

УДК 539.27 + 541.44 + 537.312

© 1993

ИЗУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКЕ МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

*В. К. Федотов, А. И. Колесников, В. В. Синицын, Е. Г. Понятовский,
И. Натканец, Я. Майер, Я. Браньковски, А. В. Белушкин*

Проведены систематические измерения колебательных спектров наводороженной керамики $H_xY_1Ba_2Cu_3O_7$ в интервале концентраций водорода $x = 0.05 + 3.9$ при температурах 290 и 90 К. Показано, что система является гетерогенной и динамика водорода в гидридных выделениях характерна для связей O—H в гидроксидах и гидратах.

Металлическая проводимость высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), казалось, дает основания для моделирования системы ВТСП—ВОДОРОД по аналогии с системой МЕТАЛЛ—ВОДОРОД. Поэтому, начиная с первых исследований Рейли [1, 2] наводороженной керамики ВТСП, авторами всех работ (см. обзор [3]) развивался в основном гидридный вариант этой проблемы. Однако рассмотрение простой идеализированной системы вызывало много трудностей в интерпретации экспериментальных данных.

Согласно работам [1, 2], эффект поглощения газообразного водорода сверхпроводящей керамикой «123» $H_xR_1Ba_2Cu_3O_7$ ($R = Y, Er, Nd, Dy, Ho, Gd$) при давлении $P(H_2) = 87$ кПа и $T = 385$ К сопровождался небольшим расширением решетки $\Delta V/V = 1 + 2\%$ и увеличением температуры сверхпроводящего перехода ($\delta T_c = 1 + 2$ К) в малом интервале концентраций $x < 0.2$. Это позволило авторам принять его за область твердого раствора водорода и предложить варианты локализации атомов водорода в решетке «123» на месте кислородных вакансий в базисной плоскости цепочек Cu—O (октаэдрические позиции $H_1, 4Ba + 2Cu$) либо в иттриевой плоскости (октаэдрическая позиция $H_2, 4Y + 2Cu$).

Согласно оптическим исследованиям [4] образцов $H_xY_1Ba_2Cu_3O_7$ ($x = 0.2 + \div 4.0$), подвергнутых специальной обработке, на ИК спектрах поглощения в области энергий $E = 3000 + 4000$ см⁻¹ отсутствовали характерные линии гидроксильных групп O—H, а особенности спектра при $E = 841$ и 1467 см⁻¹ были отнесены авторами за счет образования связей Cu—H в решетке «123». Интенсивность этих пиков стала значительной только при $x = 1.0$ и возрастала по мере увеличения x до 4.0. По этим результатам и по характеру изменения параметров элементарной ячейки $a > a_0, b = b_0, c \approx c_0$ авторами [1, 2, 4] был выбран первый вариант локализации атома водорода H_1 (вдоль малой оси a), полагая, что выделение примесных водородосодержащих фаз происходит в области $0.4 < x < 1.0$.

Результаты рентгеновской адсорбционной спектроскопии [5] соответствовали, по мнению авторов, выбранной позиции атомов водорода вблизи атома меди при отсутствии изменений в позициях O, Ba и Y.

Предложенные модели локализации водорода в решетке «123» более широко использовались японскими исследователями Фуджи и сотр. [6] для объяснения сверхпроводящих свойств керамики $H_xY_1Ba_2Cu_3O_7$, наводороженной при тех же

давлениях газа [1, 2], но при $T = 530$ К. Авторы установили, что область твердого раствора водорода в керамике доходит до концентрации $x = 1.7$. В этой области гомогенности при составах $x = 0.8$ решетка становится тетрагональной, температура перехода образца в сверхпроводящее состояние T_c почти не меняется, объемная доля сверхпроводящей фазы уменьшается.

Авторы [6] предположили, что водород ведет себя как протон и с увеличением концентрации $x \rightarrow 0.2 \rightarrow 0.8 \rightarrow 1.7$ занимает последовательно три различные кристаллографические позиции внедрения $H_1(a) \Rightarrow H_1(b) \Rightarrow H_2$ в решетке «123». Аналогичные эксперименты и выводы были сделаны в работе [7].

Исследования методом ЯМР на H^1 [8] образцов $H_{0.2}YBa_2Cu_3O_7$ показали, что при температурах 100—150 К водород занимает позиции H_1 и H_2 . При нагреве выше 170 К наблюдалось резкое сужение линии ЯМР, связанное с динамикой или диффузией атомов водорода. Однако и в этом (прямом) методе непосредственного изучения водорода альтернативный вариант нахождения протона вне решетки керамики (в гидридных выделениях) не рассматривался. А между тем французские исследователи Николая [9] и Дау [10] влияние водорода на электрические и магнитные свойства керамики объясняют в основном его взаимодействием с межгранульными границами и дефектами внутри гранул и зерен.

Таким образом, по совокупности противоречивых косвенных данных следует считать, что главный вопрос о существовании твердого раствора водорода в керамике «123» и его границах остается открытым. Для его решения необходимо использовать прямые методы наблюдения водорода в керамике. В случае существования узкой области гомогенности твердого раствора $x < 0.2$ необходима очень высокая чувствительность метода по отношению к водороду. Так, например, для сравнения объемная концентрация водорода $x = 0.2$ в керамике «123» соответствует составу гидрида $NbH_{0.04}$, для которого структурные методы локализации водорода уже не работают.

Мы использовали метод неупругого некогерентного рассеяния нейтронов (НРН), который обладает высокой избирательностью по отношению к протону из-за большой величины сечения некогерентного рассеяния и минимальной массы. При выравнивании рассеивающей способности водорода в керамике по отношению к среднему атому ячейки «123» получаем оценку предельного (по чувствительности метода) состава наводороженной керамики $H_{0.02}Y_1Ba_2Cu_3O_7$.

Целью настоящей работы было изучение поведения спектров колебания атомов водорода в керамике $H_xY_1Ba_2Cu_3O_7$ в широком интервале концентраций и температур для анализа изменения характера его связей при возможных фазовых переходах.

1. Методика эксперимента

Исходная керамика $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.3}$ была приготовлена из окислов Y_2O_3 , BaO_2 и CuO по стандартной технологии [11] порошковой металлургии с длительным отжигом в потоке кислорода. По результатам тестирования методами рентгеновской дифракции и иодидного титрования образцы с содержанием кислорода $6.92 + 0.02$ имели ромбическую структуру с параметрами (в Å): $a = 3.818$, $b = 3.883$, $a = 3.818$ Å, $b = 3.883$ Å и $c = 11.66$ Å. Температура сверхпроводящего перехода по измерениям магнитной восприимчивости составляла $T_c = 92$ К с шириной перехода $\Delta T_c = 4$ К. Образцы были изготовлены в форме таблеток диаметром 20—30 мм и толщиной около 3 мм с общим весом 150 г. Нейтронные измерения проводились на полной совокупности таблеток с последовательным увеличением содержания водорода.

Насыщение водородом образцов керамики «1—2—3» осуществлялось в вакуумном химреакторе в атмосфере чистого водорода при среднем давлении $P_{H_2} = 80$ кПа и температуре 373 К. Концентрация поглощенного водорода опреде-

лялся по изменению давления в заданном объеме реактора. Время насыщения составляло несколько часов. Последовательно были измерены составы по водороду: $x = 0.05, 0.2, 0.6, 1.3, 3.9$.

Температура начала сверхпроводящего перехода оставалась неизменной, кроме состава $x = 3.9$, где T_c было меньше 4 К. Ширина сверхпроводящего перехода ΔT_c возрастала с увеличением концентрации водорода, и относительный объем сверхпроводящей фазы, измеренный по максимальной величине диамагнитного сигнала, уменьшался как $100 : 85 : 30 : 8 : 0$. Рентгенографически наблюдались слабые изменения параметров ромбической структуры с тенденцией [6, 7] к тетрагонализации ($a > a_0, b = b_0, cx \approx c_0$) при значительном уширении и ослаблении линий и небольшое увеличение объема элементарной ячейки.

Эксперименты по рассеянию тепловых нейтронов проводились на импульсном реакторе ИБР-2 [11]. Спектрометр обратной геометрии КДСОГ-М с конечной энергией регистрации нейтронов $E_n = 4.82$ мэВ (Ве-фильтр и PG-анализатор) в области переданных энергий до 200 мэВ имел разрешение 6—10% [12]. Спектры НРН регистрировались под 8 углами рассеяния в интервале 30—140° и суммировались для усреднения по переданному импульсу. Времяпролетные спектры НРН после вычитания фона и нормировки на спектр падающих нейтронов преобразовывались в обобщенную функцию плотности фононных состояний $G(E)$ по формулам некогерентного приближения [13—16]. Одновременно с НРН снимались дифракционные картины образцов под углом рассеяния 90° для контроля фазового состава. Время измерения одного спектра составляло 10 ч.

2. Эксперимент и обсуждение результатов

Экспериментальные времяпролетные спектры НРН образцов $H_xY_1Ba_2Cu_3O_7$ с различной концентрацией водорода (рис. 1) демонстрируют высокую избирательность метода по отношению к водороду. Особенности спектров НРН, связанные с водородом, проявляются уже при минимальном составе $x = 0.05$ и растут пропорционально концентрации водорода. Это удобнее наблюдать на разностных спектрах НРН (рис. 2), полученных вычитанием из вышеприведенных картин спектра исходной керамики.

Разностные спектры НРН связаны в основном с рассеянием тепловых нейтронов на колебаниях атомов водорода, т. е. это «водородный» спектр исследуемой керамики $H_xY_1Ba_2Cu_3O_7$. Таким образом, видно, что в результате взаимодействия газообразного водорода с керамикой «123» образуется связанное состояние атома водорода с другими атомами Y, Ba, Cu или O. «Водородный» спектр керамики (рис. 2) имеет размытые особенности вблизи $E = 14, 28$ и 85 мэВ, которые напоминают фононный спектр молекулярных соединений.

При увеличении содержания водорода в керамике от $x = 0.05$ до $x = 1.3$ сохраняется общий характер «водородного» спектра, т. е. число и положение особенностей, их относительная интенсивность. Следовательно, потенциал взаимодействия водорода с другими атомами керамики и координация его окружения не изменяются в этом диапазоне концентраций. Это противоречит предположению [6, 7] о последовательном заполнении водородом кристаллографически неэквивалентных позиций $H_1 \Rightarrow H_2$ в исследуемом интервале составов.

Наблюдаемый нами эффект не соответствует также варианту [1⁵] предельной концентрации твердого раствора $x = 0.2$, выше которого изменяется канал взаимодействия водорода с керамикой. Видно (рис. 2), что даже при минимальном составе $x = 0.05$ заметно проявляется тот же характер «водородного» спектра, что и при больших составах. Следовательно, основной канал взаимодействия водорода со сверхпроводящей керамикой «123» сохраняется в интервале концентраций $x = 0.05 + 1.30$.

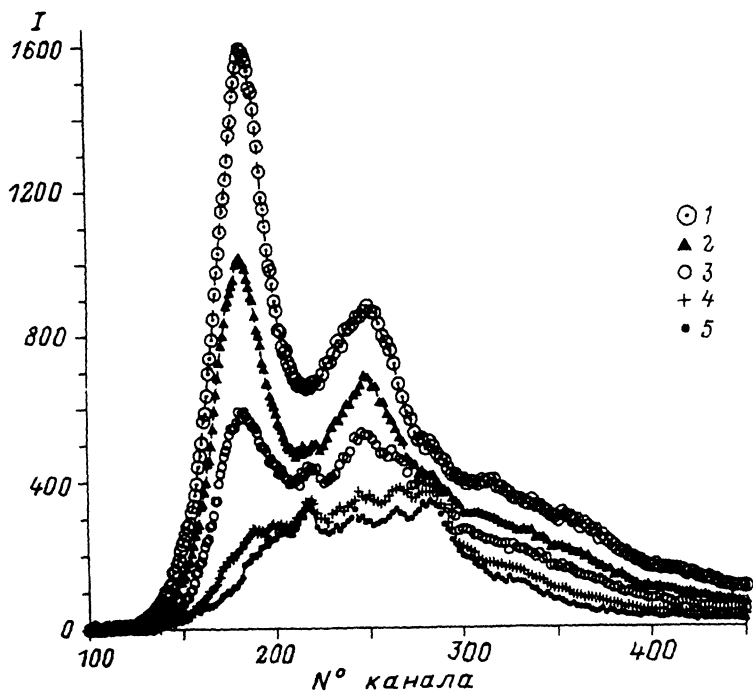


Рис. 1. Времяпрелетный спектр НРН наводороженной керамики $\text{H}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. $x=0$ (1), 0.05 (2), 0.2 (3), 0.6 (4), 1.3 (5) при $T=290$ К. Ширина канала 4×64 мкс.

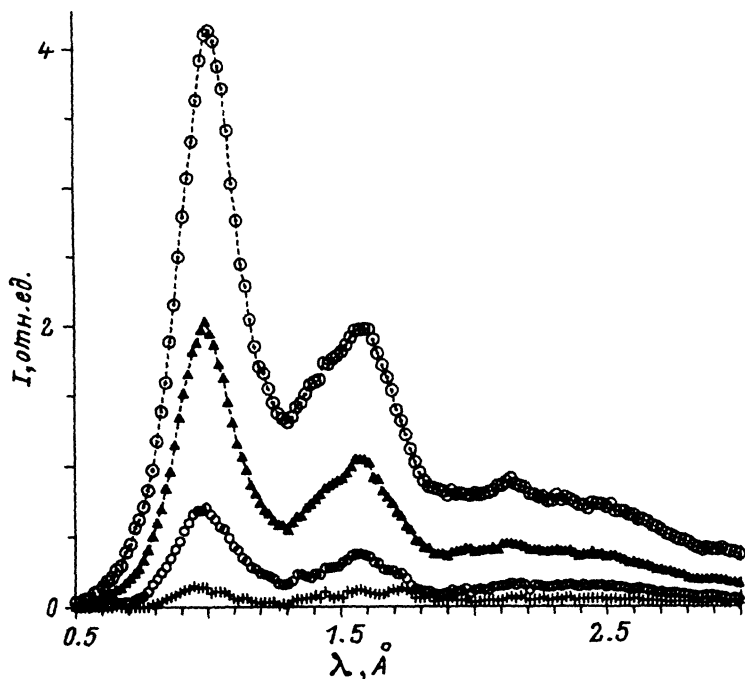


Рис. 2. Разностный, «водородный» спектр керамики «123» (вычтен спектр исходной керамики, $x=0$). Обозначения те же, что и на рис. 1.

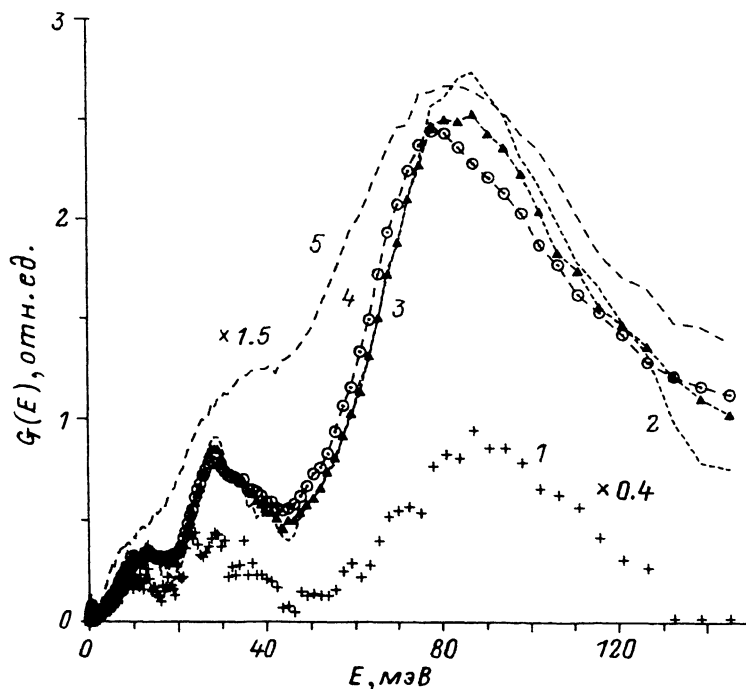


Рис. 3. Обобщенная функция плотности колебательных состояний водорода в керамике «123» при концентрациях $x = 0.05$ (1) (спектр уменьшен в 2.5 раза), 0.2 (2), 0.6 (3), 1.3 (4), 3.9 (5) (спектр увеличен в 1.5 раза).

Для двух температур $T = 90$ и 290 К спектры почти совпадают.

«Водородный» спектр исследуемой керамики несет в себе прямую информацию о связях атома водорода с ближайшим окружением (атомами O, Ba, Cu или Y) и о характере связи атомов окружения с исходной матрицей, решеткой «123». В общем случае может образоваться как гомогенная система (твердый раствор водорода), так и гетерогенная система с выпадением примесной гидридной фазы.

В твердом растворе (внедрения или замещения) атом водорода встраивается в кристаллическую решетку матрицы и, участвуя вместе со всеми ее атомами в длинноволновых, акустических колебаниях решетки, основной вклад в спектр колебаний гидрида дает в оптической, высокоэнергетической области как осциллятор с минимальной массой. В случае образования молекулярных примесных соединений водорода с отдельными атомами Y, Ba, Cu или O в спектре появляются низкочастотные межмолекулярные моды (из-за конечной массы молекул) на фоне дебаевского спектра кристаллической решетки керамики. Именно такой спектр в области низких энергий наблюдается в обобщенной плотности фоновых состояний $G(E)$ (рис. 3), полученной в результате обработки времязпролетного «водородного» спектра керамики.

Отсутствием твердого раствора водорода в исследуемой керамике и выделением примесных водородосодержащих фаз в виде неупорядоченных систем можно объяснить эволюцию нейтронограмм образцов, снимаемых параллельно со спектрами НРН. Не было обнаружено ни перераспределения интенсивности линий исходной керамики (характерного для твердого раствора водорода), ни появления новой дифракционной картины гидрида. С ростом концентрации водорода наблюдались увеличение некогерентного фона и уменьшение интенсивности всех брэгговских отражений исходной керамики «123».

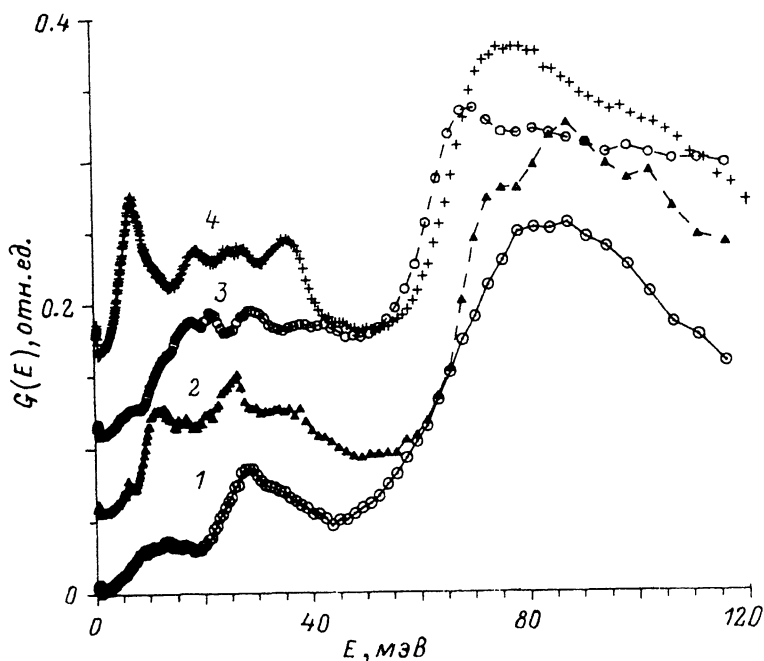


Рис. 4. Обобщенная функция плотности колебательных состояний водорода в веществах: $\text{H}_{0.6}\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (1), $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (2), $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (3), H_2O , лед (4).

Спектры последовательно смещены по оси ординат на 0.05.

Таким образом, увеличение содержания водорода в керамике на спектрах НРН (рис. 1) и дифракционных картинах коррелирует с уменьшением объемной доли исходной кристаллической матрицы и, как было указано выше, с уменьшением объема сверхпроводящей фазы.

Следовательно, в результате взаимодействия газообразного водорода с керамикой «123» образуется гетерогенная система. Основным каналом взаимодействия является разрушение керамики и образование гидридных фаз, которые не дают собственной дифракционной картины, т. е. мелкодисперсны, двумерны (поверхностные) или аморфноподобны.

В высокоэнергетической части функции $G(E)$ с ростом концентрации (рис. 3) происходит смягчение зоны $E = 85$ мэВ (до 75 мэВ) при незначительном сдвиге зоны $E = 28$ мэВ. Это может быть связано с появлением дополнительной фазы, например, с увеличением доли кристаллизационной воды, так как характер связей водорода в гидридных выделениях и в новой фазе подобен. Возможность такой аналогии иллюстрируется спектрами $G(E)$ соединений с гидроксидными группами $\text{O}-\text{H}$ (рис. 4; $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 0.8$ и лед). Небольшое отличие картин (рис. 4, 1, 2) можно отнести за счет аморфизации или поверхностного распределения в керамике гидридных выделений и многофазности исследуемой системы.

Попробуем проанализировать данные, которые могут противоречить отмеченной нами спектральной аналогии и предположению об основном канале взаимодействия водорода с керамикой.

Мы установили, что эффект разрушения керамики водородом зависит от дисперсности порошка. После 20-кратного (по сравнению с поликристаллом) увеличения времени обработки водородом монокристалла $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ не было обнаружено изменений на спектрах комбинационного рассеяния света, хотя все микровключения примесей на поверхности

образца были восстановлены. ИК спектры наводороженной керамики не дали полезной информации из-за низкого качества картин. Однако авторы [4] наблюдали на ИК спектрах поглощения широкие особенности при $E = 1467 \text{ см}^{-1}$ (182 мэВ) и 841 см^{-1} (105 мэВ), которые объясняли возникновением новых связей водорода Cu—H в решетке керамики. Но следует отметить, что интенсивность этих линий возрастала за пределами твердого раствора ($x=0.2$) вплоть до максимального состава $x=4$. Это коррелирует с эффектом уменьшения валентности меди Cu^{+2} — Cu^{+1} на спектрах рентгеновского поглощения, который был отнесен авторами [5] на счет аморфных выделений. Поэтому спектральная аргументация выбора позиций водорода в большей степени относится к водороду в аморфных фазах распада. Возможно, что отсутствие на экспериментальном ИК спектре особенностей, характерных для связей O—H, в области 3000 — 4000 см^{-1} (440 мэВ) связано с дополнительной термообработкой образца.

Изучая методом НРН динамику протонов в сверхпроводящей керамике «123», мы пришли к выводу о квазимолекулярной природе гидридных выделений типа $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. С этой позиции можно удовлетворительно согласовать результаты исследований системы $\text{H}_x\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, полученные разными экспериментальными методами.

В частности, высокая подвижность водорода в соединениях подобного типа согласуется с данными [8] о сужении линии спектра протонного резонанса при нагреве образца состава $x=0.2$ выше 170 К .

В нейтронных экспериментах «in situ» [17] в потоке водорода при $T > 473 \text{ К}$ наряду с ослаблением дифракционных линий керамики «123» и увеличением фона наблюдалось интенсивное выделение поликристаллической меди. Следовательно, восстановление меди идет независимо и в составе аморфных гидридных фаз доля меди невысока.

По нашим дифракционным данным и [18, 19], эффект разрушения водородом исходной сверхпроводящей фазы значительно меньше, чем это следует из магнитных измерений. Для мелкодисперсных порошков это несоответствие было заметнее. Ослабление эффекта Мейсснера можно объяснить возникновением в процессе разрушения керамики деформационного поля упругих напряжений, которые приводят к изменению макроструктуры образцов (измельчение зерна) и появлению новых источников пиннинга. Действительно, в процессе наводороживания наших образцов поверхность таблеток покрывалась частой сеткой микротрещин, а на дифракционных картинах наблюдались уширение и искажение формы линий.

С разрушением гранул и зерен керамики увеличивается ее поверхность и нарушается многосвязность, что приводит к повышению электросопротивления материала и изменению характера зависимости $\rho(T)$ гетерогенной системы [9, 10], а также к возрастанию роли поверхностных эффектов. Вероятно, именно в гидридных выделениях на поверхности керамики «123» исследуются состояние протона, его динамика и локальное поле методом ЯМР в работе [8], и, по-видимому, в деформированном приповерхностном слое керамики с дефицитом кислорода локализуется положительный мюон, испытывающий прецессию спина 2 МГц , в экспериментах μSR [20]. Однако для окончательной интерпретации этих данных необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, в настоящей работе методом НРН исследована система $\text{H}_x\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в широком интервале концентраций водорода $x=0.05, 0.2, 0.6, 1.3, 3.9$ при температурах $T=290$ и 90 К .

В результате изучения динамики протонов и проблемы локализации водорода в сверхпроводящей керамике мы пришли к выводу, что реализуется вариант, альтернативный образованию твердого раствора водорода в решетке «123».

1. При поглощении керамикой газообразного водорода ($p_{H_2} = 80$ кПа и $T = 373$ К) образуется гетерогенная система, состоящая в основном из исходной матрицы с деформированной решеткой и гидридных выделений.

2. Начиная с малых концентраций водорода $x = 0.05$ основным каналом взаимодействия водорода с керамикой является восстановление оксида, разрушение структуры «123» и образование квазимолекулярных соединений с гидроксидными группами типа $Ba(OH)_2 \cdot nH_2O$.

3. Гидридные фазы образуют поверхностные выделения, аморфны или мелкодисперсны.

4. Разрушение водородом структуры «123» сопровождается появлением анизотропного поля упругих напряжений, которое вызывает нарушение межгранульных связей, измельчение зерна и значительную деформацию исходной дифракционной картины.

5. С увеличением концентрации водорода возрастает роль поверхностных эффектов, неоднородность матрицы и многофазность гидридных выделений.

Интерпретация результатов исследований [^{8, 20}] такой гетерогенной системы локальными методами (ЯМР и μSR) неоднозначна, как и предположение [²¹] при малой статистике о наблюдении следов твердого раствора при $x = 0.05$ на фоне основного канала взаимодействия. Интересно отметить, что большие усилия исследователей в поисках твердого раствора водорода в ВТСП [³] при наличии альтернативы в интерпретации результатов постепенно поворачивают эту проблему и высвечивают ее методическую грань, не менее загадочную и привлекательную.

В заключение авторы выражают благодарность О. В. Мисочко, Л. В. Гаспарову и А. В. Баженову за проведение оптических измерений, а также В. И. Кулакову и И. О. Башкину за приготовление образцов.

Список литературы

- [1] Reilly J. J., Suenaga M., Johnson J. R., Thompson P., Moodenbaugh A. R. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. N 10. P. 5694—5697.
- [2] Johnson J., Suenaga M., Thompson P., Reilly J. J. // *Intern. Symp. on Metal-Hydrogen system*. Stuttgart, FRG, 1988.
- [3] Шалкова Е. К., Байков Ю. М., Ушакова Т. А. // *СФХТ*. 1992. Т. 5. № 1. С. 24—45.
- [4] Yang C. Y., Yang X. Q., Heald S. M., Reilly J. J., Skotheim T., Moodenbaugh A. R., Suenaga M. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. N 16. P. 8798—8801.
- [5] Yang C. Y., Heald S. M., Ruckman M. W., Reilly J. J., Suenaga M. // *Physica B*. 1989. V. 158. N 1—3. P. 484—485.
- [6] Fujii H., Kawanaka H., Ye W., Orimo S., Fukuba H. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. N 4. P. L525—L528; Takabatake T., Ye W., Orimo S., Kawanaka H., Fujii H., Sakakura H., Minamigawa S. // *Physica C*. 1989. V. 157. N 2. P. 263—266.
- [7] Синицын В. В., Башкин И. О., Понятовский Е. Г., Прокопенко В. М., Диланян Р. А., Шехтман В. Ш., Неведомская М. А., Кременская И. Н., Сидоров Н. С., Николаев Р. К., Соколовская Ж. Д. // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 12. С. 54—61.
- [8] Niki H., Suzuki T., Tomiyoshi S., Hentona H., Omari M., Kayitani T., Igei R. // *Sol. St. Comm.* 1989. V. 69. N 5. P. 547—551.
- [9] Nicolas M., Daou J. N., Vedel I., Vayda P., Burger J. P. // *Sol. St. Comm.* 1988. V. 66. N 11. P. 1157—1160.
- [10] Daou J. N., Nicolas M., Burger J. P., Vajda P., Lesueur J., Dumoulin L. // *J. Less-Comm. Met.* 1989. V. 151. N 2. P. 183—190.
- [11] Shenk Z. Z., Hermann A. M. // *Nature*. 1988. V. 332. N 10. P. 138—139.
- [12] Ananev V. D., Arhipov V. A., Bunin B. N. et al. // *Inst. Phys. Conf. JINR. Dubna*, 1983. N 64. P. 497—506.
- [13] Baluka G., Belushkin A. B., Bragin S. I. et al. // *Report JINR*. 1984. P. 13—84—242.
- [14] Оскотский В. С. // *ФТТ*. 1967. Т. 9. № 2. С. 550—552.
- [15] Изюмов Ю. А., Черноплеков Н. А. *Нейтроны и твердое тело. Т. 3. Нейтронная спектроскопия*. М., 1983. С. 325.
- [16] Байков Ю. М., Егоров Е. А., Жиженев В. В., Козлова И. Р., Чудновский Ф. А., Шалкова Е. К. // *СФХТ*. 1990. Т. 3. № 1. С. 104—113.
- [17] Balagurov A. M., Mironova G. M., Rudnickiy L. A., Galkin V. Ju. // *JINR Rapid Comm.* 1990. E14-90-246. P. 1—6.

- [18] Fruchart D., Soubeyroux J. L., Tran Qui D., Pique C., Rillo C., Lera F., Orera V., Flokstra J., Blank D. H. A. // *J. Less-Comm. Met.* 1990. V. 157. N 2. P. 233—244.
- [19] Иродова А. В., Лаврова О. А., Ласкова Г. В. // *СФХТ.* 1988. № 4. С. 26—30.
- [20] Niedermayer Ch., Gluckler H. G., Simon R., Golik A., Rauer M., Recknagel E., Weidinger A., Budnick J. I., Paulus W., Schollhorn R. // *Phys. Rev. B.* 1989. V 40. N 16. P. 11386—11388.
- [21] Natkaniec I., Belushkin A. W., Brankowski J., Goremychkin E. A., Mayer J., Sashin I. I., Fedotov V. K., Kolesnikov A. I., Bashkin I. O., Sinicyn V. V., Ponyatovsky E. G. // *Physica C.* 1989. V. 162—164. Part 2. P. 1369—1370.

Институт физики твердого тела РАН
Черноголовка
Московская обл.

Поступило в Редакцию
15 сентября 1992 г.