

02

## Взаимодействие $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ с атмосферной влагой при низкотемпературном отжиге

© И.Б. Бобылев, Ю.С. Поносов, Н.А. Зюзева

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: bobylev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 17 января 2014 г.)

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния, магнитометрии и рентгеновского анализа исследовано взаимодействие  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  (123) с парами воды при  $t = 200^\circ\text{C}$  и влияние ее на структуру и электрофизические свойства. Установлено, что внедрение воды в структуру 123 приводит к переходу его в гидрид-оксидгидроксид  $\text{H}_{2x-z}\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{y+x-z}(\text{OH})_z$ , содержащий фрагменты структуры типа 124 и обладающий спектром двухмагнитного рассеяния, характерным для антиферромагнитных составов 123 при сохранении сверхпроводящих свойств материала в целом. После непродолжительного восстановительного отжига и последующего окисления вода удаляется из структуры соединения, что приводит к исчезновению спектра спиновых флуктуаций. Обсужден возможный механизм изменения структуры 123 при интеркалировании воды и водорода.

Работа выполнена при поддержке РФФ (ОНГ) № 14-12-00603.

### 1. Введение

Известно, что соединение  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  неустойчиво по отношению к воде [1,2]. В случае взаимодействия с ней при температурах, близких к комнатной, происходит аморфизация приграничных областей зерна и образование дефектов упаковки, представляющих собой фрагменты структуры соединения типа 124, которые помимо кислорода предположительно содержат ионы гидроксидов [1]. В [3–6] показано, что нестехиометрические по кислороду соединения типа 123 при  $t = 200\text{--}300^\circ\text{C}$  также взаимодействуют с содержащимися в атмосфере отжига парами воды. При этом вода входит в структуру данного соединения и поглощается тем сильнее, чем меньше его кислородный индекс [5]. Поглощение воды приводит к изменению структуры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , которое заключается в переходе его из тетрагональной или орторомбической модификации в псевдокубическое состояние ( $a = b \cong c/3 = 3.863 \text{ \AA}$ ) [5,7,8] или, по мнению авторов [9], в тетрагональную решетку с параметрами  $a = 3.883$  и  $c = 27.17 \text{ \AA}$ . Кроме того, в [10–12] методами электронной микроскопии и рентгенографии было показано, что в ходе отжигов при  $t = 200\text{--}300^\circ\text{C}$  в присутствии влаги имеет место распад нестехиометрического по кислороду  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  на фазы с различным содержанием кислорода.

В [13–17] обнаружено, что длительный отжиг  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  при  $t = 200^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере приводит к ухудшению его сверхпроводящих свойств, вплоть до перехода материала в парамагнитное состояние. Однако последующий непродолжительный отжиг при  $t = 930^\circ\text{C}$  после окисления при  $t = 400^\circ\text{C}$  восстанавливает сверхпроводимость. Более того, при определенных условиях такая двойная термообработка позволяет заметно улучшить критические параметры 123 по

сравнению с исходным состоянием, в том числе в сильных магнитных полях [13,14,16]. Было сделано предположение, что образовавшиеся при взаимодействии с водой планарные дефекты упаковки после непродолжительного высокотемпературного отжига частично сохраняются и являются центрами пиннинга магнитных вихрей. При этом они осуществляют коррелированный пиннинг [15], который наиболее эффективен, когда внешнее магнитное поле приложено перпендикулярно оси  $c$ .

Целью настоящей работы являлось исследование влияния поглощения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  воды на его фазовое состояние, структуру и электрофизические свойства. Представляло интерес выявить механизм, приводящий к изменению структуры 123 при взаимодействии с водой и появлению остаточных дефектов, способствующих улучшению критических параметров после низкотемпературной обработки во влажной атмосфере. Для этого был использован метод комбинационного рассеяния света (КР), который способен давать информацию о локальных особенностях структуры материала.

### 2. Методика

Материалом для исследования являлась высокотемпературованная керамика  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ , синтезированная методом МТГ (melt-textured growth) [18] в ВНИИНМ им. А.А. Бочвара. Образцы содержали фазу  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (30 mass%). Согласно данным измерений магнитной восприимчивости, критическая температура ( $T_c$ ) образцов равнялась 90 К. Рентгенографический анализ показал, что от плоскости  $ab$  отражаются только линии типа 001, что свидетельствует о высокой текстуре исследуемого материала.

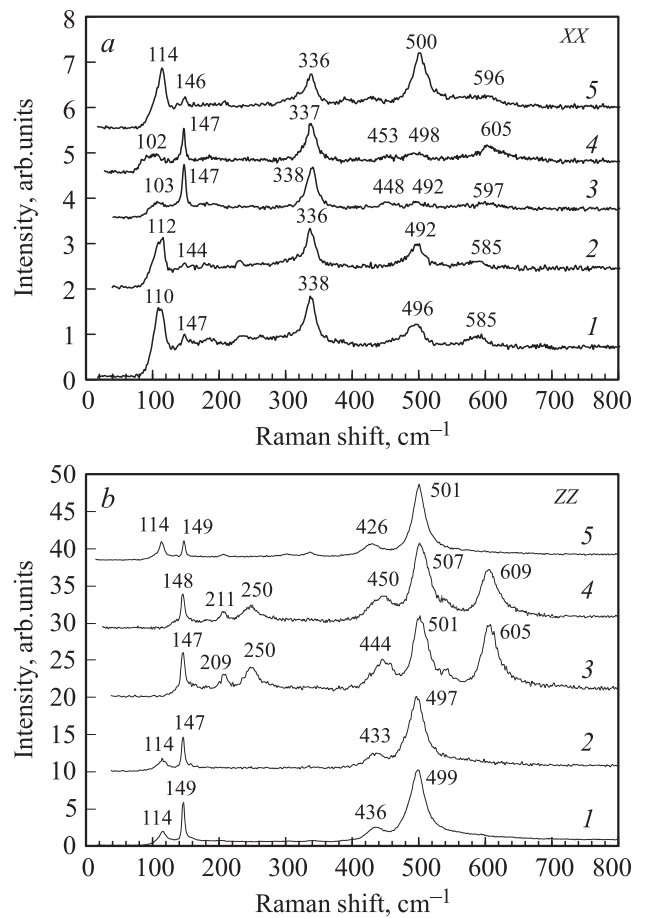
В данной работе были исследованы образцы с содержанием кислорода  $y = 6.8$ . Заданное содержание кислорода достигалось в ходе отжига при  $t = 500^\circ\text{C}$  в течение 24 h. Низкотемпературную обработку проводили при  $t = 200^\circ\text{C}$  в течение  $\geq 100$  h, как в сухой атмосфере воздуха, так и в насыщенной парами воды. Содержание воды контролировали методами гравиметрии. Погрешность измерения массы составляла  $\pm 0.005\%$ . Были исследованы образцы, поглотившие 0.29 mass% воды ( $\sim 0.1$  mol  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 mol 123) и 1.2 mass% воды ( $\sim 0.4$  mol  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 mol 123). Восстановительный отжиг проводили при  $t = 930^\circ\text{C}$  (3 h) с последующим окислением при  $t = 400^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода в течение 24 h с целью достижения кислородного индекса  $\sim 7$ .

Рамановские спектры возбуждались в квазиобратной геометрии линией 514 nm (2.41 eV) аргонового ионного лазера мощностью до 0.5 mW, сфокусированной в пятно на образце диаметром  $\sim 2$  мм. Локальный нагрев образца в таких условиях был пренебрежимо малым. Для исключения поверхностных эффектов измерения проводились на свежесколотых поверхностях. Несмотря на имеющиеся включения зеленой фазы (211), исследованные образцы по существу были двойникованными монокристаллами, что позволяло проводить полноценные поляризационные измерения как от базисной плоскости, так и от плоскости, содержащей ось  $c$  кристалла. Рассеянный свет регистрировался спектрометром RM 1000 фирмы Renishaw, снабженным краевыми фильтрами для исключения низкочастотного релеевского рассеяния и термоэлектрически охлаждаемой системой регистрации на основе прибора с зарядовой связью. Спектральное разрешение составляло  $\sim 3$   $\text{cm}^{-1}$ .

Температурные зависимости магнитной восприимчивости получены на СКВИД-магнитометре типа MPMS-XL-5 фирмы Quantum D на частоте 80 Hz при амплитуде переменного поля 4 Oe. Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре типа ДРОН-3М в медном излучении.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены КР-спектры образцов, подвергнутых различным термообработкам в поляризациях  $XX$  и  $ZZ$  до  $800$   $\text{cm}^{-1}$  ( $X$  и  $Z$  — направления поляризации света в базисной плоскости и вдоль оси  $c$  соответственно). В поляризации  $XX$  в исходном состоянии, в согласии с литературой [19], наблюдаются 4 из 5 разрешенных правилами отбора мод, соответствующие колебаниям Ва —  $110$   $\text{cm}^{-1}$ , Cu —  $147$   $\text{cm}^{-1}$ , кислорода плоскостного  $O_{2.3}$  —  $338$   $\text{cm}^{-1}$  и апикального  $O_4$  —  $496$   $\text{cm}^{-1}$ . Кроме того, наблюдаются еще по меньшей мере три пика на 185, 233 и  $585$   $\text{cm}^{-1}$ . Их появление связано с нарушениями правил отбора вследствие нестехиометрии по кислороду, приводящей к активности запрещенных колебаний цепочечного кислорода  $O_1$  [20]. В поляризации  $ZZ$ , помимо колебаний Ва и Cu, имеются

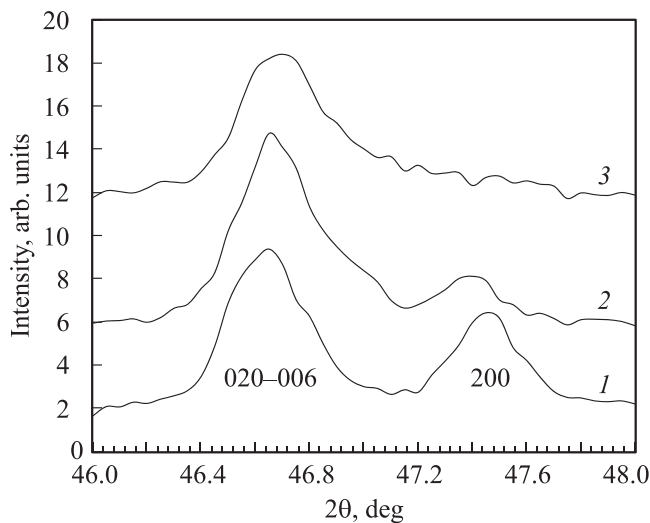


**Рис. 1.** Спектры КР  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$  в фононной области подвергнутых различным термообработкам в поляризациях  $XX$  (a),  $ZZ$  (b): 1 — исходное состояние, 2 — после обработки в сухом воздухе при  $t = 200^\circ\text{C}$  (200 h), 3 — после интеркаляции воды (0.29 mass.%), 4 — (1.2 mass.%), 5 — после восстановления при  $t = 930^\circ\text{C}$  (3 h) и окисления при  $t = 400^\circ\text{C}$ .

только моды, соответствующие колебаниям плоскостного ( $436$   $\text{cm}^{-1}$ ) и апикального ( $499$   $\text{cm}^{-1}$ ) кислорода.

После обработки в сухом воздухе при  $t = 200^\circ\text{C}$  практически никаких изменений в спектрах не происходит, в том числе при увеличении времени обработки до 200 h (рис. 1, кривые 2). Это свидетельствует о том, что происходящий в этих условиях распад на фазы с различным содержанием кислорода, в согласии с [21], протекает очень медленно.

Аналогичная обработка в атмосфере, насыщенной парами воды, приводит к существенным изменениям спектров. В поляризации  $XX$  изменяется соотношение интенсивностей мод, отвечающих за колебания Ва и Cu (рис. 1, a). Такое соотношение интенсивностей этих мод характерно для тетрагональной фазы с  $y \sim 6$  [20,22,23]. При этом наблюдается существенный сдвиг цепочечной линии с  $586$   $\text{cm}^{-1}$  до  $597$   $\text{cm}^{-1}$ . Кроме того, усиливается интенсивность линии ( $448$   $\text{cm}^{-1}$ ), отвечающей за колебания плоскостного кислорода. Согласно данным



**Рис. 2.** Рентгенограммы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ : 1 — исходное состояние, 2 — после интеркаляции воды (0.29 mass.%), 3 — (1.2 mass.%).

рентгеноструктурного анализа (рис. 2), по мере поглощения воды происходит фазовый переход, о чем свидетельствует сближение и последующее слияние линий 200–020–006 [5].

В поляризации ZZ по мере увеличения поглощения воды также наблюдается значительный сдвиг мод плоскостного и апикального кислорода в сторону высоких частот. Кроме того, появляется сильная линия  $605\text{ cm}^{-1}$ , а также новые линии ( $207$  и  $246\text{ cm}^{-1}$ ). Согласно [24,25], одна из них может принадлежать колебаниям  $\text{Cu}_1$  ( $246\text{ cm}^{-1}$ ) в Cu–O цепочках, которая, также как и  $605\text{ cm}^{-1}$ , связана с появлением в структуре фрагментов типа 124 [9].

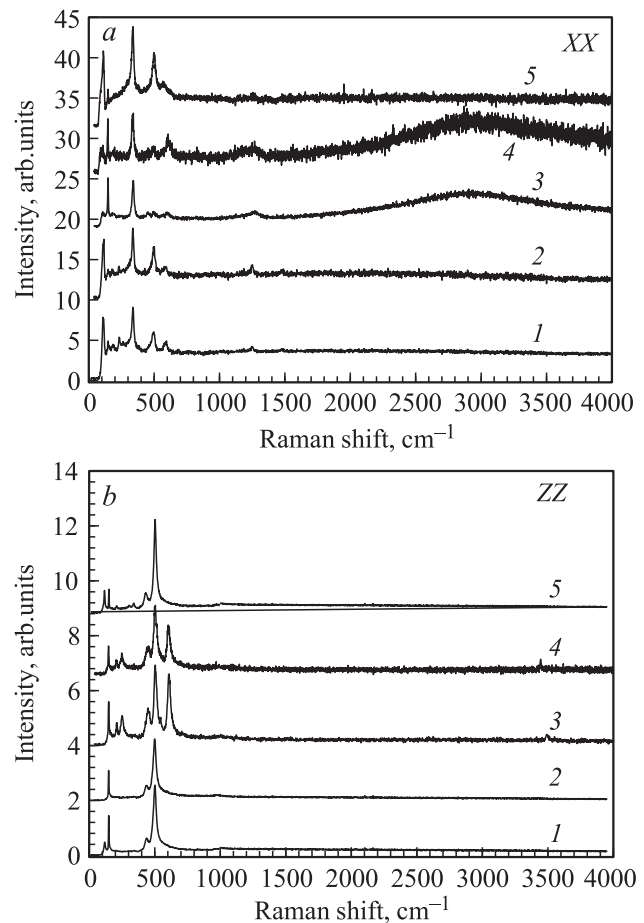
В области более высоких частот (рис. 3) обработка в сухой атмосфере также не привела к каким-либо изменениям спектров, но после отжига в атмосфере, насыщенной парами воды, в поляризации XX появилась широкая полоса на  $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ , характерная для двухмагнетонного рассеяния спиновыми флуктуациями в тетрагональной фазе с низким содержанием кислорода ( $y \sim 6$ ). Только в поляризации ZZ появилась слабая линия  $3450\text{ cm}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям  $\text{OH}^-$ -группы (рис. 3, b, кривые 3, 4). Это, в согласии с [3–6], свидетельствует о вхождении воды в структуру 123. Отсутствие линии  $3450\text{ cm}^{-1}$  в поляризации XX указывает на то, что связь O–H направлена вдоль оси c кристалла.

В [26] было сделано предположение, что O–H связи не обнаруживаются в спектрах неупругого рассеяния нейтронов из-за малого времени жизни протона вблизи иона кислорода, т. к. протон преимущественно находится в междоузлиях. Можно предположить, что и при гидратировании  $\text{OH}^-$ -группы при вхождении в структуру 123 частично диссоциируют на протон и  $\text{O}^{2-}$ , в связи с чем доля  $\text{OH}^-$ -групп мала, а протон входит в собственные

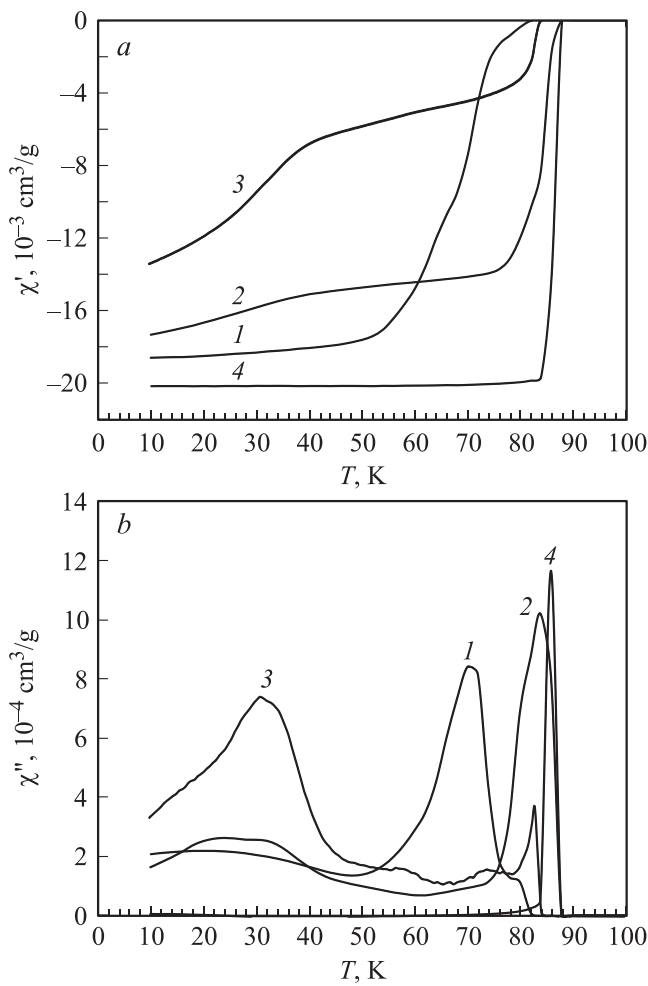
позиции. В пользу этого свидетельствует тот факт, что гидрирование 123 [8], аналогично гидратированию [5], приводит к одному и тому же фазовому переходу.

В согласии с этим описанное выше смещение апикальной линии в сторону высоких частот возможно указывает на усиление связи [27], которое может происходить вследствие вхождения образовавшихся при диссоциации  $\text{OH}^-$ -групп дополнительных ионов  $\text{O}^{2-}$  в вакансии  $\text{O}_1$  в Cu–O цепочках, что фактически повышает в системе содержание кислорода.

После восстановительного отжига при  $t = 930^\circ\text{C}$  и последующего окисления спектры стали подобны соответствующим спектрам для образца с кислородным индексом  $y \sim 7.0$  [28] (рис. 1, 3). Однако в отличие от них, в поляризации XX осталась слабая мода цепочечного кислорода ( $596\text{ cm}^{-1}$ ), что может говорить о сохранении некоторого структурного беспорядка. Следует отметить, что именно такая двойная термообработка: низкотемпературный отжиг и непродолжительный восстановительный отжиг при  $t = 930^\circ\text{C}$  с последующим окислением приводит к существенному увеличению  $j_c$ ,



**Рис. 3.** Спектры КР  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  в высокочастотной области\*: 1 — исходное состояние, 2 — после обработки в сухом воздухе при  $t = 200^\circ\text{C}$  (200 h), 3 — после интеркаляции воды (0.29 mass.%), 4 — (1.2 mass.%), 5 — после восстановления при  $t = 930^\circ\text{C}$  (3 h) и окисления при  $t = 400^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ . *a* —  $\chi'$ , *b* —  $\chi''$ . 1 — исходное состояние, 2 — после интеркаляции воды (0.29 mass.%), 3 — 1.2 mass.%, 4 — после восстановления при  $t = 930^\circ\text{C}$  (3 h) и окисления при  $t = 400^\circ\text{C}$ .

особенно в высоких магнитных полях, приложенных перпендикулярно оси *c* [13,14].

Помимо спектроскопического исследования нами также были исследованы магнитные свойства. На рис. 4 приведены температурные зависимости действительной  $\chi'$  и мнимой  $\chi''$  частей магнитной восприимчивости, которые показывают, что после низкотемпературной обработки при поглощении 0.29 mass.% воды  $T_c$  повышается с 82 до 88 K, что может свидетельствовать об увеличении в сверхпроводящей фазе содержания кислорода. На это также указывает смещение максимума потерь на перемещение в сторону более высоких температур и его сужение (рис. 4, *b*). Ранее аналогичный результат был получен и на керамических образцах [5,29]. Повышение  $T_c$  может быть связано с фазовым распадом, который приводит к образованию обогащенной кислородом матричной фазы. При этом в ней повышается концентрация Cu(III) по сравнению с исходным состоянием ( $y = 6.8$ ). С другой стороны,

к увеличению содержания кислорода может приводить диссоциация гидроксил-ионов на протон и ион  $O^{2-}$ . Последний встраивается в вакансии  $O_1$ , но в этом случае концентрация Cu(III) не меняется. Косвенным доказательством диссоциации  $OH^-$ -групп является то, что при гидрировании протон квазисвободен [26], хотя должен бы присоединиться к иону кислорода и образовать  $OH^-$ -группу, что, вероятно, термодинамически не выгодно.

Повышение  $T_c$  при небольшой степени гидратирования (0.29 mass.%  $H_2O$ ) хорошо согласуется со сдвигом моды, отвечающей за колебания апикального кислорода в высокочастотную область. Дальнейшее увеличение содержания воды (1.2 mass.%) приводит к снижению критической температуры. Несмотря на вариации  $T_c$  при поглощении воды диамагнитный отклик последовательно снижается (рис. 4, *a*), что может быть связано как с ухудшением сверхпроводимости на межзеренных границах вследствие гидролиза (аморфизация границ [1]), так и с уменьшением доли сверхпроводящей фазы вследствие образования дефектов типа 124 и связанных с ними напряжений в сверхпроводящей матрице. После восстановительного отжига ( $930^\circ\text{C} + \text{окисление}$ ) переход в сверхпроводящее состояние становится узким, а  $T_c$  соответствует переходу, характерному для 123 с кислородным индексом  $y = 6.9$  (рис. 4, кривая 4).

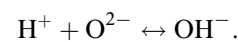
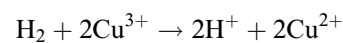
Таким образом, интеркалированные водой образцы могут обладать одновременно сверхпроводимостью с  $T_c$ , характерной для 123 с  $y \sim 7$ , и антиферромагнитными флуктуациями ближнего порядка, о чем свидетельствует появление спектра спиновых флуктуаций. Такое сочетание в одной фазе антиферромагнитных корреляций и сверхпроводимости наблюдали в слабелегированных соединениях типа 123 [30], однако для 123 с высоким содержанием кислорода в отсутствие воды это не характерно.

Можно предположить, что взаимодействие 123 с водой происходит следующим образом. На поверхности кристаллита адсорбированные молекулы воды диссоциируют [1]. Образовавшиеся  $OH^-$ -группы, проникая в структуру 123, частично диссоциируют на протон и  $O^{2-}$



Таким образом, 123 становится гидрид-оксидгидроксидом  $H_{2x-z}YBa_2Cu_3O_{y+x-z}(OH)_z$ .

При гидрировании происходит иной процесс

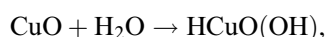


То есть вне зависимости от того, интеркалируется ли вода или водород, устанавливается одно и то же равновесие, которое смещено в сторону образования протона и  $O^{2-}$ .

В обоих случаях 123 переходит в новую фазу типа псевдо-124 за счет расщепления Cu—O цепочек [9,26].

При этом в плоскостях возникают спиновые флуктуации, что приводит в определенном интервале концентраций воды к сосуществованию в системе одновременно антиферромагнетизма и сверхпроводимости. После насыщения водой и завершения реакции сверхпроводимость исчезает [3,5].

Значительное сходство структуры и электрофизических свойств материалов, подвергнутых гидрированию и гидратированию, отмеченное в [9], позволяет сделать предположение, что независимо от способа интеркалирования водородсодержащего соединения протекает один и тот же топотактический процесс. В отличие от [1], в случае гидратирования он заключается в расщеплении цепочек Cu—O по реакции



где вместо вакантной каждой второй позиции меди входит протон. Различие гидрирования и гидратирования заключается в том, что в первом случае образуются цепочки Cu—O со значительным дефицитом кислорода, в то время как при интеркалировании воды его дефицит существенно меньше, т.к. вместе с водой в систему входит кислород. Вероятно, поэтому гидрированный 123 способен, как это показано в [26], поглощать кислород. Таким образом, внедренный в структуру 123 тем или иным способом водород занимает не междоузлия, а формирует „под себя“ позиции путем расщепления Cu—O цепочек, что приводит к переходу 123 в псевдо-124. В этом случае протон играет роль  $\text{Cu}^+$  и, вероятно, так же, как одновалентная медь в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  с низким содержанием кислорода, двухкоординирован.

В ходе восстановительного отжига вода удаляется и 123 переходит из гидрид-оксигидроксидной формы в оксидную форму. В процессе окисления при  $t = 400^\circ$  происходит насыщение керамики кислородом и его упорядочение. Если отжиг при  $t = 930^\circ\text{C}$  непродолжительный, то образовавшиеся структурные дефекты частично сохраняются, но в структуре соединения вода отсутствует, вследствие чего антиферромагнитные флуктуации исчезают. Оставшиеся структурные дефекты дополняют изначально имеющиеся в исходном материале центры пиннинга магнитных вихрей, улучшая токонесущую способность в высоких магнитных полях вследствие синергического эффекта [31].

Выводы.

1. Методом КР-спектроскопии подтверждено внедрение  $\text{OH}^-$ -ионов в структуру 123 и определено направление O—H связи параллельно оси  $c$  кристалла. В ходе обработки при  $t = 200^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере входящая в структуру  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  вода приводит к его переходу в гидрид-оксидгидроксид  $\text{H}_{2x-z}\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{y+x-z}(\text{OH})_z$ . При интеркаляции воды происходит частичная диссоциация  $\text{OH}^-$ -групп на протон и  $\text{O}^{2-}$ , что приводит к увеличению длины антиферромагнитных флуктуаций в  $\text{CuO}_2$ -плоскостях и появлению спектра двухмагнетонного рассеяния при сохранении сверхпроводящих свойств материала в целом.

2. После непродолжительного восстановительного отжига и последующего окисления происходит удаление воды из структуры соединения, что приводит к исчезновению двухмагнетонного спектра КР. При этом в структуре 123, частично сохраняются структурные дефекты, что проявляется в некоторых особенностях на КР спектрах. Для этого состояния характерно существенное улучшение электрофизических свойств материалов типа 123, особенно в полях, приложенных перпендикулярно оси  $c$ .

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН Королеву А.В., Сазоновой В.А. и Чунтоновой М.В. за проведение магнитометрических и рентгенографических измерений исследованных образцов.

## Список литературы

- [1] Z. Rupeng, M.J. Goringe, S. Myhra, P.S. Turner. *Philosophical Mag.* A **66**, 491 (1992).
- [2] J.G. Tompson, B.G. Hyde, R.L. Withers, J.S. Anderson, J.D. Fitz Gerald, J. Bitmead, M.S. Paterson, A.M. Stewart. *Mat. Res. Bull.* **22**, 1715 (1987).
- [3] W. Gunter, R. Scholhorn. *Phys. C.* **271**, 241 (1996).
- [4] A.V. Dooglav, A.V. Egorov, I.R. Mukhamedshin, A.V. Savincov, H. Alloul, J. Bobroff, W.A. MacFarlane, P. Mendels, G. Collin, N. Blanchard, P.G. Picard, J.C. King, J. Lord. *Phys. Rev. B* **70**, 054506-1 (2004).
- [5] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. *ФММ* **112**, 134 (2011).
- [6] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. *ФТТ* **55**, 855 (2013).
- [7] И.Б. Бобылев, С.В. Сударева, Н.А. Зюзева, Т.П. Криницина, А.В. Королев, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов. *ФММ* **98**, 59 (2004).
- [8] Ю.М. Байков, В.М. Егоров, И.Н. Зимкин, Ю.П. Степанов. *ЖНХ* **47**, 1620 (1997).
- [9] W. Gunther, R. Schollhorn, M. Eppe, H. Siegle, Ch. Thomsen, B. Kabius, U. Poppe, J. Schubert, W. Zander. *Philos. Mag.* A **79**, 449 (1999).
- [10] S.V. Sudareva, E.I. Kuznetsova, T.P. Krinitsina, I.B. Bobylev, E.P. Romanov. *Physica C* **331**, 263 (2000).
- [11] I.B. Bobylev, N.A. Zyuzeva, S.V. Sudareva, T.P. Krinitsina, L.N. Kuz'minykh, Yu.V. Blinova, E.P. Romanov. *Phys. Met. Metallography* **102**, 517 (2006).
- [12] Е.И. Кузнецова, Т.П. Криницина, С.В. Сударева, И.Б. Бобылев, Е.П. Романов. *ФММ* **81**, 113 (1996).
- [13] И.Б. Бобылев, Е.Г. Герасимов, Н.А. Зюзева. *ЖЭТФ* **142**, 535 (2012).
- [14] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. *ФТТ* **54**, 1256 (2012).
- [15] И.Б. Бобылев, Е.Г. Герасимов, Н.А. Зюзева. *ФТТ* **54**, 1633 (2012).
- [16] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, Е.П. Романов. *ФТТ* **52**, 1253 (2010).
- [17] S.R. Foltyn, L. Civale, J.L. Mac Manus-Driscoll, Q.X. Jia, B. Maiorov, H. Wang, M. Maley. *Nature Mater.* **6**, 631 (2007).
- [18] П.Е. Казин, Ю.Д. Третьяков. *Успехи химии* **72**, 960 (2003).
- [19] R. Feile. *Physica C* **159**, 1 (1989).
- [20] Yu.S. Ponomov, G.A. Bolotin, N.M. Chebotaev. *Phys. Lett. A* **146**, 551 (1990).
- [21] И.Б. Бобылев, Е.И. Кузнецова, Н.А. Зюзева, Т.П. Криницина, С.В. Сударева, Е.П. Романов. *ФММ* **110**, 396 (2010).

- [22] V.G. Hadjiev, C. Thomson, A. Erb, G. Muller-Vogt, M.R. Koblishka, M. Cardona. *Solid State Commun.* **80**, 643 (1991).
- [23] G. Burns, F.H. Dacol, C. Fild, F. Holtzberg. *Physica C* **181**, 37 (1991).
- [24] A. Erle, G. Gunterherodt. *Physica C* **171**, 216 (1990).
- [25] V.G. Hadjiev, M.V. Abrashev, M.N. Iliev, L.N. Bozukov. *Physica C* **171**, 257 (1990).
- [26] Ю.М. Байков. *ФТТ* **42**, 995 (2000).
- [27] M. Yasushi, H. Shigeharu. *Sumitomo Met.* **42**, 15 (1990).
- [28] Л.В. Гаспаров, В.Д. Кулаковский, А.А. Максимов, О.В. Миочко, Н.И. Тартаковский, В.Б. Тимофеев. *Письма в ЖЭТФ* **48**, 162 (1988).
- [29] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, Е.П. Романов. *ФММ* **106**, 294 (2008).
- [30] S. Sugai, H. Suzuki, Y. Takayanagi, T. Hosokawa, N. Hayamizu. *Phys. Rev. B*, **68**, 184 504 (2003).
- [31] B. Maierov, S.A. Baily, H. Zhou, O. Ugurlu, J.A. Kennison, P.C. Dowden, T.G. Holesinger, S.R. Foltyn, L. Civale. *Nature Mater* **8**, 398 (2009).