ca	0.25	0.00	0.25	4.6(2)	1.23(2)	4
O(1)	0.00	0.75	0.1969(8)	5.6(10)	1.0	8
O(2)	0.50	0.25	0.1991(8)	5.9(10)	1.0	8
O(3)	0.287(8)	0.572(7)	0.1193(9)	7.7(15)	0.5	16
O(4)	0.159(7)	0.150(8)	0.0547(8)	7.0(12)	0.5	16

На рис. 3 приведена схема строения базовой элементарной ячейки этого соединения. Видно, что изображаемая структура является слоистой перовскитоподобной и, как показано и в предыдущих работах, содержит вдвоенные слои BiO и зеркально-симметричные пирамидальные слои CuO_3 , между которыми расположены атомы Са. Катионы Sr расположены между слоями BiO и CuO_3 .

Сдвиг атомов Bi, O(3) и O(4) из плоскостей симметрии приводит к расщеплению позиций этих атомов на две с расстояниями между ними Bi–Bi 0.571(2) Å, O(3)–O(3) 0.80(6) Å и O(4)–O(4) 1.62(7) Å. Соответствующие этим расщепленным позициям расстояния обозначены как a и b . Наряду с приведенными выше расстояниями имеются и короткие контакты между неполностью заполненными позициями Bi и O(4): Bi–O(4) 1.65(5) Å и O(4)–O(4) 2.03(6) Å. Анализ межатомных расстояний в слое BiO дает основание предположить наличие в структуре кристалла вдоль оси b цепочки Bi–O(4)–Bi, период которой вследствие модуляционных смещений атомов или возможных передеплений не совпадает с b . В результате этого в базисной ячейке Bi–2212, которая является проекцией модулированной структуры, как и в изоструктурном $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.4}\text{Y}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ [15], проявляются два варианта цепочки, которые и показаны на рис. 4 как a и b . На рис. 3 изображен только один вариант цепочки в слое BiO.

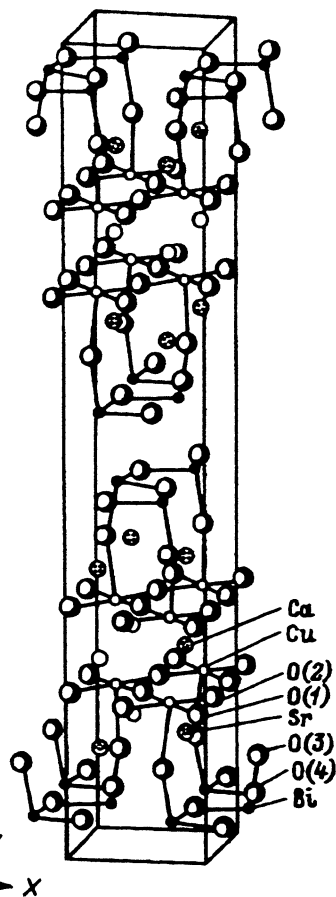


Рис. 3. Базовая ячейка $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$.

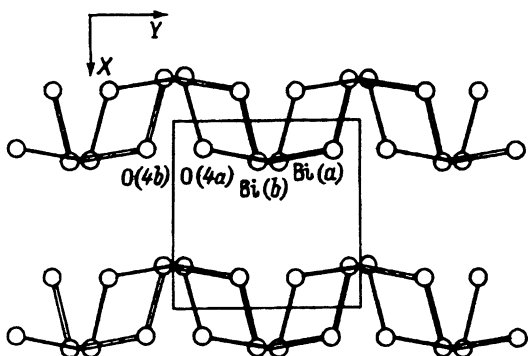


Рис. 4. Структура BiO слоя в базовой ячейке $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$.

Межатомные расстояния (Å) катион-кислород в диапазоне от 1.7 до 3.0 Å следующие.

Bi — O(3)	2 · 10(3) ^a	Sr — O(1)	2.58(2) × 2
Bi — O(4)'	2 · 14(4) ^a	Sr — O(2)	2.60(2) × 2
Bi — O(4)	2 · 21(5) ^a	Sr — O(3)'	2.60(4) ^a × 2
Bi — O(3)'	2 · 20(3) ^b	Sr — O(4)	2.83(3) ^a × 2
Bi — O(4)''	2 · 35(4) ^b	Sr — O(3)''	2.42(4) ^b × 2
		Sr — O(4)'	2.83(3) ^b × 2
Cu — O(1)	1 · 911(4) × 2		
Cu — O(2)	1 · 915(4) × 2	Ca — O(1)	2.52(2) × 4
Cu — O(3)	2 · 43(3) ^a	Ca — O(2)	2.47(1) × 4
Cu — O(3)'	2 · 43(3) ^b		

Если принять во внимание, что в координацию Bi входит также атом O(3), который является мостиковым между атомами Bi и Cu и расположен выше или ниже плоскости атомов Bi, то атом Bi образует с атомом O(3) и двумя атомами O(4) тригональную пирамиду, в вершине которой находится Bi, как это найдено и в [8,15,16]. Расстояния Bi—O лежат в пределах 2.10(3)–2.21(5) Å, O—O 3.11(5)–3.21(6) Å. Подобная тригонально-пирамидальная координация характерна для Bi³⁺ и его аналогов Sb³⁺, As³⁺ [30,с. 662]. Неподделенные пары электронов Bi³⁺ направлены к атомам кислорода соседнего BiO слоя, которые удалены от атомов Bi на расстояние 3.25(5)–3.48(3) Å.

Таким образом, расщепление позиций атомов Bi и координирующих его атомов O, использованное для учета несоразмерной модуляции при определении структуры базовой ячейки, приводит к реальным межатомным расстояниям и удовлетворительной величине R-фактора.

При исследовании базовой ячейки Bi-2212 дополнительные атомы O найдены [20] в позициях O(5) с координатами (x/a, y/b, z/c), равными (0.5, 0.75, 0.053) и O(6) (0, 0.25, 0.053) (пр.гр. *Bbmb*). Для легированного Y соединения Bi-2212 экстраатомы O локализованы в позициях O(7) (0.42(2), 0.76(3), 0.067(4)) [15]. Для исследуемого кристалла анализ карт разностных синтезов Фурье показывает наличие слабых пиков остаточной электронной плотности в позициях, соответствующих позициям O(6) и O(7). Предположение существования дополнительных атомов O в позиции O(6) приводит при уточнении МНК к снижению R до 6.24%, R_w = 7.51% при z/c = 0.073(8), изотропный температурный фактор B = 5.0(55) Å², коэффициент заполнения позиции P = 0.13(5). Предположение такого же количества экстраатомов O в позиции O(7) дает снижение R-фактора всего лишь на 0.03% ((x/a, y/b, z/c) = (0.35(8), 0.80(7), 0.87(9)), B = 5.1(62) Å²). Кислородная позиция O(6) соответствует позициям экстраатомов O внутри цепочки Bi—O—Bi, локализованным в [18–20] при уточнении модулированной структуры Bi-2212. Позиция же O(7) соответствует дополнительным межцепочечным позициям атомов O, найденным в BiO слое модулированной структуры Bi-2212 в [20]. Однако модулированная ячейка Bi-2212 может и не содержать экстраатомов: в [21] дополнительных кислородных позиций не обнаружено. Есть ли дополнительное кислородное

содержание в исследуемом кристалле или найденные из разностного синтеза пики электронной плотности в дополнительных позициях $O(6)$, $O(7)$ являются артефактом эксперимента, по-видимому, можно сказать только после уточнения модулированной структуры данного кристалла.

В [31] сообщается о синтезировании несверхпроводящего бездефектного соединения $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$, в то время как образец с наличием дефицита атомов Sr: $Bi_2Sr_{1.8}CaCu_2O_{8+x}$ был сверхпроводником с $T_c = 80$ К, как и исследуемый кристалл. Это позволяет предположить, что дырочная проводимость в плоскостях CuO_2 может возникнуть за счет существования катионных вакансий в позициях атомов Sr и Ca. Как показано в [22–24], наличие сверхпроводящих свойств в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ коррелирует с реализацией в медь-кислородном слое этих соединений бесконечного перколяционного кластера по связям Cu–O–Cu с ненарушенным электронным строением. Подобный кластер может быть реализован и в структуре сверхпроводящих соединений Bi–2212, когда доля $P = P(Sr)^2 \times P(Ca)^2$ ($P(Sr)$, $P(Ca)$ — коэффициенты заполнения соответствующих позиций щелочноземельными катионами) связей Cu–O–Cu, в которых атом O координирован имеющими аналогичное электронное строение атомами Sr и Ca, превысит перколяционный предел по связям для квадратной сетки $P_c = 0.50$ [32, с.140]. Поскольку для исследуемого кристалла позиция Ca полностью заполнена щелочноземельными катионами, то $P(Ca) = 1$, и легко получить, что коэффициент заполнения позиции Sr атомами Sr (и Ca) должен быть больше 0.71.

Этот кластер имеет вид нерегулярной сетки по связям Cu–O–Cu с ненарушенным электронным строением. Средний размер «окон» этого кластера характеризуется корреляционной длиной кластера $L(P) = d/(P - P_c)^{1.33}$ [32, с.135], где $d \approx 3.84$ Å — расстояние между ближайшими атомами Cu. Если предположить, что для наличия сверхпроводящих свойств размер этих «окон» должен быть больше корреляционной длины куперовской пары $\xi \sim 20$ Å [33,34], то отсюда можно оценить верхнее значение $P(Sr) < 0.90$.

Найденное из уточнения значение коэффициента заполнения $P(Sr) = 0.92(1)$ удовлетворительно согласуется с вышеприведенными оценками, если учесть, что обе эти оценки являются весьма приближенными, так как на них влияет наличие других дефектов, например замещение части атомов Sr и Ca атомами Bi, катионные вакансии не только в позициях Sr, дополнительные атомы O в слое BiO.

Таким образом, наличие вакансий в позициях щелочноземельных катионов приводит к появлению дырочной проводимости в медь-кислородном слое. В свою очередь эти вакансии как дефекты создают перколяционную структуру на сетке CuO. Такая перколяционная структура способствует появлению сверхпроводящих свойств при условии существования на этой сетке бесконечного кластера по связям Cu–O–Cu с ненарушенным электронным строением.

Слабые сверхпроводящие связи двух сортов, найденные методом магнитной динамической восприимчивости в данном бездвойниковом кристалле, возможно, обусловлены неэквивалентностью по электронному строению связей Cu–O–Cu, возникающей из-за разного окружения атомов в результате дефектности катионных подрешеток.

В дальнейшем предполагается уточнение модулированной структуры этого кристалла.

- [1] Kajitani T., Kusaba K., Kikuchi M. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 1988. V. 27. N 4. P.587-590.
- [2] Bordet P., Capponi J.J., Chaillout C. et al. // Physica C. 1988. V. 153-155. P. 623-624.
- [3] Sastry P.V.P.S.S., Gopalakrishnan I.K., Sequeira A. et al. // Physica C. 1988. V. 156. N 2. P. 230-234.
- [4] Sequeira A., Rajagopal H., Ganapathi L. // Intern. J. Modern Phys. B. 1989. V. 3. P. 445-454.
- [5] Sequeira A., Rajagopal H., Yakhmi J.V. // Physica C. 1989. V. 157. P. 515-519.
- [6] Sequeira A., Rajagopal H., Nagarajan R., Rao C.N.R. // Physica C. 1989. V. 159. N 1-2. P. 87-92.
- [7] Sequeira A., Rajagopal H., Sastry P.V.P.S.S. // Physica B. 1991. V. 174. P. 367-371.
- [8] Bordet P., Capponi J.J., Chaillout C. et al. // Physica C. 1988. V. 156. N 1. P. 189-192.
- [9] Antson O.K., Karlemo T.T., Karppinen M.J., Ullako K.M. // Physica C. 1991. V. 173. N 1-2. P. 65-74.
- [10] Tarascon J.M., Le Page Y., Barbour P. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 4. P. 9382-9389.
- [11] Sunshine S.A., Siegrist T., Schneemeyer L.F. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 893-896.
- [12] Imai K., Nakai I., Kawashita T. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 1988. V. 27. N 9. P. 1661-1664.
- [13] Subramanian M.A., Torardi C.C., Calabrese J.C. et al. // Science. 1988. V. 239. P. 1015-1017.
- [14] Subramanian M.A., Torardi C.C., Gopalakrishnan J. et al. // Physica C. 1988. V. 153-155. P. 608-612.
- [15] Torardi C.C., Parise J.B., Subramanian M.A., Sleight A.W. // Physica C. 1989. V. 157. N 1. P. 115-123.
- [16] von Schnering H.G., Walz L., Schwarz M. et al. // Angew. Chem. 1988. V. 100. N 4. S. 604-607.
- [17] Gao Y., Lee P., Coppens P. et al. // Science. 1988. V. 241. P. 954-956.
- [18] Petricek V., Gao Y., Lee P., Coppens P. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 1. P. 387-392.
- [19] Bescrowny A.I., Dlouha M., Jirak Z. et al. // Physica C. 1990. V. 166. N 1-2. P. 79-86.
- [20] Yamamoto A., Onoda M., Takayama-Muromachi E., Izumi F. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 7. P. 4228-4239.
- [21] Calestani G., Rizzoli C., Francesconi M.G., Andreetti G.D. // Physica C. 1990. V. 161. N 5-6. P. 598-606.
- [22] Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Левин А.А. Высокотемпературная сверхпроводимость (актуальные проблемы) / Под ред. А.А.Киселева. Л.: ЛГУ, 1989. В. 2. С. 74-103.
- [23] Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Левин А.А. // ЖНХ. 1989. Т. 34. № 10. С. 2451-2468.
- [24] Левин А.А., Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф. и др. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1434-1442.
- [25] Левин А.А., Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф. // Тез. докл. VI совещания по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Львов, 1992. С. 145.
- [26] Андрианов В.И., Сафина З.Ш., Тарнопольский Б.Л. // ЖСХ. 1974. Т. 15. № 6. С. 911-917.
- [27] Busing W.R., Martin K.O., Levy H.A. // Oak Ridge Mat. Lab. Rept. ORNL-TM-305. Tennessee, 1962.
- [28] International Tables for X-ray Crystallography. Birmingham: Kynoch Press, 1974. V. 4.
- [29] Cruickshank L.W.J. Computing methods in crystallography / Ed. J. S. Rollet. Pergamon Press, 1965. P. 112-116.
- [30] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 2. 696 с.
- [31] Nagano H., Liang R., Matsunaga Y. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 1989. V. 28. N 3. P. 364-367.
- [32] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [33] Klee M., de Vries J.W.C., Brand W. // Physica C. 1988. V. 156. N 4. P. 641-648.
- [34] Shi F., Rong T.S., Zhou S.Z. et al. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 10. P. 6541-6546.

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН Поступило в Редакцию
 Санкт-Петербург. 15 марта 1993 г.
 Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН
 Санкт-Петербург