

Высокотемпературный таллиевый сверхпроводник 2212 с частичным замещением кислорода фтором и кальция церием

© А.И. Акимов, С.А. Лебедев, Т.М. Ткаченко

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

E-mail: lebedev@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 2 марта 2006 г.

В окончательной редакции 16 мая 2006 г.)

Синтезированы фтор- и церий-замещенные высокотемпературные таллиевые сверхпроводники со структурой 2212, проведены исследования границ области растворимости замещающих компонент, измерены температуры переходов в сверхпроводящее состояние, методом эффекта Мессбауэра уточнена локальная структура.

Работа выполнена в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Ф04–190.

PACS: 61.10.Nz, 61.18.Fs, 74.62.Bf, 74.72.Jt

1. Введение

Общепринято, что плотность носителей заряда — дырок — в Cu–O-плоскостях купратных сверхпроводников определяет сверхпроводящие свойства материала. Успешные попытки понизить дырочную плотность и тем самым повысить температуру перехода в сверхпроводящее состояние связаны либо с созданием нестехиометрии по кислороду, либо с проведением катионных замещений катионами с большей валентностью. Частичное замещение кислорода на фтор в составе сложного купрата снижает дырочную концентрацию в медных плоскостях, в результате чего большая часть синтезированных в последние годы оксофторидов имеет значения температур перехода в сверхпроводящее состояние T_c выше, чем их кислородные аналоги (табл. 1) [1–12]. Синтезированы и исследуются высокотемпературные сверхпроводящие оксофториды различ-

ных составов (на основе Y, Sr, Hg, Bi, Tl) и различных структурных типов (2223, 2212, 2201, 1223, 1234, 123).

Известно [1,5], что фторирование таллиевых сверхпроводников приводит к повышению критических токов, иногда при одновременной трансформации фаз, например, Tl-2223 в Tl-1223, как показано в работе [5]. В [1] показано, что фторирование $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ путем частичного замещения CuO на CuF_2 повышает начало температуры перехода в сверхпроводящее состояние до 128 К, а плотность критического тока — в 3 раза по сравнению с незамещенным ВТСП.

ВТСП состава $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ со структурой 2212 впервые был получен Kikuchi с соавторами [13]. Однако данные по фторированию в двухслойных таллиевых ВТСП Tl-2212 и исследованиям влияния замещений на электрофизические свойства и локальную структуру в литературе отсутствуют.

Таблица 1. Литературные данные по оксофторидам купратных сверхпроводников

Материал	Тип кристаллической структуры	T_c , К	Ссылка
$(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\text{F}_x$	1223	128	[1]
$(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y\text{F}_2$	1234	128	[2]
$(\text{Tl}_{0.6}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_y\text{F}_{0.6}$	1223	116	[3]
$\text{Tl}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ba}_2\text{CuO}_y\text{F}_{1.2}$	2201	97	[4]
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\text{F}_2$	2223	119	[5]
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y\text{F}_2$	1212	115	[5]
$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y + 2 \text{ wt. \% NH}_4\text{HF}_2$	2212	105	[3]
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_4$	2223	105	[6]
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6\text{F}_4$	2212	75	[6]
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{F}_{0.4}$	1223	131.1	[7]
$\text{Hg}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\text{F}_{0.08}$	1223	132	[8]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\text{F}_{1.2}$	123	90	[9]
$\text{SrBaYCu}_3\text{F}_2\text{O}_6$	123	105	[10]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\text{F}_2$	123	155	[11]
$\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$	—	111	[12]

Таблица 2. Фазовый состав и температуры переходов в сверхпроводящее состояние образцов составов $Tl_2Ba_2Ca_{1-y}Ce_y(Cu_{1.98}Fe_{0.02})O_{8-x/2}F_x$

№	Состав x, y (расчетная формула)	Фазовый состав	T_c, K	
			резистивные измерения	магнитные измерения
1	$x = 0.1$ $Tl_2Ba_2Ca(Cu_{1.98}Fe_{0.02})F_{0.1}O_{7.95}$	Tl-2212	110	111
2	$x = 0.2$ $Tl_2Ba_2Ca(Cu_{1.98}Fe_{0.02})F_{0.2}O_{7.9}$	Tl-2212, BaCuO ₂ , BaCO ₃ на уровне фона	109	111
3	$x = 0.3$ $Tl_2Ba_2Ca(Cu_{1.98}Fe_{0.02})F_{0.3}O_{7.85}$	Tl-2212, CuO, BaCuO ₂ , BaCO ₃ , BaF ₂	101	106
4	$y = 0.1$ $Tl_2Ba_2(Ca_{0.9}Ce_{0.1})(Cu_{1.98}Fe_{0.02})O_8$	Tl-2212	99	103
5	$x = 0.2$ $y = 0.1$ $Tl_2Ba_2(Ca_{0.9}Ce_{0.1})(Cu_{1.98}Fe_{0.02})F_{0.2}O_{7.9}$	Tl-2212	103	106
6	$y = 0.1$ $Tl_2Ba_2(Ca_{0.9}Ce_{0.1})Cu_2O_8$	Tl-2212, BaCO ₃	100	102
7	$y = 0.2$ $Tl_2Ba_2(Ca_{0.8}Ce_{0.2})Cu_2O_8$	Tl-2212, BaCO ₃	103	103
8	$y = 0.3$ $Tl_2Ba_2(Ca_{0.7}Ce_{0.3})Cu_2O_8$	Tl-2212, BaCO ₃ , BaCuO ₂	Не обладает свойствами ВТСП	
9	$y = 0.4$ $Tl_2Ba_2(Ca_{0.6}Ce_{0.4})Cu_2O_8$	Tl-2212, BaCO ₃ , BaCuO ₂	То же	

С учетом известных данных о положительном эффекте фторирования на электрофизические свойства таллиевых ВТСП в настоящем исследовании были поставлены следующие задачи: 1) проведение замещений в составе двухслойного таллиевого сверхпроводника $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ (Tl-2212), а именно замещение кальция на церий и кислорода на фтор; 2) определение пределов растворимости замещающих компонент; 3) выявление влияния замещений на электрофизические свойства и локальную структуру $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$.

2. Области однофазности замещенных Tl-2212

В таллиевом сверхпроводнике $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ со структурой 2212 проведено частичное замещение кальция на церий и кислорода на фтор. Содержание замещающих компонент в $Tl_2Ba_2Ca_{1-y}Ce_yCu_{1.98}Fe_{0.02}O_{8-x/2}F_x$ составляло $y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и $x = 0.1, 0.2, 0.3$. Таллиевые ВТСП получали методом твердофазного синтеза, предварительно спресованная под давлением 100 МПа смесь порошков исходных компонент спекалась в течение 4 часов при $T = 840^\circ C$. Особенности синтеза подробно изложены в работе [14], компонентный и фазовый состав продуктов синтеза приведены в табл. 2.

Согласно рентгенофазовому анализу образцы кристаллизуются в тетрагональной структуре, причем структура сохраняется по всему исследованному интервалу концентраций.

Результаты рентгенографического фазового анализа (рис. 1) позволили определить растворимость замещающих компонент в пределах структурной фазы 2212 ($Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$, $I4/mmm$).

1) При замещении кислорода фтором — до содержания фтора $x \leq 0.1$. На дифрактограмме фторсодержащих

образцов с $x = 0.20$ появляются слабые пики сторонних фаз (CuO, BaCO₃ и др. [14]).

2) При замещении кальция церием — вплоть до содержания церия $y \leq 0.1$. При наращивании содержания церия в продуктах синтеза также происходит выпадение сторонних фаз.

3) Присутствие церия в составе сверхпроводника позволяет увеличить содержание фтора, оставаясь в пределах фазы 2212. А именно при одновременном замещении кальция церием и кислорода фтором пределы растворимости составляют $0 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 0.1$.

При спекании часть меди (2% at.) замещали изотопом ⁵⁷Fe с целью проведения в дальнейшем исследований методом эффекта Мессбауэра. Добавка железа в таком количестве не влияет на фазообразование в системе, в ряде работ показано [15–18], что она может лишь незначительно снижать температуру сверхпроводящего перехода T_c (на 1–2 К). В нашем случае специально получены два образца с содержанием церия $y = 0.10$ и 2% at. Fe и образец $y = 0.10$ (не содержащий железа). Разницы в фазовом составе и температурах перехода обнаружено не было.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования на электронном микроскопе „LEO“ микроструктуры исходного и замещенных Tl-2212-образцов показали, что они представляют собой конгломераты хаотически ориентированных микрокристалликов фазы 2212 пластинчатой формы со средними размером от $2-3 \times 4 \times 8$ для $x = 0.10$ до $3 \times 4 \times 10 \mu m$ для $x = 0.30$. В плоскости скола в отдельных областях зерна сверхпроводящей фазы достигали размера $6 \times 10 \mu m$ (рис. 2).

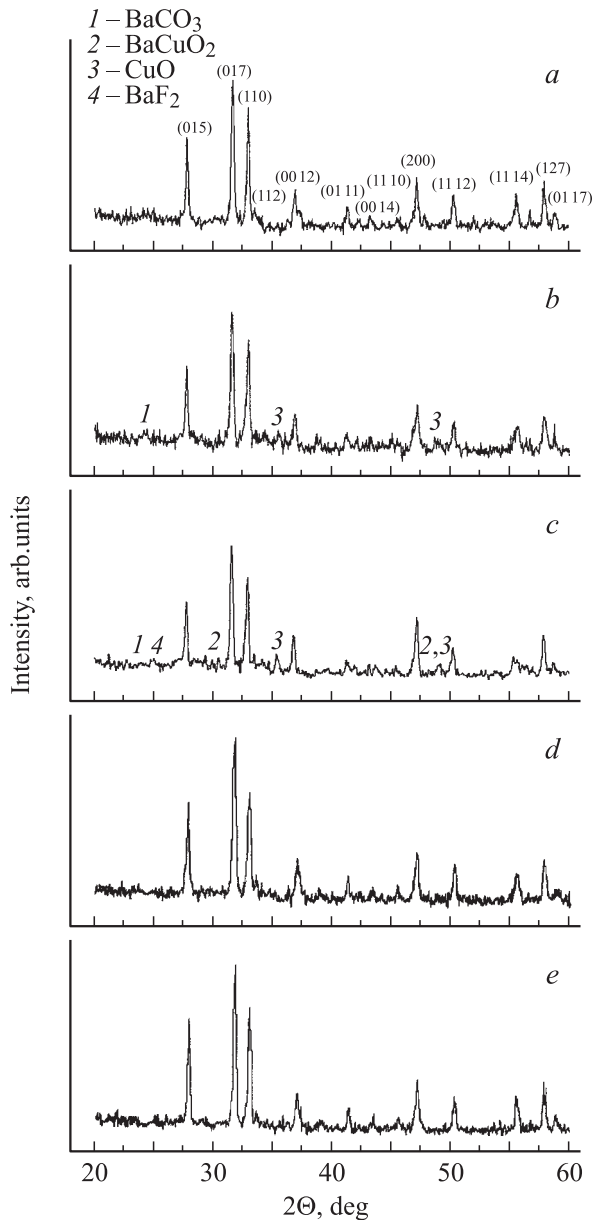


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы образцов: № 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e).

Для всех синтезированных образцов были измерены параметры сверхпроводящего перехода резистивным методом (четырёхконтактный метод) на постоянном токе. Чувствительность нуль-индикатора составляла $5 \cdot 10^{-9}$ В. Значение T_c определялось как средняя точка отрезка между температурами, соответствующими 10 и 90% сигнала. Температурные исследования электросопротивления и магнитной восприимчивости проводились в интервале 77–300 К. При использовании индуктивного метода контролировалось изменение индуктивности катушки, в которой находился сверхпроводящий материал. Таким способом удалось определить характер температурной зависимости восприимчивости на переменном токе (при $f = 6.7$ Hz). Точность определения температу-

ры перехода в сверхпроводящее состояние резистивным и индуктивным методами составляла ± 1 К.

Результаты измерений представлены в табл. 2 и на рис. 3. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что образцы с высоким содержанием церия, $y \geq 0.3$, не обладают свойствами ВТСП вообще, а два из образцов с замещением кислорода на фтор — $(\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1.98}\text{Fe}_{0.02})\text{F}_{0.1}\text{O}_{7.95})$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1.98}\text{Fe}_{0.02})\text{F}_{0.2}\text{O}_{7.9}$ — имеют температуры переходов выше, чем T_c незамещенного Тl-2212. Образцы, содержащие фтор, имеют меньшее удельное сопротивление при комнатной температуре, чем незамещенный ВТСП (для образцов $x = 0.0, 0.10, 0.20$

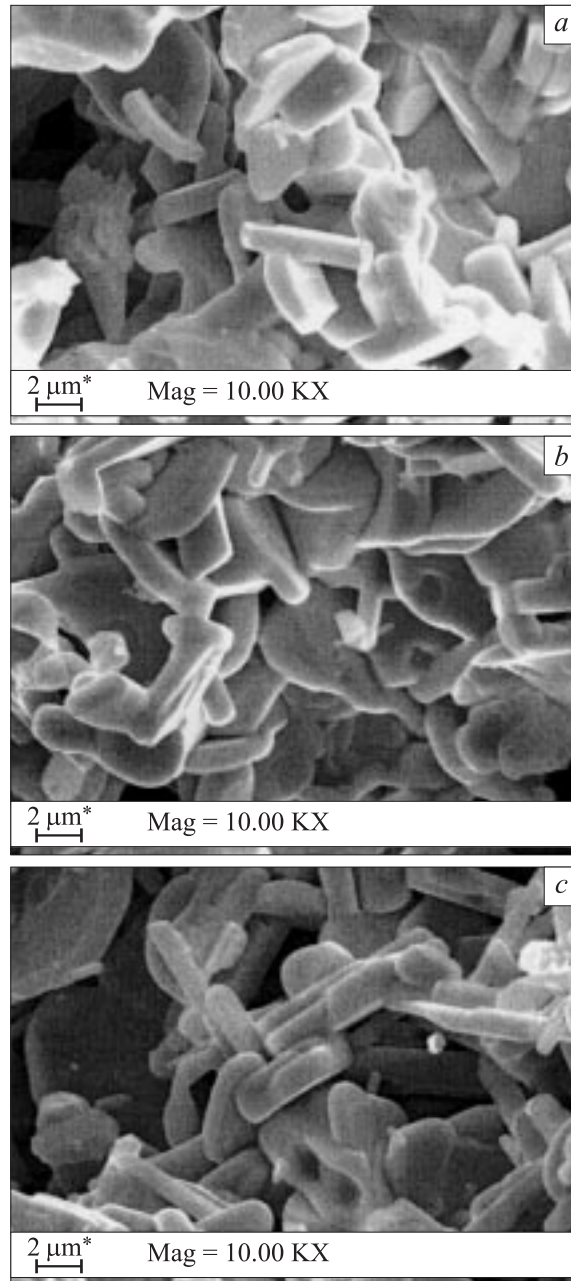


Рис. 2. Микроструктура исходного и замещенных образцов Тl-2212: $x = 0$ (a), 0.1 (b), 0.2 (c).

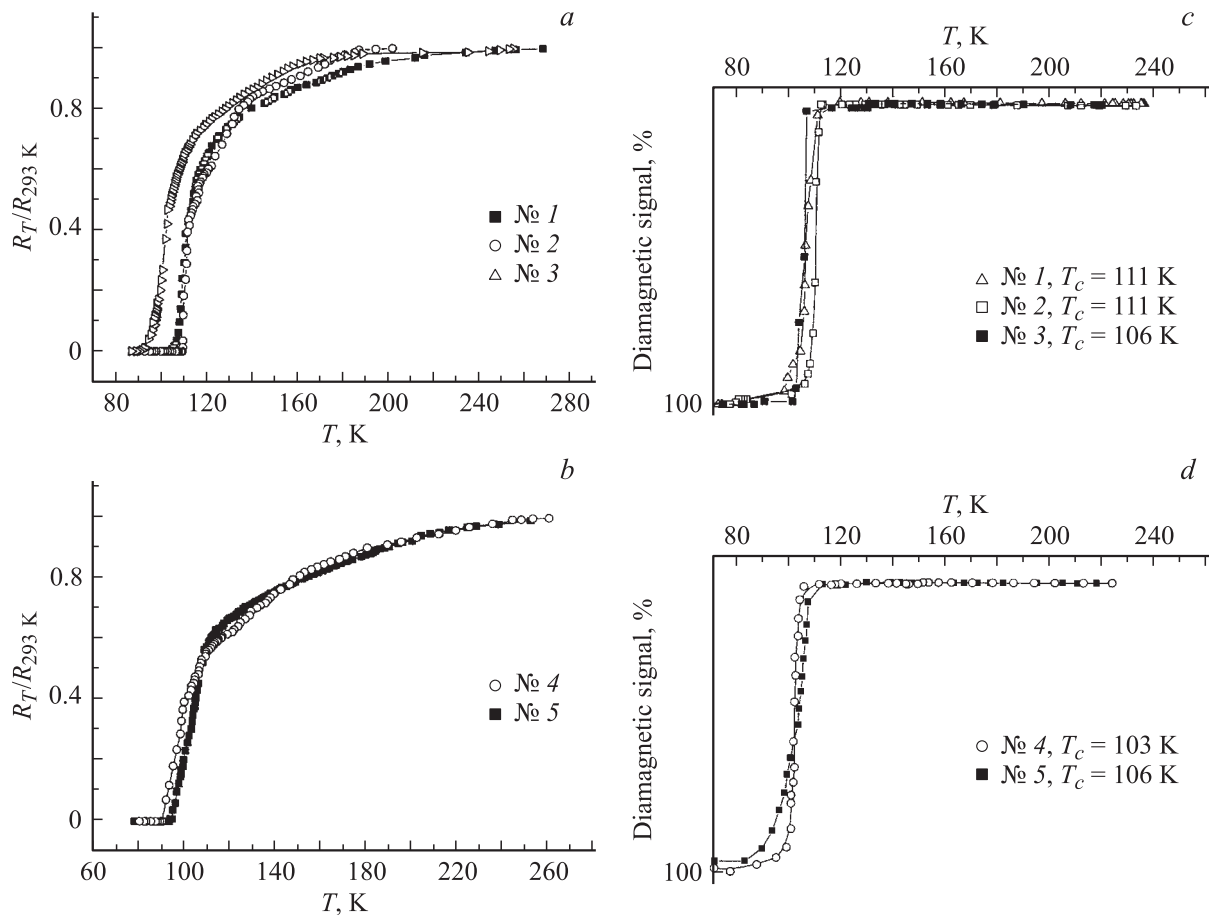


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления образцов № 1–3 (а); № 4, 5 (b) и температурные зависимости диамагнитного сигнала для образцов № 1–3 (с) и образцов 4, 5 (d).

и 0.30 удельное сопротивление составляет соответственно 63.43, 7.95, 9.96 и 44.8 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$).

С целью уточнения параметров кристаллической структуры, полученных экспериментально, в работе по методу Ритвельда [19,20] были проведены расчеты основных межатомных расстояний в незамещенном и в замещенном фтором ($x = 0.10$) таллиевом сверхпроводнике. Расчеты проведены с помощью программы Quanto. TI-2212 имеет тетрагональную решетку, относящуюся к пространственной группе $I4/mmm$. В качестве функции профиля была выбрана функция Пирсона VII, фон дифрактограмм уточнялся в полиномиальном приближении (со степенью полинома 6). Подобная модель использована в [21,22]. В исходной модели, как и в [23], считали, что атомы фтора замещают атомы кислорода в медь-содержащих плоскостях. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Для уточнения локального окружения атомов железа в позициях меди в замещенных образцах TI-2212 были проведены мессбауэровские исследования на ^{57}Fe образцов составов $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Cu}_{1.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{8-x/2}\text{F}_x$, $0 \leq x \leq 0.2$ и $0 \leq y \leq 0.1$. Эксперимент проведен в обычной геометрии прохождения при температурах образцов $T = 293$ и 4 К.

Мессбауэровские результаты для исходного $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_{1.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_8$ со структурой 2212 подобны результатам, полученным в [23] для Bi-2212. Экспериментальный спектр при комнатной температуре T представляет собой квадрупольно расщепленную линию и обработан в модели двух дублетов. Величины изомерных сдвигов подспектров совпадают, $\text{IS}_1 = \text{IS}_2 = 0.275 \text{ mm/s}$, величины квадрупольных расщеплений различны и составляют соответственно $\text{QS}_1 = 1.245$ и $\text{QS}_2 = 0.882 \text{ mm/s}$. Наблюдаемая форма спектра хорошо согласуется с кристаллографическими особенностями двухслойной структуры и данными по микроструктуре сверхпроводника. Первый подспектр с большим QS_1 соответствует атомам железа, попадающим в регулярные позиции меди внутри зерен сверхпроводящей фазы 2212. Внутри зерна атомы железа имеют локальное окружение только одного вида. Каждый атом железа в позициях меди располагается в центре сильно искаженной кислородной пирамиды, в основании которой находится четыре атома кислорода. Расстояние между атомами Fe (в позициях меди) и кислородом в медь-содержащих плоскостях Cu–O(1) составляет 1.92 Å, а расстояние Cu–O(2) между атомом меди (Fe) и атомом кислорода в вершине пирамиды — 2.70 Å. Такое искажение пира-

Таблица 3. Уточненные по методу Ритвельда параметры тетрагональной структуры ($I4/mmm$) образцов $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ и $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{7.95}F_{0.1}$

Образец	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_{7.95}F_{0.1}$
Параметры решетки		
$a, \text{Å}$	3.864	3.864
$c, \text{Å}$	29.28	29.27
Основные межатомные расстояния, Å		
Tl–O(2)	2.398	2.468
Tl–O(3)	2.739	2.752
Ca–O(1)	2.495	2.478
Ba–O(1)	2.764	2.787
Ba–O(2)	2.750	2.743
Ba–O(3)	2.893	2.910
Cu–O(1)	1.934	1.935
Cu–O(2)	2.205	2.146
O(1)–O(1)	2.732	2.732
O(2)–O(1)	2.991	2.963
$R, \%$ *	8.6	8.65
$R_{wp}, \%$ *	11.52	11.43

* R, R_{wp} — критерии близости теоретической рентгено-дифрактограммы к экспериментальной.

Таблица 4. Параметры мессбауэровских спектров на ^{67}Fe $Tl_2Ba_2Ca_{1-y}Ce_yCu_{1.98}Fe_{0.02}O_{8-x/2}F_x$ при 4 К

№	x	$IS^*, \pm 0.01 \text{ mm/s}$	$QS, \pm 0.01 \text{ mm/s}$	$\Gamma, \pm 0.01 \text{ mm/s}$
1	$x = 0, 10$	0.38	0.82	0.23
2	$x = 0, 20$	0.39	0.73	0.28
3	$x = 0, 20,$ $y = 0, 10$	0.37	0.89	0.29

* Величины IS даны относительно $\alpha\text{-Fe}$.

миды задает градиент электрического кристаллического поля. Неоднородное электрическое поле взаимодействует с квадрупольным моментом ядра, что и приводит к наблюдаемому экспериментально квадрупольному расщеплению QS_1 линии мессбауэровского спектра на ^{57}Fe .

В то же время часть атомов железа на границах зерен попадает в состав нефиксируемых сверхпроводящих немагнитных фаз. Эти атомы железа приводят к появлению в мессбауэровском спектре второго дублета с меньшей величиной квадрупольного расщепления QS_2 . Слабое уширение линии в подспектрах может быть связано с дефектностью в локальном окружении атома железа и в позициях меди внутри зерен сверхпроводящей фазы, а также на границах зерен.

Мессбауэровские спектры замещенных образцов подобны спектрам незамещенного Tl-222. Спектры в сверхпроводящем состоянии (при 4 К) представлены на рис. 4, уточненные параметры приведены в табл. 4.

Спектры обработаны в модели одиночного дублета, соответствующего атомам железа в регулярных позициях меди. Второй подспектр в спектре сверхпроводника

исчезает, так как парамагнитные фазы с понижением температуры до 4 К переходят в магнитное слабофиксируемое состояние. Ниже точки перехода наблюдается резкое уменьшение вероятности эффекта Мессбауэра. Очевидно, это связано с эффектом размягчения решетки ВТСП при переходе в сверхпроводящее состояние, что и ведет к аномальным изменениям величин вероятности

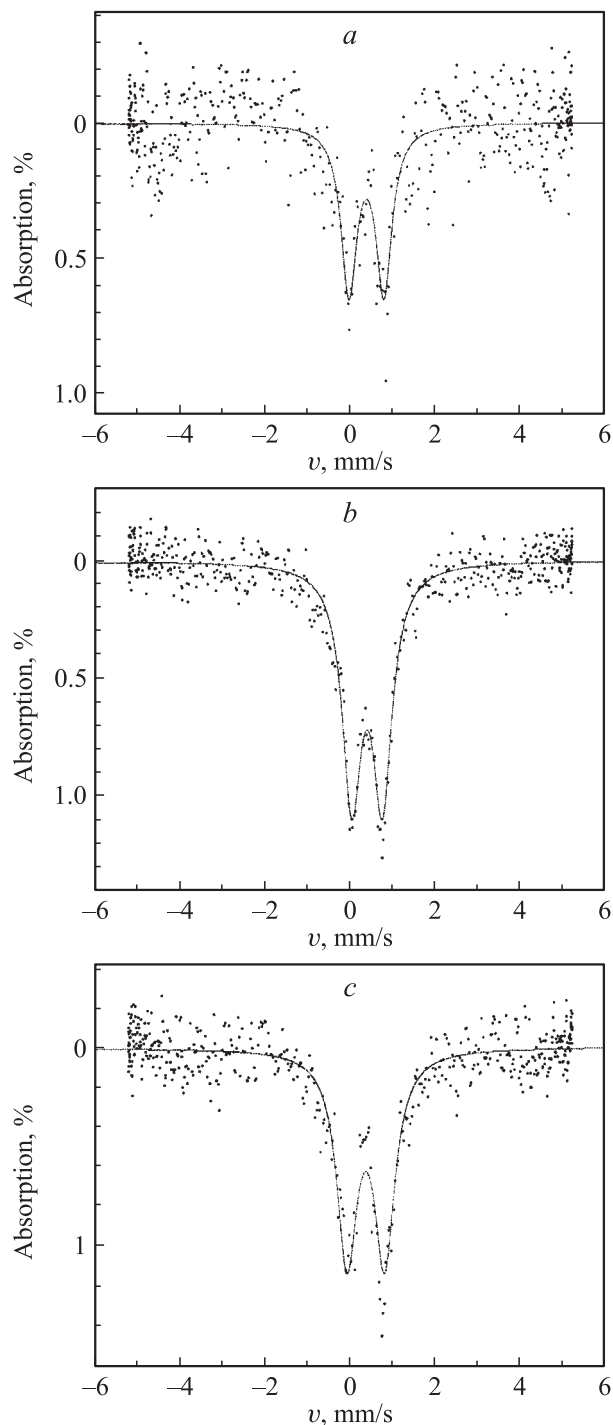


Рис. 4. Мессбауэровские спектры ($T = 4 \text{ К}$) замещенных образцов Tl-222 с различным содержанием фтора x и церия y : $x = 0.1$ (a), $x = 0.2$ (b), $x = 0.2, y = 0.1$ (c).

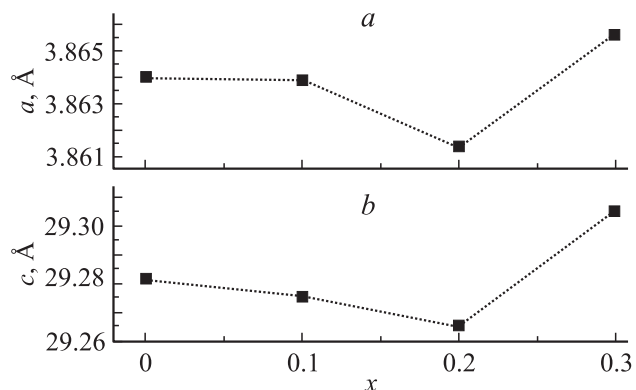


Рис. 5. Зависимость параметров решетки a и c в сверхпроводнике $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8-x/2}F_x$ от содержания фтора x .

эффекта, изомерного сдвига и квадрупольного расщепления [24].

Аномальное изменение величины изомерного сдвига при 4 К ($IS = 0.367\text{--}382$ mm/s) по сравнению с IS спектра при комнатной температуре ($IS = 0.275$ mm/s), вероятно, соответствует известному явлению образования куперовских пар (Бозе-конденсат) при переходе ВТСП в сверхпроводящее состояние. Это приводит к перераспределению электронной плотности в решетке ВТСП, а электронная плотность в $Cu(Fe)$ позициях, как известно [25], и определяет величину IS мессбауэровского спектра на атомах железа.

Полученные мессбауэровские данные для ВТСП составов $x = 0.1, 0.2$; $x = 0.1$ и $y = 0.1$ не выявили очевидной зависимости величины QS от типа и количества замещающих компонент в исследованной области замещений. Однако для формулирования окончательных выводов более тщательные сравнительные мессбауэровские исследования продолжаются.

Известно, что величина квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра является параметром, чрезвычайно чувствительным к межатомным расстояниям и степени ковалентности связей. Иными словами, появление атома фтора вместо атома $O(1)$ в локальном окружении Fe могло бы заметно сказаться на величине QS , так как эти атомы кислорода наиболее близки к резонансным ^{57}Fe . Однако данные по межатомным расстояниям незамещенного и фторзамещенного образцов (табл. 3) показывают, что именно в плоскости $Cu\text{--}O$ межатомные расстояния практически не меняются. Возможно, это обусловлено близостью ионных радиусов фтора и кислорода, для координационного числа 2 они составляют $z_F^- = 1.29$, $r_O^{2-} = 1.35$ Å. Возможно также, что атомы фтора замещают атомы кислорода не в медьсодержащих плоскостях, как это предполагалось в некоторых работах, например, в [22], а в позициях $O(2)$. В пользу такого предположения свидетельствует уменьшение расстояния $Cu(Fe)\text{--}O(2)$ (рис. 5 — зависимость параметров решетки a и c от x). Но расстояние $Cu(Fe)\text{--}O(2)$ значительно превышает расстояние $Cu(Fe)\text{--}O(1)$. Поэтому в данном случае кислородная пирамида вокруг ^{57}Fe искажается

слабо, и наблюдаемая на спектре ^{57}Fe величина квадрупольного расщепления ощутимо не меняется.

Менее вероятной представляется ситуация, когда атомы фтора занимают вакантные кристаллографические анионные позиции в структуре $Tl\text{--}2212$. Это привело бы к росту параметров решетки, что экспериментально не наблюдалось, напротив, при концентрации $x = 0.10$ параметры решетки несколько уменьшаются (рис. 5). Высвобождающиеся при замещении из-за различий в электроотрицательности кислорода и фтора электроны способны компенсировать часть дырок, что на практике отражается в повышении температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c . Еще раз отметим, что все это справедливо при содержаниях замещающей компоненты в пределах фазы 2212, т.е. x в $Tl_2Ba_2CaCu_{1.98}Fe_{0.02}O_{8-x/2}F_x$ составляет не более 0.10.

4. Заключение

Замещение кальция церием в составе $Tl\text{--}2212$ сверхпроводника несколько снижает величину температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Присутствие церия в составе $Tl\text{--}2212$ позволяет увеличить растворимость фтора. Замещения кислорода фтором позволяют поднять температуру перехода в сверхпроводящее состояние, наибольший рост относительно незамещенного $Tl_2Ba_2CaCu_{1.98}Fe_{0.02}O_{8-x/2}F_x$ приходится на содержание фтора $x \sim 0.10\text{--}0.20$ и составляет 10 К. Данные мессбауэровских исследований свидетельствуют о замещении фтором кислорода в вершинах кислородных пирамид, как о наиболее вероятном.

Список литературы

- [1] N.M. Hamdan, Kh.A. Ziq, A.S. Al-Harthi. *Physica C* **314**, 125 (1999).
- [2] N.M. Hamdan. *Physica B* **284–288**, 1093 (2000).
- [3] E. Bellingeri, G. Grasso, R. Gladyshevskii, E. Gianniny, F. Marti, M. Dhalle, R. Flukiger. *Int. J. Modern Phys. B* **13**, 973 (1999).
- [4] C.F. Sun, Y. Xin, D.F. Lu et al. *Solid State Commun.* **101**, 849 (1997).
- [5] A. Kikuchi, K. Inoue, K. Tachikawa. *Physica C* **337**, 180 (2000).
- [6] E. Bellingeri, G. Grasso, R.E. Gladyshevskii, M. Dhalle, R. Flukiger. *Physica C* **329**, 267 (2000).
- [7] X.-G. Wang, Z. Huang, L. Yuan. *Physica C* **253**, 254 (1995).
- [8] N.M. Hamdan, P.V.S.S. Sastry, J. Schwatrz. *Physica C* **341–348**, 513 (2000).
- [9] J. Fukami, H. Kido, H. Otaki, T.J. Hoshikawa. *Cer. Soc. Jap.* **96**, 1483 (1988).
- [10] H. Zhang, Y. Zhao, M. Zhang et al. *Solid State Commun.* **66**, 291 (1988).
- [11] S.R. Ovshinsky, R.T. Young, D.D. Allred et al. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2579 (1987).
- [12] T. Kawashima, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi. *Physica C* **282–287**, 513 (1997).
- [13] M. Kikuchi, T. Kajitani, T. Suzuki et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L382 (1989).

- [14] А.И. Акимов, Т.М. Ткаченко, С.А. Лебедев. Неорганические материалы **42**, 378 (2006).
- [15] Y.-Bo Wang, Y. Li, X. Ju et al. Physica C **282–287**, 975 (1997).
- [16] Y.-Bo Wang, G.-H. Cao, Y. Li et al. Physica C **282–287**, 1087 (1997).
- [17] Z. Yiwei, Y. Xiaohua, L. Minzhu et al. Phys. Rev. B **44**, 867 (1991).
- [18] E. Kuzmann, M. Mair, Z. Klenesar et al. Physica C **319**, 12 (1999).
- [19] Y.M. Rietveld, J.J. Thomas. Appl. Cryst. **10**, 12 (1977).
- [20] R.A. Young. Using the Reitveld Method (Version 5). School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA (1995). 105 p.
- [21] C. Michel, C. Martin, M. Hervieu et al. Solid State Chem. **96**, 271 (1992).
- [22] Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako et al. Physica C **156**, 97 (1988).
- [23] S.V. Korostin, Yu.V. Permyakov, E.F. Makarov. Physica C **336**, 137 (2000).
- [24] C.M. Lin, S.T. Lin. H. Phys.: Condens. Matter **5**, L247 (1993).
- [25] Н.П. Серегин. ФТТ **45**, 12 (2003).