

Рентгеновская дифрактометрия и электропроводность керамик $\text{LaSrAl}(\text{Cu, Ni})\text{O}_4$

© А.Е. Усачев, В.Е. Петрашень, Ю.В. Яблоков, Т.А. Иванова, Е.Ф. Куковицкий

Казанский физико-технический институт им. Е.К.Завойского Российской академии наук, 420029 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 20 декабря 1996 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии и измерения электропроводности исследован непрерывный ряд твердых растворов $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Cu, Ni}$). Результаты интерпретируются с точки зрения теории плотной упаковки, теории протекания и кооперативного эффекта Яна–Теллера.

Дифрактограммы твердых растворов $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Cu, Ni}$) регистрировались на дифрактометре ДРОН-2 при комнатной температуре. Постоянные решетки определялись методом наименьших квадратов при обработке 20–35 рефлексов. Электропроводность образцов измерялась четырехзондовым методом. Образцы для измерений электропроводности готовились в виде прямоугольных параллелепипедов размером $17 \times 7.5 \times 2$ мм. Контакты наносились методом напыления в вакууме металлического In с подпайкой контактов специальным припоем на основе In. Сопротивление образцов измерялось при постоянном токе 2–100 мкА вольтметром В7-36. Температура измерялась с помощью термометры медь–сплав меди с железом. Во всем диапазоне концентраций Me ($0 \leq x \leq 1$) наблюдались рефлексы, характерные для соединений типа La_2CuO_4 со структурой $I4/mmm$. Рефлексов от посторонних фаз в исследованных образцах не наблюдалось, что свидетельствует о существовании непрерывного ряда твердых растворов при любых x . Измерения, выполненные через год, показали устойчивость и неизменность их структур. Концентрационная зависимость параметров решетки керамик $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ приведена на рис. 1. Видно, что концентрационная зависимость параметров a и c различна для ионов Ni и Cu. Постоянную решетки a соединений LaSrMeO_4 можно оценить как удвоенную сумму радиусов ионов Me и O: $a = 2[R_{\text{Me}} + R_{\text{O}}]$, приняв, например, систему радиусов Шеннона. Тогда a должна расти линейно с увеличением ионного радиуса металла Me. Именно такое изменение постоянной a и наблюдается при замене Al на Ni. Поскольку ионный радиус меди больше радиуса трехвалентного никеля, можно было бы ожидать, что при замене Al на Cu постоянная a будет также увеличиваться, но быстрее, чем в соединении с Ni. Однако, как видно из рис. 1, a практически не меняется. На рис. 2 представлена зависимость a от ионного радиуса Me (Al, Ga, Fe, Ni, Mn, Cr, Cu), построенная по данным работ [1–3] для различных соединений LaSrMeO_4 . Как видно из этого рисунка, зависимость действительно практически линейная. Явным исключением из этого ряда является структура с ионом Cu. Такое необычное поведение меди может быть объяснено в рамках модели плотной упаковки только тем, что в данном соединении эффективный ионный радиус Cu в плоскости базового

слоя MeO_2 меньше на ~ 20 pm обычного. Единственной причиной такой аномалии является эффект Яна–Теллера. Наблюдаемое нами постоянство a при изменении x также свидетельствует о неприменимости в случае меди простой модели с $R_{\text{Me}}(x) = (1-x)R_{\text{Al}} + xR_{\text{Cu}}$ и указывает на необходимость объяснения коротких средних расстояний Me–O в слое MeO_2 . В то же время такие явные отклонения от обычных кристаллохимических моделей наблюдаются и в структуре сверхпроводящих соединений: осевые расстояния Cu–O необычайно длинные, а плоскостные — короткие. Например, в La_2CuO_4 ($a = 5.3548 \text{ \AA}$, $b = 5.4006 \text{ \AA}$, $c = 13.1529 \text{ \AA}$) расстояния Cu–O составляют $2 \cdot 246$ и $4 \cdot 190.5$ pm [4], в $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($a = 3.7793 \text{ \AA}$, $c = 13.226 \text{ \AA}$) они равны $2 \cdot 241$ и $4 \cdot 189$ pm [4]. Это указывает на то, что в ВТСП-соединениях наблюдаемая структура сложилась в результате кооперативного эффекта Яна–Теллера (структурного фазового перехода сегнетоэластического типа). Это в настоящее время признается практически всеми исследователями.

Рефлексы типа $00n$ на дифрактограммах исследованных соединений, как правило, уширены по сравнению с рефлексами типа $n00$ или $nm0$. Это уширение зависит от концентрации Me, но в большей степени от методики приготовления образцов и режима отжига. В образцах при больших x форму линии этих рефлексов можно интерпретировать как сливающиеся рефлексы от двух подрешеток с различными постоянными c . Отжиг в вакууме приводит к исчезновению рефлекса от фазы с большей постоянной решетки c . Поскольку при отжиге в вакууме исчезает только раздвоение рефлексов типа $00n$, а положение и форма рефлексов типа $n00$ или $nm0$ не меняются, можно заключить, что при вакуумном отжиге происходит процесс, при котором причина, вызывавшая возникновение модуляции постоянной c (другой фазы), исчезает. Известно, что отжиг в вакууме приводит к удалению из структуры кислорода и уменьшению количества дырок. Отсюда следует, что структурный рефлекс с большей постоянной c имеет кислородно-дырочное происхождение.

Во всех исследованных твердых растворах $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ сопротивление возрастало при понижении температуры, т.е. наблюдался полупроводниковый характер проводимости. Зависимость сопротивления

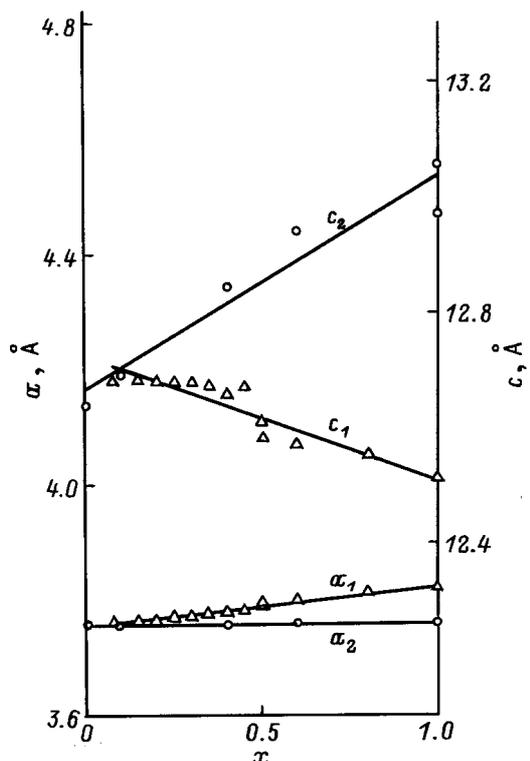


Рис. 1. Концентрационная зависимость постоянных решетки a и c твердых растворов $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$. Ме: 1 — Ni, 2 — Cu.

образцов от концентрации x при фиксированной температуре имела экспоненциальный характер. Температурные зависимости электропроводности твердых растворов приведены на рис. 3, 4, на которых по вертикальной оси отложен логарифм отношения сопротивления при данной температуре к сопротивлению при $T = 300$ К. Начальные участки графиков, соответствующие высоким температурам, для $x \neq 1$ можно достаточно хорошо аппроксимировать прямыми. Тангенс угла наклона этих прямых является энергией активации в соотношении $R(T) = R_{300} \exp(\Delta_a/T)$. Энергии активации, определенные из высокотемпературных областей, почти линейно уменьшаются с ростом x . При $x = 1$ сопротивление образцов не зависело от температуры в диапазонах: 210–300 К для $\text{Me} = \text{Cu}$ и 250–300 К для $\text{Me} = \text{Ni}$. Эти температурные интервалы соответствуют положениям экспериментальных точек на оси абсцисс на рис. 3, 4. При вакуумном отжиге образцов их сопротивление и энергия активации резко возрастали: так, образцы LaSrMeO_4 после отжига обладали таким же сопротивлением и $\Delta_a(x)$, как и образцы $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}$; с $x \cong 0.6$), не подвергнутые этой процедуре.

Рассмотрим электропроводность керамик (твердых растворов) $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ с точки зрения теории протекания и сравним ее с электропроводностью La_2CuO_4 при малых концентрациях образующих дырки элементов, таких как Sr^{2+} (Me^{2+}) и кислород. Известно, что

исходная структура La_2CuO_4 является полупроводником с отрицательным коэффициентом зависимости сопротивления от температуры ($dR/dT < 0$). Замещение La на Sr(Ba) или введение избыточного (сверхстехиометрического) кислорода приводит к появлению в плоскости базового слоя носителей тока (дырок) и при достижении определенной концентрации к изменению характера проводимости на металлоподобный с $dR/dT > 0$. Точки с $dR/dT = 0$ на зависимостях $R = f(z, T)$ (z — число дырок в одной формульной единице) можно рассматривать как точки перехода от полупроводникового характера проводимости к металлоподобному. Температуры таких точек для структур с различным содержанием дыркообразующих элементов, взятые из работ [5–11], приведены в таблице. Обычно низкотемпературную часть зависимости сопротивления $R(T)$ (при $T < T_0$) характеризуют как область температур, в которой происходит локализация дырок. Однако переход от дырки, делокализованной по всему образцу (блоховская волна), к локализованной дырке (по Мотту или Андерсону) с рассмотрением изменения плотности распределения дырок в реальном пространстве, на наш взгляд, к настоящему времени проработан недостаточно детально. Следует отметить, что в работах [12–14] тот факт, что при допировании La_2CuO_4 кислородом образуются локализованные дырки с волновой функцией, охватывающей область в 15–20 позиций меди, считается установленным. Далее такие области будем называть областями локализации дырки (ОЛД). В этих же работах применялись методы теории протекания для объяснения экспериментов по магнитной восприимчивости и микроволновому поглощению. Мы также применили подход теории протекания, чтобы получить ответ на следующие вопросы.

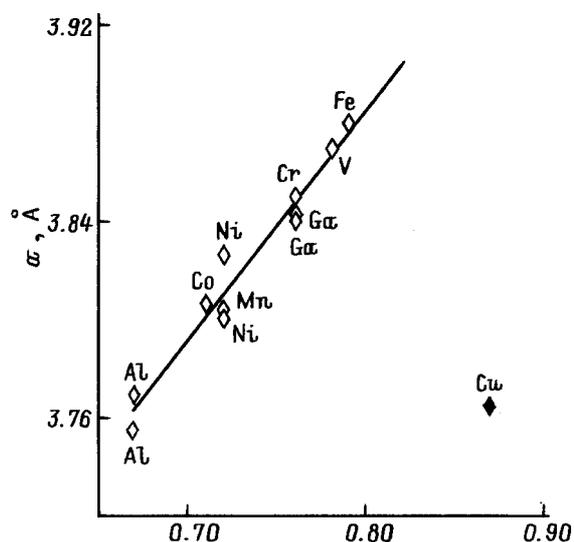


Рис. 2. Зависимость постоянных решетки a соединений LaSrMeO_4 от ионного радиуса Me, построенная по данным работ [1–3].

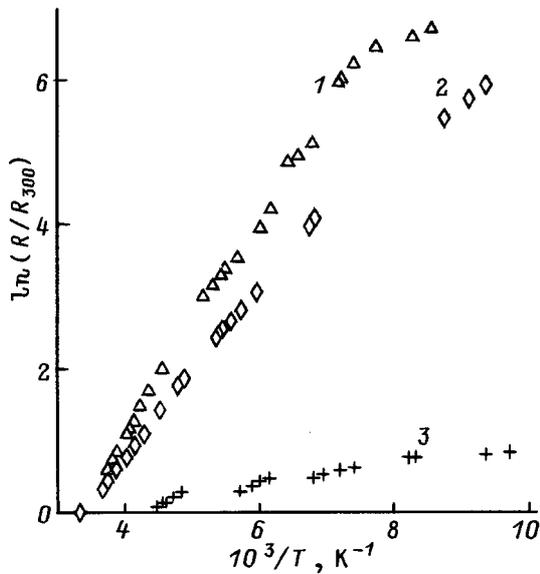


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления твердых растворов $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$. x : 1 — 0.4, 2 — 0.6, 3 — 1.

1) Каковы размеры ОЛД в реальном пространстве: занимает ли дырка какую-либо одну атомную орбиталь (например, p -орбиталь плоскостного кислорода или d -орбиталь меди) или же эта область включает в себя орбитали нескольких соседних атомов плоскости при различных способах образования дырок?

2) Каков характер изменения размеров ОЛД при понижении температуры, т.е. происходит ли этот процесс в один этап или возможно постепенное, поэтапное, уменьшение областей локализации?

Рассмотрим вопрос о характере распределения дырок на плоскости CuO_2 на основании следующей простой модели. Исходный La_2CuO_4 будем представлять в виде плоской квадратной сетки белого цвета с расстоянием между узлами a , равным постоянной решетки соединения. В узлах этой сетки размещаются ионы Cu , а в центрах соединяющих узлы связей находятся ионы кислорода. Введение Sr (O , Cu вместо Al или какого-либо другого образующего носитель тока элемента), которое приводит к появлению локализованного (в некоторой области плоскости CuO_2) при малой концентрации и низкой температуре носителя, интерпретируется как закрашивание части узлов этой сетки в черный цвет. Самой простой формой закрашивания является круг некоторого диаметра D , центр которого совпадает с проекцией образующего элемента на плоскость. Все узлы и связи, попадающие в этот круг, закрашиваются черным. Считается, что все круги одинакового размера, а в недоопираванной области размер кругов не зависит от концентрации. При достижении определенной концентрации таких кругов возникает новое макроскопическое свойство системы — протекание по черному цвету (переход к металлоподобному характеру проводимости в моделируемой системе). Для определения размера D

воспользуемся гипотезой масштабной инвариантности в применении ее к решеточной задаче узлов теории протекания. Построим на белой квадратной сетке размера a новую черную квадратную сетку с расстояниями между новыми узлами, равными D . Введение образующего элемента эквивалентно случайному появлению одного проводящего узла в этой новой укрупненной сетке. Фактически, мы ввели запрет на перекрытие черных кругов. Из построения видно, что задача свелась к нахождению порога протекания для решеточной задачи узлов в новой укрупненной черной сетке с последующим пересчетом на исходную белую сетку, т.е. к определению диаметра D . Известно, что порог протекания в решеточной задаче узлов равен $\eta = 0.59$ в случае плоской квадратной сетки. Тогда можно определить площадь, закрашенную черным цветом в укрупненной сетке, как $S_1 = \eta\pi(D_1)^2/4$, где $D_1 = 1$ по построению. С другой стороны, та же площадь в единицах исходной белой сетки имеет вид $S_2 = \eta_2\pi D^2/4$ ($S_1 = S_2$), где η_2 — определенная из эксперимента величина $y(\delta)$ образующей примеси $\text{Sr}(\text{O})$ (т.е. число дырок z), при которой $dR/dT = 0$. Тогда диаметр единичного черного круга в единицах исходной белой сетки будет иметь вид $D = \sqrt{\eta/z}$. Таким образом определенная величина приведена в таблице в колонке D_{min} . Введение запрета на перекрытие черных областей в рассмотренном выше случае эквивалентно равномерному распределению порождающих дырку ионов или, фактически, включению эффективного механизма отталкивания между ними. Однако при их случайном распределении, что обычно подразумевается, перекрытие отдельных областей возможно. Эту задачу можно представить как континуальную задачу теории протекания для случайных узлов. Максимальные значения радиуса

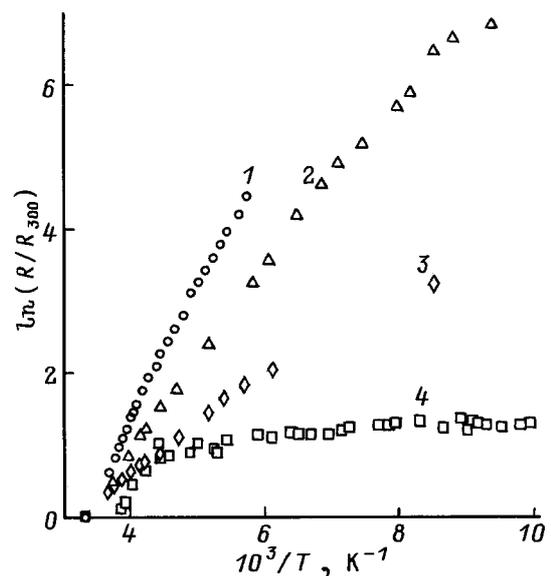


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления твердых растворов $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$. x : 1 — 0.3, 2 — 0.5, 3 — 0.8, 4 — 1.

Размеры областей локализации дырки для случаев равномерного и случайного распределения порождающих дырку ионов

Соединение	h , Å	Тип аномалии	T , К	z	D_{\min} , а	D_{\max} , а
1	2	3	4	5	6	7
$\text{La}_{1.00}\text{Sr}_{1.00}\text{CuO}_4$ (1)	0	ПДМ	210	0.53	1	1.6
		АФМФП	0	0.022	5.2	8.2
$\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ (2)	1.72	ПДМ	120	0.02	5.4	8.5
		"	100	0.05	3.4	5.35
		"	75	0.065	3	4.7
$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (3)	3.3	АФМФП	0	< 0.02	> 5.4	> 8.5
		ПДМ	140	0.04	3.8	6

П р и м е ч а н и е. ПДМ — переход диэлектрик–металл, АФМФП — антиферромагнитный фазовый переход. Число дырок в образце на одну формульную единицу z соответствует в случае (1) количеству ионов Cu^{2+} по данным иодометрического титрования, в случае (2) — количеству ионов Sr^{2+} , т.е. величине y в формуле соединения, в случае (3) — удвоенному количеству сверхстехиометрических ионов кислорода O^{2-} , т.е. 2δ .

корреляции, т.е. диаметра ОЛД, определенные в рамках этой задачи по [15], приведены в таблице в колонке D_{\max} .

Во второй колонке таблицы приведены расстояния от образующего дырку элемента до базисной плоскости. Так, в случае (2) — это расстояние от иона Sr^{2+} до ближайшей плоскости, а в случае (3) — от межплоскостного, сверхстехиометрического кислорода до плоскости. Появление значения $h = 0$ в случае (1) обсуждается далее.

Оценки размеров единичных проводящих областей (ОЛД), приведенные в таблице для лантан-стронциевой керамики, совпадают с оценками [16].

Анализируя данные таблицы, можно заключить, что чем дальше центр притяжения дырки находится от плоскости CuO_2 , тем больше диаметр ОЛД. Такая зависимость диаметра ОЛД от расстояния до порождающего эту дырку примесного иона кажется достаточно очевидной из простых электростатических соображений. В таблице представлены три различных типа порождающих дырку ионов. Ими являются двухвалентные катионы $\text{Sr}(\text{Ba} \dots)$, замещающие трехвалентный La в ряду $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$, двухвалентный ион меди, замещающий трехвалентный ион Al в ряду $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$, сверхстехиометрический, межплоскостной ион кислорода O^{2-} . В первых двух случаях замещение можно представить как введение в позицию трехвалентного иона (La^{3+} и Al^{3+} соответственно) эффективного заряда $-e$, а в третьем случае $-2e$. Тогда на систему минимумов потенциала в плоскости CuO_2 ионов меди и кислорода наложится дополнительное искажение за счет кулоновского вклада от этого дополнительного эффективного заряда в позиции порождающего иона. Глубина этого дополнительного отрицательного кулоновского вклада ("прогиба" системы минимумов) будет тем больше, чем ближе примесный ион расположен к плоскости слоя (чем меньше h в таблице). Если в отсутствие такого "прогиба" все минимумы ионов кислорода (меди) были равны по энергии между собой в силу тетрагональной симметрии решетки (с точностью до случайных деформаций), то теперь возникнет несколько групп (сфер), эквивалентных по энергии

ионов кислорода (меди), равноудаленных от порождающего дырку иона. Энергия этих групп ионов будет возрастать при увеличении расстояния между ионом группы и образующим элементом из-за уменьшения отрицательного вклада от дополнительного заряда $-e(-2e)$. При увеличении температуры и достижении $kT \sim E_i$, где E_i — энергия i -й эквивалентной (относительно центра ОЛД) сферы ионов кислорода (меди), может произойти увеличение размера ОЛД. Такой механизм увеличения размеров ОЛД от температуры объясняет переход от полупроводникового к металлоподобному характеру температурной зависимости сопротивления при фиксированной концентрации дырок в рамках теории протекания. Действительно, если бы при фиксированном числе образующих дырку, а значит, и ОЛД элементов размер каждой ОЛД не изменялся в зависимости от температуры, переход от одного типа проводимости к другому не мог бы произойти с точки зрения теории протекания при повышении температуры. В ее рамках существование точек (областей) с $dR/dT = 0$ на температурных зависимостях сопротивления при фиксированной концентрации $\text{Sr}(\text{Ba})$ можно объяснить только увеличивающимся с возрастанием температуры размером ОЛД. Действительно, из таблицы видно, что для различных концентраций Sr точки с $dR/dT = 0$ наблюдаются при различных температурах. Поскольку размер единичной области не зависит от числа таких областей при их малой концентрации и отсутствии перекрывания, можно прийти к заключению, что диаметр ОЛД зависит от температуры.

Важным обстоятельством является в таком подходе возможность уменьшения ОЛД при понижении температуры. Такое изменение размеров приведет к перераспределению дырочной плотности на плоскости и изменению степени влияния дырок на структурные и магнитные характеристики соответствующих областей. В тех местах, где плотность дырок (носителей тока) возрастает, увеличится и их чисто кулоновский вклад в потенциал кристаллического поля.

Вернемся к экспериментам в ряду твердых растворов $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$. Результаты оценок области локализации дырочных центров для него представлены в таблице. Поскольку сопротивление образцов перестало зависеть от температуры при $T = 210$ К, эту температуру можно принять за начало области с $dR/dT = 0$, т.е. за начало перехода к металлоподобному характеру температурной зависимости проводимости. Эта температура проставлена в четвертом столбце таблицы. Для того чтобы определить размер области локализации дырки необходимо знать число дырок в образце. Анализ данных иодометрического титрования [17] позволяет оценить это число как $z = 0.53$. Тогда максимальный размер одиночной области локализации не должен превышать $1.6a$ ($D < 1.6$). Из этого следует, что при температуре $T = 210$ К средний размер локализованных дырочных центров не превышает области базовой плоскости, занимаемой четверкой ближайших ионов кислорода. Такой анализ подкрепляет предположения, сделанные нами ранее [17,18], о том, что в этом соединении возможно образование следующих центров: а) Sr^{3+} (дырка локализована на d -орбитали одного иона меди), б) O^- (локализация дырки на p -орбитали одного иона кислорода), в) делокализация дырки на $\pi(\sigma)$ -орбиталях четырех ближайших к меди ионах кислорода. Отметим, что при возрастании концентрации двухвалентного стронция и увеличении числа дырочных центров размер области локализации уменьшился по сравнению с малыми концентрациями Sr. Действительно, соединение LaSrCuO_4 можно представить как $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ при $y = 1$. Известно, что при увеличении концентрации от $y = 0$ до 0.35 в этом ряду керамик наблюдается переход от полупроводникового характера температурной зависимости при $y = 0$ к металлическому при $y \sim 0.06$ [19]. Обнаруженный нами полупроводниковый характер проводимости при $y = 1$ для области температур $T < 200$ К и отсутствие зависимости $R(T)$ в интервале температур 210–300 К свидетельствуют о немонотонности изменения характера проводимости при увеличении концентрации стронция. С другой стороны, соединение LaSrCuO_4 можно рассматривать как элемент ряда $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ при $x = 1$. Для такого ряда образующим дырку элементом можно считать двухвалентный ион меди, замещающий трехвалентный ион Al в самой базисной плоскости. Тогда эффективный заряд $-e$ следует помещать в позицию Al(Cu). Расстояние до базисной плоскости при этом равно нулю. Кулоновское взаимодействие при таком расположении эффективного заряда $-e$ с дыркой в плоскости оказывается сильнее, чем в случае помещения этого заряда в позицию Sr ($h = 1.72 \text{ \AA}$) или межслоевого, сверхстехиометрического кислорода ($h = 3.3 \text{ \AA}$). Этим обстоятельством объясняется, по-видимому, уменьшение размеров ОЛД в исследованном соединении по сравнению со случаем малых концентраций Sr.

При сопоставлении экспериментальных данных по электропроводности в ряду твердых растворов $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ и $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ можно заключить,

что проводящие свойства этих соединений близки друг к другу. Исследования магнитных и спектроскопических свойств этих керамик [20,21] позволяют утверждать, что основная масса ионов никеля находится в трехвалентном состоянии. Вместе с тем нет оснований сомневаться в дырочном характере проводимости и в никелевой керамике. Вероятно, появление дырок в этих твердых растворах может быть связано не только с изменением валентного состояния металла, но также и с присутствием избыточного межплоскостного кислорода.

Рассмотрим ситуацию, когда дырка делокализована по четырем плоскостным ионам кислорода. В наших терминах это звучит так: центр ОЛД совпадает с ионом меди (или пустотой — проекцией Sr на ближайшую плоскость), а $D = 1$ (в постоянных решетки a). Можно вычислить в рамках теории поля лигандов дополнительную тетрагональную составляющую кристаллического поля B_2^0 на ионе Cu: $\Delta B_2^0 \sim 0.2 \text{ eV}$. Такое же изменение B_2^0 возникает при уменьшении осевых расстояний Cu–O на $\sim 0.1 \text{ \AA}$. При коэффициенте линейного расширения $\alpha = 5.6 \cdot 10^{-4} \text{ kbar}^{-1}$ [22] такие изменения расстояний возможны при локальном приложении одноосного давления типа сжатия $\sim 100 \text{ kbar}$. В случае металлической проводимости, например, в соединении $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ можно считать, что на каждый ион кислорода O^{2-} -плоскости приходится дополнительный заряд по $+0.075e$, а не $+0.25e$, как в случае локализации дырки на четырех ионах кислорода. В этом случае электростатический вклад от равномерно распределенных носителей тока в потенциал кристаллического поля на ионах меди эквивалентен одноосному давлению типа сжатия $\sim 30 \text{ kbar}$. Такие воздействия явно нельзя назвать малыми и необходимо учитывать при построении различных моделей.

В заключение можно отметить, что мы понимаем достаточную "грубость" оценок ОЛД из теории протекания и расцениваем эту часть работы как попытку привлечь внимание специалистов по квантово-химическим расчетам к проблеме расчета плотности носителей тока (дырок) в реальном пространстве и их влиянию на кристаллическое поле медной подсистемы.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-02-18075).

Список литературы

- [1] G. Demazeau, M. Pouckard, P. Hagenmuller. *J. Sol. Chem.* **18**, 1, 159 (1976).
- [2] P. Ganguly, C.N.R. Rao. *J. Sol. Stat. Chem.* **53**, 1, 195 (1984).
- [3] D. Reinen, J. Wegwerth. *Physica C* **183**, 261 (1991).
- [4] K. Yvon, M. Francoise. *Z. Phys. B. Cond. Matter* **76**, 413 (1989).
- [5] И.Г. Михайлов, А.Е. Морозовский, С.К. Толпыго, С.К. Ющенко. *ФТТ* **32**, 4, 1007 (1990).
- [6] И.Г. Михайлов, А.Е. Морозовский, С.К. Толпыго, С.К. Ющенко. *ФТТ* **33**, 5, 1427 (1991).

- [7] И.Г. Михайлов, А.Е. Морозовский, С.К. Толпыго, С.К. Уварова. ФНТ **13**, 9, 985 (1987).
- [8] H. Takagi, B. Batlogg, H.L. Kao, R.J. Cava, J.J. Krajewsky, W.F. Peck. Phys. Rev. Lett. **69**, 20, 2975 (1992).
- [9] T. Nikano, M. Oda, C. Manabe et al. Phys. Rev. **B49**, 22, 16000 (1994).
- [10] J.B. Goodenough, J.-S. Zhou, J. Chan. Phys. Rev. **B47**, 9, 5275 (1993).
- [11] B. Elman, H.M. Jaeger, D.P. Katz et al. Phys. Rev. **B39**, 13, 9012 (1989).
- [12] V. Hizhnyakov, E. Sigmund, G. Zavt. Phys. Rev. **B44**, 12639 (1991); G. Seibold, E. Sigmund, V. Hizhnyakov. Phys. Rev. **B48**, 7537 (1993).
- [13] M. Mehring, P. Gergen, C. Kessler, S. Kramer. Phase Separation in Cuprate Superconductors. Springer-Verlag (1993). P. 165.
- [14] R. Kremer, E. Sigmund, V. Hizhnyakov et al. Z. Phys. **B86**, 319 (1992); Z. Phys. **B91**, 169 (1993).
- [15] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электрические свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). С. 416.
- [16] М.А. Иванов, В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов. ЖЭТФ **101**, 2, 596 (1992).
- [17] Ю.В. Яблоков, Т.А. Иванова, А.Е. Усачев и др. Письма в ЖЭТФ **60**, 11, 775 (1994).
- [18] Т.А. Иванова, Е.Ф. Куковицкий, Э.Н. Набиуллина и др. Письма в ЖЭТФ **57**, 1, 60 (1993).
- [19] B. Batlogg, H.Y. Hwang, H. Takagi et al. Physica **C235-240**, 130 (1994).
- [20] Т.А. Иванова, Е.Ф. Куковицкий, А.Е. Усачев, Ю.В. Яблоков, В.В. Зеленцов, Т.Н. Фесенко. ФТТ **35**, 10, 2829 (1993).
- [21] Т.А. Иванова, Е.Ф. Куковицкий, А.Е. Усачев, Ю.В. Яблоков. СФХТ **5**, 5, 860 (1992).
- [22] R. Moret, A.I. Goldman, A. Moodenbaugh. Phys. Rev. **B37**, 13, 7867 (1988).